



HAL
open science

Modélisation brownienne des solutions

Marie Jardat

► **To cite this version:**

Marie Jardat. Modélisation brownienne des solutions. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2005. tel-00169796

HAL Id: tel-00169796

<https://theses.hal.science/tel-00169796>

Submitted on 5 Sep 2007

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.

DOSSIER SCIENTIFIQUE EN VUE DE L'OBTENTION DE
L'HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES

Modélisation brownienne des solutions

présenté par

MARIE JARDAT

MAÎTRE DE CONFÉRENCES DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

SECTION 31

Soutenu le 7 décembre 2005, devant le jury constitué de

Giovanni CICCOTTI	Professeur à l'Université de Rome I	rapporteur
Alain FUCHS	Professeur à l'Université de Paris-Sud	rapporteur
Jean-Pierre HANSEN	Professeur à l'Université de Cambridge	rapporteur
Didier DEVILLIERS	Professeur à l'Université de Paris VI	
Pascal FRIES	Ingénieur au CEA-Grenoble	
François HENN	Professeur à l'Université de Montpellier II	
Pierre TURQ	Professeur à l'Université de Paris VI	

Table des matières

Travaux et Objectifs	7
1 Introduction générale	7
2 Méthodologie de la simulation par dynamique brownienne	11
2.1 Développement de l'algorithme et validation	11
2.2 Coefficient de diffusion mutuelle des électrolytes	17
2.3 Traitement des interactions hydrodynamiques	20
2.4 Conclusion	22
3 Simulation des électrolytes dissymétriques	43
3.1 Solutions de cryptate de potassium	43
3.2 Solutions de tungstosilicate de sodium	45
3.3 Électrolytes très dissymétriques : Électrolytes modèles 1-10, 2-20 et 1-20	47
3.4 Électrolytes très dissymétriques : Cas particulier des solutions micellaires de DTAB	51
3.5 Conclusion	53
4 Électrolytes aux interfaces	73
4.1 Dynamique de la double couche électrochimique	73
4.2 Étude de l'interface feuillet d'argile/contre-ions : distribution des contre-ions entre deux plans infinis d'argile	80
4.3 Dynamique des ions dans une matrice d'ions immobiles	82
5 Modélisation de suspensions de maghémite	95
5.1 Modélisation brownienne du système	96
5.2 Structure de la suspension en présence d'un champ magnétique extérieur	99
5.3 Simulation des relaxations de la biréfringence magnéto-optique et de l'aimantation	100
6 Projets	123
6.1 Phénomènes dynamiques dans les milieux confinés chargés	124
6.2 Étude de suspensions colloïdales complexes	126
6.3 Simulation des réactions d'agrégation	127
6.4 Calcul de la viscosité des solutions d'électrolytes	129
Résumé	131
Curriculum vitae	135
Formation	137

Liste des publications	138
Liste des communications	140
Activités d'enseignement	143
Collaborations internationales	144
Encadrement - Tâches administratives	144

Travaux et Objectifs

1 Introduction générale

Les travaux de recherche que j'ai menés jusqu'à présent concernent les propriétés structurales et surtout dynamiques de solutions de particules, chargées ou non. Ils visent essentiellement à la modélisation de ces systèmes, en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes « microscopiques »¹ qui pilotent les propriétés macroscopiques mesurables. La méthode d'investigation choisie est une méthode de simulation numérique, appelée dynamique brownienne. Comme nous allons le montrer dans la suite de ce mémoire, le champ d'application de la modélisation brownienne est très vaste et couvre le domaine des solutions d'électrolytes simples comme celui des suspensions de nanoparticules.

Le principe d'une simulation numérique est d'intégrer, par une méthode itérative, les équations du mouvement des particules constitutives d'un système donné. On déduit des trajectoires ainsi construites non seulement des informations moyennées sur l'ensemble du système, correspondant aux grandeurs accessibles à l'expérimentateur, mais aussi des informations locales, au niveau des particules. Dans tous les cas, la définition du modèle, essentiellement en termes de potentiels d'interactions entre particules, est l'étape fondamentale. Pour un modèle donné, la simulation numérique fournit en effet des résultats a priori « exacts », dans la mesure où la résolution numérique est réalisée sans approximations supplémentaires. Plusieurs degrés de précision sont cependant possibles selon que l'on choisit de décrire le système au niveau électronique, atomique ou mésoscopique. Bien entendu, le niveau de description choisi conditionne l'échelle de temps sur laquelle on pourra suivre le comportement du système (cf. figure 1). Il est par exemple exclu, au moins pour le moment, à cause des limitations de puissance de calcul, d'utiliser la dynamique moléculaire *ab initio*² pour interpréter des expériences de diffusion de lumière sur des suspensions colloïdales nanométriques, puisque dans ce cas l'échelle de temps mise en jeu peut être de l'ordre de la microseconde. On peut même penser que, dans ce dernier cas, une description très détaillée des phénomènes prenant place au niveau électronique n'apporterait pas d'information très pertinente sur le comportement à l'échelle de la microseconde. Par ailleurs, il serait illusoire de chercher à comprendre des mécanismes réactionnels mettant en jeu des phénomènes fins de solvation avec une méthode telle que la dynamique brownienne. Cette dernière traite en effet le solvant comme un milieu continu, dont l'action de thermalisation se traduit par un mouvement brownien des solutés.

On peut voir dans l'utilisation de la simulation numérique une occasion de déterminer quels sont les phénomènes à l'origine d'un comportement expérimental donné. Autrement dit, quels sont les ingrédients minimaux de la modélisation qui suffisent à rendre compte des comportements observés ? Dans le cas de la simulation par dynamique brownienne, puisque nous prenons le parti de simplifier les systèmes étudiés en « négligeant » la nature atomique du solvant, nous devons aussi nous poser

¹Par le terme microscopique, j'entends ici « au niveau des particules de solutés », car dans toutes nos études, le solvant est traité comme un continuum.

²Dans ce cas, les forces sur les atomes sont obtenues par un calcul de structure électronique.

la question suivante : jusqu'où peut-on pousser l'outil de simulation, c'est à dire quelle est la limite, en terme de nature du système ou des grandeurs calculées, au delà de laquelle les résultats du calcul ne sont plus pertinents ? Nous nous efforcerons de répondre à ces questions en présentant ici les résultats que nous avons obtenus ces dernières années sur de nombreux systèmes, correspondant à des situations physiques très variées.

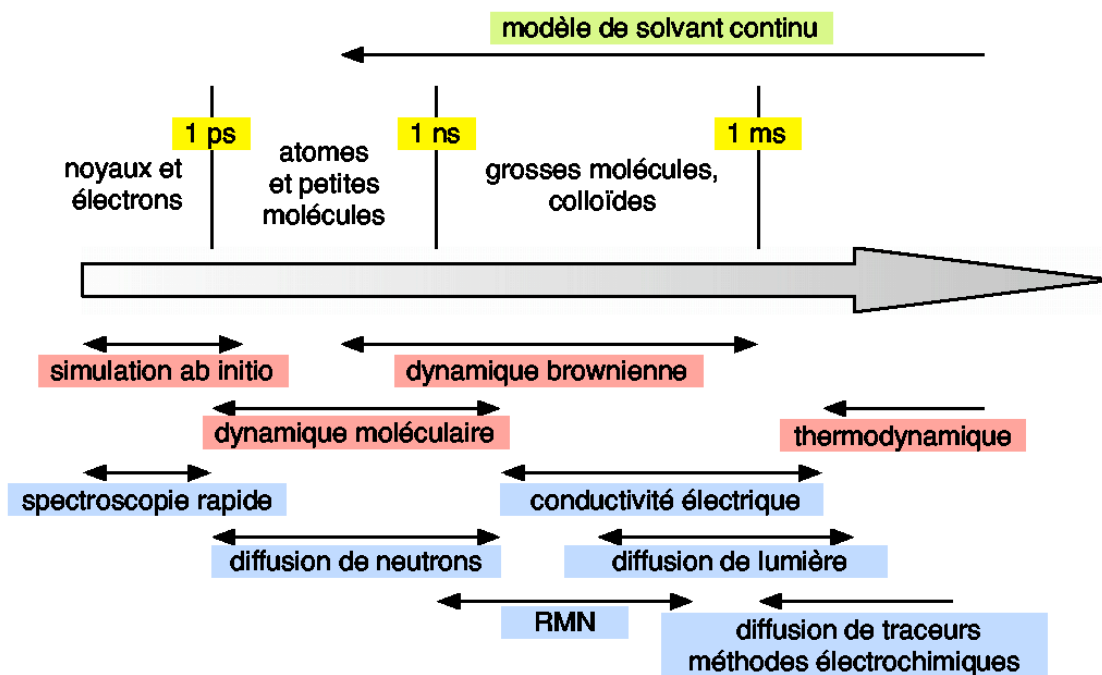


FIG. 1 – Représentation schématique des diverses échelles de temps caractéristiques dans les solutions, et des méthodes d'investigation possibles pour chaque domaine.

Traditionnellement, la dynamique brownienne est utilisée pour simuler le comportement de systèmes dans lesquels existe une distinction naturelle entre les échelles de taille et de temps relatives au solvant et au soluté : c'est le cas des suspensions colloïdales, des solutions de polyélectrolytes ou de polymères. Si la simulation par dynamique moléculaire, qui décrit le système au niveau atomique, est souvent utilisée pour traiter le cas des solutions, elle se limite en général aux solutions infiniment diluées ou très concentrées d'ions ou de petites molécules. Quant au modèle de solvant continu, il est traditionnel dans les théories de l'équilibre et du transport des solutions d'électrolytes. En effet, en ce qui concerne la description générale des propriétés dynamiques des solutés, deux limites sont bien décrites par les méthodes théoriques :

- celle des solutions d'électrolytes *simples*, c'est à dire symétriques et relativement peu concentrés (jusqu'à 1 à 2 mol/L pour les modèles les plus poussés) : depuis les travaux fondateurs de Debye et Hückel, Onsager et Falkenhagen, des interprétations et des prédictions de l'évolution avec la force ionique du coefficient osmotique, de la conductivité électrique ou des coefficients de diffusion ont été développés.
- celle des suspensions de nanoparticules neutres, pouvant être modélisées comme des sphères dures ou celle des suspensions stabilisées par des charges avec une forte concentration en sel

ajouté : des calculs dans ces deux cas conduisent par exemple à des développements des coefficients de diffusion en fonction de la fraction volumique qui rendent bien compte des comportements observés expérimentalement.

Dans ces deux cas limites, la simulation numérique peut être vue comme une méthode complémentaire aux méthodes théoriques de l'équilibre et du transport : elle peut aider à valider ou invalider des hypothèses de calculs. Pour les systèmes intermédiaires, c'est à dire les électrolytes dissymétriques en charge ou très concentrés, ou pour les suspensions de nanoparticules à force ionique modérée, les traitements théoriques des propriétés dynamiques se révèlent moins fiables. C'est sur ces systèmes que nous avons principalement concentré nos études.

L'ensemble des travaux dont je rapporte ici les résultats montre en effet que la simulation de dynamique brownienne est une méthode performante pour l'étude de nombreux systèmes : solutions d'électrolytes simples, dissymétriques, de petits colloïdes chargés mais aussi de particules nanométriques magnétiques, dans une assez large gamme de concentration. La qualité des résultats obtenus dans bien des cas a permis d'accorder à la méthode un caractère prédictif, qui a été exploité à plusieurs reprises.

Dans ce mémoire, la présentation des travaux n'est pas donnée dans l'ordre chronologique exact, les résultats étant regroupés selon les quatre thèmes qui suivent.

- Le premier regroupe les travaux que l'on peut qualifier de « méthodologiques », dans la mesure où ils concernent essentiellement la mise au point et la validation de la méthode de simulation numérique.

Le comportement de solutions de sels simples a été simulé et confronté aux expériences ainsi qu'aux résultats obtenus par les calculs théoriques avec les mêmes modèles. Nous montrons comment calculer par simulation les coefficients d'autodiffusion, la conductivité électrique et le coefficient de diffusion mutuelle.

- Le second concerne la simulation d'électrolytes dissymétriques en charge et en taille.

Pour les électrolytes peu dissymétriques tels que les sels de cryptate ou le tungstosilicate de sodium, nous avons confirmé la validité de la méthode de simulation. Nous avons ensuite étudié non seulement les propriétés structurales et dynamiques d'électrolytes modèles 1-10, 1-20 et 2-20, mais aussi celles de solutions micellaires réelles, pour lesquelles des déterminations expérimentales précises des coefficients de transport sont disponibles. L'intérêt de la modélisation brownienne que nous avons menée pour ces systèmes très dissymétriques en taille et en charge est qu'elle prend en compte explicitement la présence des petits ions aux côtés des macroions. Nous montrons notamment que les interactions indirectes transmises par le solvant, appelées interactions hydrodynamiques, ont une grande influence sur la diffusion des macroions.

- Le troisième thème est celui des électrolytes aux interfaces.

Nous avons développé notamment une modélisation et une méthode de simulation originales pour évaluer le temps de relaxation de la double couche électrochimique après un transfert d'électron. Ce travail est un exemple pour lequel la simulation est utilisée comme un outil prédictif, permettant d'évaluer des grandeurs difficilement accessibles à l'expérimentateur.

- Le dernier thème de recherche concerne les ferrofluides, qui sont des suspensions stables de particules de maghémite.

Le programme de simulation de dynamique brownienne a été adapté pour tenir compte des propriétés dipolaires des particules et une modélisation a été développée parallèlement à des travaux expérimentaux. Ce modèle permet notamment de rendre compte de l'anisotropie structurale observée expérimentalement en présence d'un champ magnétique extérieur.

Un certain nombre de ces travaux a été réalisé en collaboration avec d'autres chercheurs, qui ont notamment apporté leur expertise dans les théories de l'équilibre et du transport ou dans les déterminations expérimentales des propriétés dynamiques, ou encore avec des étudiants en thèse. Les noms des collaborateurs sont précisés en tête de chaque chapitre.

Enfin, ce mémoire contient des projets de recherche, continuation des travaux en cours et développement de nouveaux axes de recherche.

Pour clore ce préambule, je tiens à préciser que les codes des programmes de simulation ont tous été écrits au laboratoire, par moi-même ou en collaboration avec les étudiants en thèse que j'ai encadrés. Le temps consacré à cette activité de programmation est non négligeable, au même titre que celui passé à traiter les résultats des calculs. Ces phases d'écriture, de validation et d'optimisation des codes sont dans le domaine de la simulation numérique le pendant des phases de mise au point et de validation d'un protocole expérimental.

2 Méthodologie de la simulation par dynamique brownienne

2.1 Développement de l'algorithme et validation

Essentiellement, travail de thèse réalisé sous la direction de Pierre Turq, en collaboration avec Gerald Kneller, professeur à l'université d'Orléans

- publications [11,13,15,17,20]
- la publication 17 est donnée à la suite de ce chapitre

Les propriétés dynamiques des ions dans l'eau ont fait l'objet de nombreuses études théoriques depuis le début du XX^{ième} siècle. De nombreuses déterminations expérimentales précises de la conductivité électrique et des coefficients de diffusion existent en effet, mais, paradoxalement, l'interprétation quantitative de leur évolution avec la concentration en sel n'est pas évidente, en particulier dès que l'électrolyte est un peu concentré (à partir de 1 mol/L), ou bien dissymétrique en charge. Les théories du transport dans les solutions ioniques reposent toutes sur le modèle de solvant continu. Elles supposent en général que deux phénomènes conditionnent les mouvements des ions :

- le phénomène dit de *relaxation électrostatique*, qui décrit le retour à l'équilibre de l'atmosphère ionique après perturbation, la perturbation étant typiquement engendrée par le déplacement de l'ion central,
- le phénomène dit d'*effet électrophorétique*, qui traduit l'existence d'interactions indirectes entre les solutés, transmises par le solvant continu, aussi appelées *interactions hydrodynamiques*.

Dans les cas des électrolytes simples, les premières théories d'Onsager³ ne permettent de décrire l'évolution des coefficients de transport que jusqu'à des concentrations relativement faibles, de l'ordre de 0,1 mol/L dans le meilleur des cas. Des modèles analytiques plus élaborés^{4,5,6,7} rendent compte d'une manière cohérente de l'évolution du coefficient osmotique, du coefficient de diffusion mutuelle et de la conductivité électrique jusqu'à environ 1 mol/L. Cependant, ces théories analytiques souffrent de quelques limitations, qui justifient la volonté de développement d'une simulation numérique mimant les solutions d'électrolyte au même niveau de description. D'abord, ces calculs reposent sur des approximations, dont la nature diffère selon le coefficient de transport considéré. De plus, les expressions obtenues sont limitées au cas de deux espèces chargées pour ce qui est de la diffusion, et de trois espèces chargées pour la conductivité électrique.

La mise au point d'une méthode de simulation numérique permettant de calculer les coefficients de transport des électrolytes simples dans le cadre d'un modèle proche de ceux utilisés par les méthodes analytiques doit intégrer les contraintes suivantes :

³Onsager *et coll.*, Ann. W. Y. Acad. Sci., **46**, 2689 (1945)

⁴Barthel *et coll.*, « Physical Chemistry of Electrolyte Solutions », Springer (1998)

⁵Bernard *et coll.*, J. Phys. Chem. **96**, 398 (1992)

⁶Bernard *et coll.*, J. Phys. Chem. **96**, 3833 (1992)

⁷Dufrêche *et coll.*, J. Phys. Chem. B **109**, 9873 (2005)

- la simulation doit reposer sur le modèle de solvant continu et rendre compte du mouvement brownien avec interactions des solutés,
- la durée des simulations doit excéder le temps caractéristique de la relaxation électrostatique (appelé temps de Debye, de l'ordre de quelques dixièmes de nanoseconde pour KCl dans l'eau à 0,5 mol/L) puisque les temps caractéristiques des expériences sont eux-mêmes bien plus longs.

En 1977, Turq *et coll.*⁸ avaient proposé une méthode de simulation fondée sur le modèle de solvant continu pour décrire le comportement des solutions d'électrolytes. Ce type de simulation a été utilisé à plusieurs reprises pour étudier le comportement de solutions d'électrolytes⁹. Cependant, cette méthode, qui intègre de manière itérative les équations de Langevin portant sur les vitesses des particules, ne permet pas facilement de rendre compte des interactions hydrodynamiques, et c'est pourquoi nous avons développé une méthode un peu différente. La méthode de simulation choisie décrit la dynamique des solutés dans le régime « frictionnel », c'est à dire pour des durées plus longues que le temps de relaxation de leur vitesse, dans l'espace des positions seulement, ceci puisque nous désirons étudier l'évolution du système sur des durées assez longues. L'ensemble statistique dans lequel est décrit le système est l'ensemble canonique (N, V, T) . L'algorithme d'une telle simulation a été introduit par Ermak¹⁰ il y a une trentaine d'année déjà, mais n'a été que très peu utilisé depuis pour étudier les comportements des solutions d'électrolytes (à notre connaissance, seules quelques références¹¹ traitaient de ce sujet avant nos propres travaux). L'algorithme d'Ermak fournit une équation stochastique du mouvement¹² pour les N particules browniennes en interaction d'un système, les déplacements aléatoires des particules étant corrélés aux déplacements « systématiques » liés aux interactions :

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \frac{1}{k_B T} \mathbf{D}(t) \cdot \mathbf{F}(t) + \mathbf{R}_{rand}(t),$$

avec

$$\langle \mathbf{R}_{rand}(t) \rangle = 0 \quad \text{et} \quad \langle \mathbf{R}_{rand}(t) \mathbf{R}_{rand}(t) \rangle = 2\mathbf{D}(t)\Delta t.$$

Ici, les moyennes portent sur l'ensemble des particules ; \mathbf{R}_{rand} est le déplacement aléatoire. Deux types d'interactions entre les particules apparaissent :

- les interactions directes, telles que les interactions électrostatiques. Elles sont contenues dans la force \mathbf{F} ,
- les interactions hydrodynamiques, interactions indirectes transmises par le solvant, qui couplent les déplacements des N particules entre eux. Elles sont contenues dans la matrice de diffusion \mathbf{D} qui dépend des vecteurs positions des particules. Notons que la matrice \mathbf{D} est diagonale quand les interactions hydrodynamiques sont négligées, la diagonale contenant alors les coefficients d'autodiffusion des ions à dilution infinie.

⁸Turq *et coll.* J. Chem. Phys. **66**, 3039 (1977)

⁹voir par exemple Trullas *et coll.* J. Chem. Phys. **93**, 5177 (1989), Kunz *et coll.* J. Chem. Phys. **92**, 2367 (1990), et M. Canales et G. Sesé, J. Chem. Phys. **109**, 6004 (1998)

¹⁰Ermak, J. Chem. Phys. **62**, 4189 (1975)

¹¹Wood et Friedman, Zeit. Phys. Chem. N. F. **155**, 121 (1987)

¹²En toute rigueur, cette équation du mouvement contient aussi un terme proportionnel à la divergence de la matrice de diffusion \mathbf{D} , qui est nul dans toutes nos modélisations, et que nous omettons ici pour alléger l'écriture.

Notre contribution, par rapport aux travaux antérieurs, a été d'adapter l'algorithme à la simulation de particules chargées sur des échelles de temps relativement longues. En effet, nous nous sommes aperçus que pour les systèmes coulombiens, il était nécessaire d'utiliser des pas d'intégration extrêmement courts : si deux particules de même charge se trouvent, à cause des déplacements aléatoires (qui sont proportionnels à la racine du pas d'intégration Δt), très proches l'une de l'autre à instant donné, l'interaction très répulsive qui s'exerce alors entre elles conduit à des déplacements irréalistes des particules. Un seul artefact de ce type suffit pour rendre l'ensemble de la trajectoire non physique. Pour simuler le comportement des systèmes sur des longues durées, il faut donc a priori utiliser un très petit pas de temps et faire un très grand nombre d'itérations. Nous choisissons plutôt d'utiliser des incréments de temps un peu plus longs en évaluant la probabilité¹³ des déplacements pour éviter ceux qui sont non physiques. Notre simulation brownienne est alors proche d'une simulation du type Monte Carlo biaisé à cela près qu'elle fournit les propriétés dynamiques du système. Nous avons en effet vérifié que plusieurs simulations du même système, réalisées avec des pas d'intégration différents, conduisaient aux mêmes propriétés dynamiques (typiquement, aux mêmes coefficients de diffusion évalués à partir des écarts quadratiques moyens). Bien entendu, l'incrément de temps n'est grand que dans une certaine mesure, puisque que comme dans toute simulation, les forces sont supposées constantes pendant le pas Δt . Nous pouvons noter dès à présent que pour les systèmes non coulombiens, cette variante de l'algorithme d'Ermak n'est pas nécessaire et n'a pas été utilisée par exemple pour les simulations de suspensions de particules magnétiques.

Notre contribution a aussi consisté à calculer la conductivité électrique des solutions ioniques, ce qui n'avait jamais été fait jusqu'alors par des simulations fondées sur le modèle de solvant continu. Nous avons pour cela appliqué la théorie de la réponse linéaire au niveau de description Smoluchowski¹⁴. La conductivité électrique s'exprime alors comme suit :

$$\sigma = \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{trace}\{\mathbf{D}_{ij}\} \right\rangle \quad (1)$$

$$- \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \int_0^\infty dt \left\langle \left(\sum_{i=1}^N q_i \sum_{j=1}^N \beta \mathbf{D}_{ij}(0) \cdot \mathbf{F}_j(0) \right) \cdot \left(\sum_{k=1}^N q_k \sum_{j=1}^N \beta \mathbf{D}_{kj}(t) \cdot \mathbf{F}_j(t) \right) \right\rangle, \quad (2)$$

où q_i est la charge électrique de la particule i et $\beta = \frac{1}{k_B T}$. De même, une formule alternative à celle d'Einstein pour l'autodiffusion, qui exprime les coefficients d'autodiffusion comme la limite aux temps longs des écarts quadratiques moyens divisés par le temps, est obtenue en appliquant la théorie de la réponse linéaire. Le coefficient d'autodiffusion de l'espèce α peut alors être calculé par :

$$D_\alpha^s = \frac{1}{3} \langle \text{trace}\{\mathbf{D}_{ii}\} \rangle_{i \in \alpha} - \frac{\beta^2}{3} \int_0^\infty dt \left\langle \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}(0) \cdot \mathbf{F}_j(0) \right) \cdot \left(\sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}(t) \cdot \mathbf{F}_j(t) \right) \right\rangle_{i \in \alpha}. \quad (3)$$

Avant de résumer les résultats obtenus, il faut dire quelques mots de la modélisation du système. Pour les simulations browniennes, il faut non seulement définir un potentiel d'interaction mais aussi un modèle pour le calcul des interactions hydrodynamiques. En particulier, les coefficients d'autodiffusion des ions à dilution infinie sont des grandeurs d'entrée de la simulation. Pour les ions simples,

¹³Rosky *et coll.*, J. Chem. Phys. **69**, 4628 (1978)

¹⁴Felderhof *et coll.*, J. Chem. Phys. **119**, 591 (1983)

ils sont disponibles dans la littérature. Le calcul des termes non diagonaux de la matrice de diffusion est plus délicat, les interactions hydrodynamiques étant des interactions à N corps et à longue portée. Pour les systèmes relativement peu concentrés, l'approximation à deux corps fournie par le tenseur de Rotne-Prager¹⁵ est raisonnable. De plus, nous ne tenons pas compte de la longue portée des interactions hydrodynamiques, et ne calculons les termes de la matrice de diffusion que pour les couples de particules situés dans la boîte de simulation. Cette approximation a été testée en vérifiant que des simulations du même système avec des nombres de particules différents conduisaient aux mêmes propriétés dynamiques. Nous discutons ces approximations plus en détail dans le paragraphe 2.3. En ce qui concerne le potentiel d'interaction, il contient en général un terme de répulsion à courte portée, en $\frac{1}{r^9}$ ou $\frac{1}{r^{12}}$ en plus des interactions électrostatiques. Les paramètres de la partie répulsive du potentiel sont choisis de telle sorte que le minimum de l'énergie d'interaction entre deux ions de charges opposées apparaisse à une distance égale à la somme des rayons des particules. Ceci permet d'avoir un modèle d'interaction proche du modèle primitif, généralement utilisé par les théories alternatives à la simulation et qui traitent les ions comme des sphères dures chargées.

Notre méthode de simulation de dynamique brownienne a été validée par l'étude de solutions de sels simples dans l'eau, à savoir NaCl, KCl et LiCl ainsi que les mélanges NaCl/KCl dans l'eau [13,15,17,20]. Les rayons des ions sont ceux qui ont été ajustés par les théories analytiques du transport pour rendre compte de la conductivité électrique expérimentale. Les résultats ont été confrontés d'une part, en ce qui concerne les propriétés structurales, à des calculs utilisant les équations intégrales dans l'approximation HNC et d'autre part, en ce qui concerne les coefficients de transport, à des déterminations expérimentales et aux résultats des théories analytiques du transport.

L'ensemble des résultats montre que l'algorithme et la modélisation utilisés sont adaptés à la simulation des électrolytes simples. Les fonctions de distribution radiales sont les mêmes que celles obtenues par les équations intégrales. Les résultats qui concernent les propriétés dynamiques sont intéressants à plusieurs titres. D'une part la conductivité calculée est en bon accord avec les valeurs expérimentales (cf. figure 2), ce qui valide la méthode de simulation pour l'obtention de grandeurs dynamiques ainsi que la modélisation des interactions hydrodynamiques. Nous confirmons que la prise en compte des interactions hydrodynamiques dans la modélisation brownienne est indispensable pour le calcul de cette grandeur. D'autre part, nous observons que les coefficients d'autodiffusion calculés diffèrent selon que les interactions hydrodynamiques sont prises en compte ou non, l'effet sur la diffusion étant une augmentation faible, d'environ 5 %, mais systématique (cf. figure 3). Une fois encore, les calculs avec interactions hydrodynamiques sont en meilleur accord avec les valeurs expérimentales¹⁶.

Ces derniers résultats, assez inattendus, peuvent être considérés comme les plus remarquables. Ils justifient à eux seuls le recours à la simulation brownienne et c'est à partir de ces résultats que nous avons perçu tout l'intérêt de ces simulations pour l'étude des solutions de particules chargées. En effet, les théories analytiques du transport dans les électrolytes supposent en général que l'effet électrophorétique, très important quand il s'agit de la conductivité électrique, est négligeable pour l'autodiffusion. Cette assertion est due aux premiers travaux d'Onsager, qui ne décrivait à l'époque

¹⁵Rotne et Prager, J. Chem. Phys. **50**, 4831 (1969)

¹⁶Notons cependant que les déterminations expérimentales des coefficients d'autodiffusion sont beaucoup moins précises que celle de la conductivité.

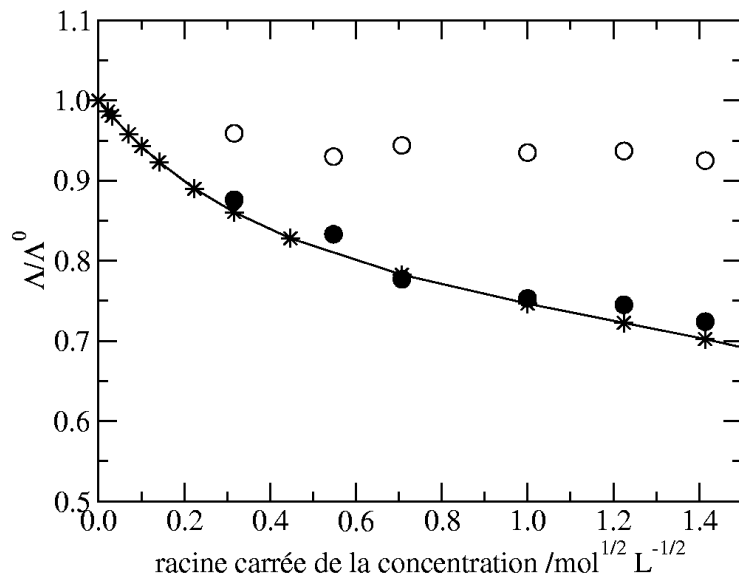


FIG. 2 – Conductivité électrique molaire rapportée à la conductivité molaire limite de solutions aqueuses de KCl dans l’eau, à 298 K, en fonction de la racine carrée de la concentration en sel. Les étoiles sont les données expérimentales, les cercles évidés les résultats de dynamique brownienne sans interactions hydrodynamiques et les cercles noirs ceux des simulations avec interactions hydrodynamiques.

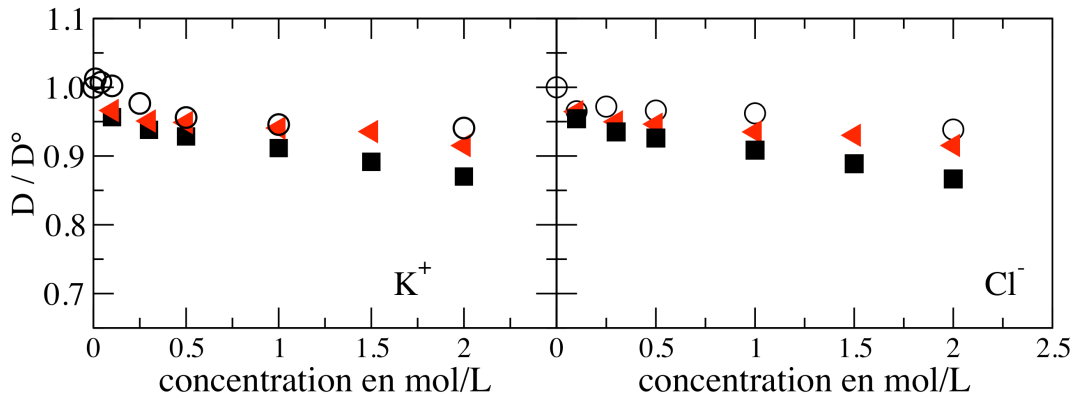


FIG. 3 – Coefficients d’autodiffusion rapportés à la valeur à dilution infinie des ions chlorure et potassium dans des solutions aqueuses de KCl dans l’eau, à 298 K, en fonction de la concentration en sel. Les cercles évidés sont les données expérimentales, les carrés noirs les résultats de dynamique brownienne sans interactions hydrodynamiques et les triangles rouges ceux des simulations avec interactions hydrodynamiques.

que des solutions diluées. Nos simulations montrent qu'à partir de 1 mol/L, l'influence des effets électrophorétiques ne devrait plus être négligée, même si elle reste relativement faible pour les sels simples.

Pour aller un peu plus loin dans la comparaison avec les théories du transport, nous pouvons essayer d'écrire, comme cela est habituellement fait dans les travaux théoriques, les coefficients de transport en termes de perturbations par rapport au cas idéal (c'est à dire le cas de la dilution infinie). En effet, les équations 1 et 3 qui ont été utilisées dans les simulations peuvent être mises sous la forme [11] :

$$\sigma = \sigma^0 + \delta\sigma^{\text{relax}} + \delta\sigma^{\text{hydro}} + \delta\sigma^{\text{relax/hydro}}, \quad (4)$$

avec

- $\sigma^0 = \frac{\beta}{V} \sum_{i=1}^N q_i^2 D_i^0$, la conductivité idéale,
- $\sigma^{\text{hydro}} = \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \langle \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i} q_i q_j \text{trace}\{\mathbf{D}_{ij}\} \rangle$, un terme qui ne dépend que des interactions hydrodynamiques,
- $\sigma^{\text{relax}} = -\frac{1}{3} \frac{\beta^3}{V} \int_0^\infty dt \langle \sum_{i=1}^N q_i D_i^0 \mathbf{F}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j D_j^0 \mathbf{F}_j(t) \rangle$, un terme qui ne dépend que des interactions directes entre les ions, et peut donc être interprété comme rendant compte essentiellement d'un effet de relaxation électrostatique¹⁷,
- un terme $\sigma^{\text{relax/hydro}}$, qui met en jeu à la fois les forces et la matrice de diffusion et rend donc compte d'un couplage entre les effets électrostatiques et hydrodynamiques.

Il est intéressant de remarquer que les théories analytiques de la conductivité contiennent tous ces termes « perturbateurs » par rapport au cas idéal¹⁸, les termes rendant compte de l'influence de la relaxation sur l'hydrodynamique et de celle de l'hydrodynamique sur la relaxation étant cependant délicats à calculer.

En ce qui concerne l'autodiffusion, nous avons :

$$D = D^0 + \delta D^{\text{relax}} + \delta D^{\text{relax/hydro}}, \quad (5)$$

avec $\delta D^{\text{relax}} = -\frac{\beta^2 (D_i^0)^2}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_i(t) \rangle$, le terme de relaxation électrostatique et $\delta D^{\text{relax/hydro}}$ un terme qui dépend des forces et de la matrice de diffusion, et peut donc être considéré comme issu d'un effet couplé entre les interactions hydrodynamiques et la relaxation électrostatique. Les théories analytiques diffèrent de la simulation puisqu'elles n'évaluent pas pour le moment le terme de couplage $\delta D^{\text{relax/hydro}}$.

L'intérêt de la simulation numérique par rapport aux théories du transport est donc double : les coefficients de transport sont calculés sans approximation supplémentaire au modèle, qui, de plus, est strictement le même pour toutes les grandeurs dynamique, tandis que les théories calculent chaque coefficient de transport avec un degré d'approximation propre.

¹⁷En fait, on ne peut pas dire qu'il s'agit d'un effet de relaxation électrostatique *pure*, dans mesure où les forces sont calculées pour des configurations générées par les équations du mouvement tenant compte des interactions hydrodynamiques.

¹⁸pour un article général sur les théories du transport dans les électrolytes, voir Dufrêche *et coll.*, J. Phys. Chem. B, (2005)

2.2 Coefficient de diffusion mutuelle des électrolytes

Collaboration avec Thierry Olynyk et Jean-François Dufrêche, alors doctorants (directeur : Pierre Turq)

- publications [10,8]
- la publication 10 est donnée à la suite de ce chapitre

Parmi les propriétés de transport des ions en solution, la diffusion mutuelle tient une place particulière : il s'agit de la diffusion collective d'un électrolyte, observée en présence d'un gradient de concentration. Dans ce cas, bien que les mobilités du cation et de l'anion soient a priori différentes, l'attraction coulombienne forte entre les deux espèces de charges opposées conduit à l'apparition d'un unique coefficient de diffusion, l'ion le plus rapide accélérant le plus lent et réciproquement. Les déterminations expérimentales des coefficients de diffusion mutuelle sont anciennes et nombreuses, mais en général difficiles à mettre en œuvre, d'où l'intérêt de disposer d'outils théoriques prédictifs. Cependant, le calcul du coefficient de diffusion mutuelle n'est pas évident, en grande partie parce que le référentiel des mesures diffère de celui des calculs, la correction de référentiel n'étant pas toujours facile à mener. En effet, le référentiel dans lequel sont effectuées les mesures est celui des volumes¹⁹. Les simulations numériques et les théories du transport travaillent plutôt dans le référentiel du solvant, pour lequel le flux global de solvant est nul.

Puisque nous disposons d'un code de simulation brownienne performant pour l'étude des électrolytes, il était naturel de chercher à le compléter en y insérant le calcul de la diffusion mutuelle. Comme nous allons le voir, le coefficient de diffusion mutuelle peut être exprimé en termes de coefficients d'autodiffusion et de coefficients de diffusion distincts²⁰. De même que dans le cas de l'autodiffusion, la théorie de la réponse linéaire au niveau Smoluchowski peut être appliquée pour obtenir l'expression des coefficients de diffusion distincts, qui est ici écrite explicitement dans le référentiel du solvant.

L'utilisation de la thermodynamique des phénomènes irréversibles permet d'exprimer le coefficient de diffusion mutuelle en fonction des coefficients phénoménologiques d'Onsager, par^{21,22} :

$$D_m = \frac{Q_1 D_2^* + Q_2 D_1^*}{Q_1 + Q_2}, \quad (6)$$

avec

$$Q_\alpha = q_\alpha (q_1 L_{\alpha 1} + q_2 L_{\alpha 2}) \quad (7)$$

et

$$D_\alpha^* = \frac{1}{C_\alpha} \left(L_{\alpha 1} \frac{\partial P}{\partial C_1} + L_{\alpha 2} \frac{\partial P}{\partial C_2} \right). \quad (8)$$

On a noté C_α la concentration volumique et P la pression osmotique de la solution. Cette expression du coefficient de diffusion mutuelle met en jeu deux types de contributions :

- une contribution d'équilibre, proportionnelle à $\frac{\partial P}{\partial C_\alpha}$, qui est en fait un terme de coefficient d'activité, et pourra être calculé en utilisant l'équation de la compressibilité²³,

¹⁹Kirkwood *et coll.*, J. Chem. Phys. **33**, 1505 (1960)

²⁰Raineri et Friedman, J. Chem. Phys. **91**, 5633 (1989)

²¹Berne et Pecora, *Dynamic light scattering*, Dover, 2000

²²Dufrêche *et coll.*, J. Chem. Phys. **116**, 2085 (2001)

²³Hansen et McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic, New York, 1986

- une contribution hors équilibre, qui s'exprime par le biais des coefficients phénoménologiques $L_{\alpha\beta}$ d'Onsager.

Comme nous l'avons dit précédemment, le formalisme des coefficients de diffusion distincts de Raineri et Friedman fournit une expression des coefficients d'Onsager qui permettra d'évaluer les $L_{\alpha\beta}$ à partir des simulations :

$$L_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \frac{C_\alpha}{k_B T} D_\alpha^s + \frac{C_\alpha C_\beta}{k_B T (C_\alpha + C_\beta)} D_{\alpha\beta}^d, \quad (9)$$

où l'on a noté D_α^s le coefficient d'autodiffusion de l'espèce α et $D_{\alpha\beta}^d$ le coefficient de diffusion distinct. Il faut noter qu'un coefficient de diffusion distinct $D_{\alpha\alpha}^d$ existe, lié aux corrélations entre deux particules i et j différentes, mais appartenant à la même espèce α . Il reste donc à évaluer les coefficients de diffusion distincts par simulation, en prenant soin de faire ce calcul explicitement dans le référentiel du solvant.

Dans les simulations de dynamique brownienne, le référentiel utilisé est a priori celui du solvant. Cependant, cette assertion est à prendre avec précaution à cause des approximations liées au calcul des interactions hydrodynamiques. En effet, si le flux de solvant est bien nul *globalement*, il n'est pas forcément strictement nul *dans la boîte centrale* de simulation. Pour pallier cette difficulté, il nous suffit d'évaluer explicitement le flux du solvant dans la boîte de simulation et de corriger les flux de particules par cette valeur. Pour cela, on écrit que la vitesse du solvant à l'intérieur de la boîte de simulation est égale à l'opposé de celle à longue portée. Cette dernière peut être évaluée au premier ordre grâce au tenseur d'Oseen, qui est la solution de l'équation de Stokes aux grandes distances. On montre alors dans notre cas²⁴ que le coefficient de diffusion distinct s'exprime par :

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{3} \left[\langle (N_\alpha + N_\beta) \text{trace}\{\mathbf{D}_{ij}\} \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} - (N_\alpha + N_\beta) \frac{k_B T \mathcal{J}}{2\pi\eta L} - \int_0^\infty dt \frac{1}{(k_B T)^2} \langle (N_\alpha + N_\beta) \sum_{k=1}^N \mathbf{D}_{ik} \mathbf{F}_k(0) \cdot \sum_{l=1}^N \mathbf{D}_{jl} \mathbf{F}_l(t) \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} \right], \quad (10)$$

où η est la viscosité du solvant pur et \mathcal{J} est une constante définie par

$$\mathcal{J} = \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \frac{dudvdw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (11)$$

$$\simeq 2.380077364 \quad (12)$$

Quand le tenseur de Rotne-Prager est utilisé pour calculer \mathbf{D} , on a

$$(N_\alpha + N_\beta) \left\langle \frac{\text{trace}\{\mathbf{D}_{ij}\}}{3} - \frac{k_B T \mathcal{J}}{6\pi\eta L} \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} = \frac{k_B T}{6\pi\eta} (N_\alpha + N_\beta) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\mathcal{J}}{L} \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j}. \quad (13)$$

L'obtention finale du coefficient de diffusion mutuelle nécessite d'effectuer une dernière correction de référentiel, afin de pouvoir comparer les résultats aux déterminations expérimentales qui se font dans le référentiel du volume :

$$D_m^V = \Phi D_m^S \quad (14)$$

où Φ est la fraction volumique du solvant, qui peut être évaluée à partir des mesures de densité²⁵.

²⁴Cas où les interactions hydrodynamiques entre les particules ne sont calculées que dans la boîte centrale de simulation (cubique).

²⁵Simonin, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **92**, 3519 (1996)

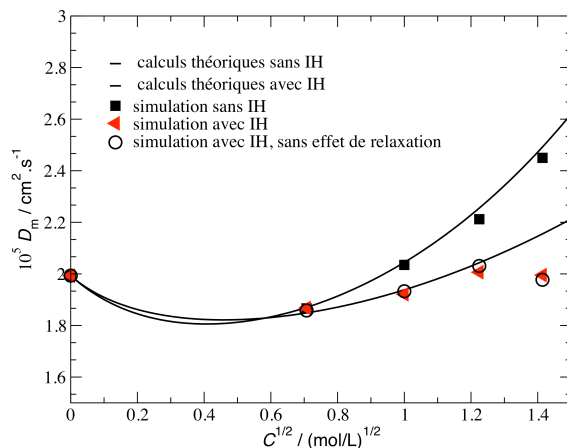


FIG. 4 – Coefficients de diffusion mutuelle de KCl en fonction de la racine carrée de la concentration, à 298 K. Ligne continue : calculs théoriques avec interactions hydrodynamiques (IH), tirets : calculs théoriques sans IH, triangles rouges : simulation de dynamique brownienne avec IH, carrés : simulation sans IH et cercles évidés : simulations avec IH mais calcul du coefficient de diffusion mutuelle en négligeant l’effet de relaxation électrostatique.

La méthode de calcul précédente a été appliquée au cas de la diffusion mutuelle de KCl et LiCl dans l’eau, entre 0,5 et 2 mol/L [10]. Notons que la qualité du calcul des coefficients de diffusion distincts a pu être testée puisque la conductivité électrique peut elle aussi s’exprimer en fonction de ces grandeurs. La conductivité obtenue par cette méthode est très proche de celle calculée à partir de l’expression directe issue de la réponse linéaire, et donc très proche des valeurs expérimentales.

Les valeurs du coefficient de diffusion mutuelle obtenues par simulation dans le cas de KCl dans l’eau sont données sur la figure 4, dans le référentiel du solvant. Les résultats sont comparés à ceux obtenus par la théorie du transport fondée sur l’approximation MSA pour la description des propriétés structurales. Cette dernière en effet rend très bien compte de l’évolution des coefficients de diffusion mutuelle mesurés²⁶, et c’est d’ailleurs pour cela que les valeurs expérimentales ne sont pas reportées sur la figure. De plus, la valeur du coefficient de diffusion mutuelle a été évaluée dans le cas où l’effet de relaxation électrostatique est négligé (pour cela on ne prend pas en compte les termes de corrélation des forces dans les expressions des coefficients d’autodiffusion et de diffusion distincts). Quelques remarques s’imposent au vu de ces résultats :

- L’évolution de la diffusion mutuelle avec la concentration est très différente de celle de l’auto-diffusion puisqu’elle augmente avec la concentration à partir de 0,025 mol/L : ceci est essentiellement dû à un effet de coefficient d’activité, d’autant plus fort que la solution est concentrée à cause des répulsions à courte portée entre les ions.
- Les interactions hydrodynamiques diminuent la diffusion mutuelle, ce qui est dû à un effet de reflux du solvant.
- La relaxation électrostatique n’a pas d’influence sur la diffusion mutuelle, ce qui s’explique par le fait que cation et anion diffusent ensemble. Dans les calculs analytiques, on peut d’ailleurs montrer que les termes liés à la relaxation sont négligeables à toute concentration.

²⁶Dufrêche *et coll.*, J. Chem. Phys. **116**, 2085 (2001)

2.3 Traitement des interactions hydrodynamiques

Le calcul des interactions hydrodynamiques entre des particules baignant dans un fluide est complexe, et nous utilisons plusieurs approximations pour évaluer la matrice de diffusion dans nos simulations de dynamique brownienne. Ce point particulier mérite donc d'être discuté un peu plus précisément.

Rappelons d'abord que la matrice de diffusion est la grandeur qui permet de rendre compte de l'influence du déplacement de la particule i sur la dynamique d'une particule j . En effet, dans la description mésoscopique de la solution que nous avons choisie, les vitesses des particules atteignent instantanément leur valeur stationnaire, que l'on appellera vitesse hydrodynamique, donnée par :

$$\mathbf{v}_i = \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij} \mathbf{F}_j, \quad (15)$$

où \mathbf{F}_j est la force qui s'exerce sur j .

Nous utilisons la combinaison de deux types d'approximations pour évaluer la matrice de diffusion en dynamique brownienne :

1. nous ne tenons compte que des interactions à deux corps et nous utilisons des expressions de la matrice de diffusion qui ne sont pas valables aux très courtes distances,
2. nous ne tenons pas compte de la longue portée de ce phénomène, qui excède a priori la taille de la boîte de simulation, et ne calculons les interactions hydrodynamique que pour les particules qui sont incluses dans la boîte centrale.

Justification de la première approximation

Le calcul de la matrice de diffusion nécessite la résolution de l'équation de Stokes, qui décrit la dynamique du fluide porteur, dans le cas où des particules sont immergées dans le fluide, avec des conditions aux limites qui portent sur la vitesse du fluide au contact de la particule. Pour le cas qui semble simple de deux sphères, deux situations sont à envisager, en ce qui concerne ce calcul : celle où les particules sont très proches l'une de l'autre et celle où elles sont assez éloignées l'une de l'autre.

Quand les particules sont proches du contact, le calcul des interactions hydrodynamiques doit être fondé sur la théorie de la lubrification. Dans les solutions d'électrolytes, ou bien dans les suspensions colloïdales stables peu concentrées, ce calcul est a priori inutile : dans le premier cas, les particules de soluté ont une taille qui reste de l'ordre de grandeur de celle des molécules de solvant, et les théories de lubrification ne sont donc pas valables, et dans le second cas, les particules de colloïdes sont généralement assez éloignées les unes des autres.

Pour le cas de *deux* particules éloignées l'une de l'autre, il est possible d'obtenir pour la matrice de diffusion des développements en $1/r$, où r est la distance entre les particules, jusqu' à des ordres élevés²⁷. Le problème est plus complexe dans le cas d'un ensemble de N particules, puisque les interactions hydrodynamiques sont des interactions à N corps. Il est dans ce cas très difficile de satisfaire simultanément à toutes les conditions aux limites. En pratique, le fait que les interactions soient à N corps implique que \mathbf{D}_{ij} dépend non seulement des positions des particules i et j , mais aussi des positions des *autres* particules. Des développements aux grandes distances de la matrice de diffusion

²⁷voir par exemple Felderhof, Physica A **89**, 373 (1977)

de N particules existent : par exemple Mazur et Van Saarloos²⁸ proposent un développement à l'ordre $1/r^7$ de D_{ij} , valable aux distances entre particules grandes par rapport à leur taille. Des contributions à plus de deux corps sont présentes dès l'ordre $1/r^4$. Pour les systèmes peu denses, de fraction volumique au moins inférieure à 10%, il est en fait raisonnable²⁹ de se contenter de prendre en compte les contributions à deux corps et de ne garder qu'un développement à l'ordre $1/r^3$. Signalons qu'on pourrait encore simplifier l'expression en ne conservant que le terme en $1/r$ d'Oseen, ce qui revient à considérer que les particules sont des sources ponctuelles de friction. Cependant, cette expression, qui diverge aux courtes distances, conduit en pratique à une matrice de diffusion qui n'est pas systématiquement définie positive, ce qui empêche de calculer sa racine carrée et de générer les déplacements aléatoires de l'algorithme brownien. Le tenseur de Rotne-Prager que nous utilisons, et qui contient des termes jusqu'à l'ordre $1/r^3$, présente l'avantage d'être défini positif par construction et d'être à divergence nulle, ce qui n'est pas le cas de l'expression à l'ordre $1/r^7$. En revanche, il faut garder à l'esprit qu'il ne décrit pas finement les interactions hydrodynamiques pour des particules proches, et sera donc probablement peu adapté au cas de l'association électrostatique entre ions de charges opposées.

Justification de la seconde approximation

Les expressions que nous avons données pour la matrice de diffusion montrent que les interactions hydrodynamiques sont en $1/r$, où r est la distance entre deux particules immergées dans le solvant. Comment tenir compte de cette longue portée dans le modèle en boîte de la simulation numérique ? Dans le cas des interactions coulombiennes, il est possible de surmonter cette difficulté en utilisant les conditions aux limites périodiques de la simulation et la méthode de sommation d'Ewald. Des approches similaires ont été proposées dans le cas des interactions hydrodynamiques, et plusieurs auteurs se sont intéressés à la résolution des équations de Navier-Stokes avec conditions aux limites périodiques^{30,31,32}. Cependant, les expressions qu'ils déduisent de ce type de calcul sont non seulement coûteuses à évaluer mais en plus peu adaptées à nos cas. En effet, est-il vraiment raisonnable de penser que pendant la durée d'un incrément de temps (de l'ordre de la picoseconde pour les simulations d'électrolytes simples), les interactions hydrodynamiques se sont propagées à une distance infiniment grande ? C'est cette question fondamentale, s'ajoutant à la lourdeur numérique du calcul, qui nous a poussé à négliger la longue portée des interactions hydrodynamiques. Plusieurs arguments viennent en effet consolider notre raisonnement. D'abord, un calcul simple montre que dans l'eau à température ambiante, le mouvement d'une particule donnée n'est transmis par l'intermédiaire du solvant, à une distance d'environ 7 m, qu'en 1 ps. Ensuite, et ce second argument est plus pragmatique, deux simulations du même système effectuées avec des nombres de particules différents et l'approximation de coupure des interactions, conduisent à peu près aux mêmes coefficients de transport. Enfin, les exemples d'utilisation de la sommation d'Ewald du tenseur de Rotne-Prager montrent que la déduction des coefficients de diffusion d'une simulation ainsi menée n'est pas évidente³³.

²⁸Mazur et Van Saarloos, *Physica A* **115**, 21 (1982)

²⁹Beenakker et Mazur, *Physica A* **120**, 388 (1983)

³⁰Beenakker, *J. Chem. Phys.* **85**, 1581 (1986)

³¹Smith *et coll.*, *Physica A* **143**, 441 (1987)

³²Brady *et coll.*, *J. Fluid. Mech.* **195**, 257 (1988)

³³Zhou *et coll.* *J. Chem. Phys.* **122**, 124905 (2005)

Pour terminer, signalons que nous avons modifié notre code de simulation pour y inclure l'équivalent périodique du tenseur de Rotne-Prager. Des essais dans le cas des solutions d'électrolytes simples sont en cours et donnent pour le moment des résultats peu concluants.

2.4 Conclusion

La dynamique brownienne appliquée aux solutions d'électrolytes simples permet d'étendre la description du transport des ions dans ces milieux jusqu'à des concentrations molaires. Elle est adaptée au calcul des coefficients d'autodiffusion, de diffusion mutuelle et de la conductivité électrique. Son utilisation comme outil complémentaire aux théories du transport dans les électrolytes a permis de clarifier les influences des divers effets (relaxation électrostatique, hydrodynamique, coefficient d'activité) sur ces quantités (cf. figure 5), en montrant en particulier l'importance des interactions hydrodynamiques pour l'autodiffusion dans les solutions concentrées.

	conductivité molaire	autodiffusion	diffusion mutuelle
interactions hydrodynamiques	à toute c	petite c grande c	petite c grande c
effet de relaxation	à toute c	à toute c	à toute c
coefficients d'activité	à toute c	à toute c	petite c grande c

FIG. 5 – Tableau récapitulatif des influences des divers effets sur les coefficients de transport dans les solutions aqueuses d'électrolytes simples, symétriques et dissociés.

Il faut cependant modérer notre propos puisque les études présentées jusque là concernaient des électrolytes symétriques non associés. Il est clair que pour les électrolytes dissymétriques, ou les électrolytes symétriques plus chargés, les effets d'association, électrostatique ou chimique, en conduisant à la formation de paires neutres ou d'espèces moins chargées, ont une très grande influence sur les propriétés de transport. Les simulations de dynamique de Langevin, qui sont aussi fondées sur le modèle de solvant continu bien que différentes dans le principe de celles que nous menons, ont déjà permis d'étudier la formation de paires d'ions par exemple^{34,35}. Ces dernières simulations cependant ne prennent pas en compte les interactions hydrodynamiques, dont l'influence est très difficile à décrire dans le cadre de cette méthode. L'intérêt de la simulation de dynamique brownienne est qu'elle permet, a priori sans ingrédients supplémentaires, de traiter le cas de ces systèmes, alors que la prise en compte des effets d'association par les théories du transport est difficile à mettre en œuvre.

³⁴Ciccotti *et coll.*, Chem. Phys. **82**, 333 (1984)

³⁵Abascal *et coll.*, Mol. Phys. **81**, 143 (1994)

Publication n°17 de la liste de publications :

Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations,
J. Chem. Phys. **110**, 7993, (1999)

Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations

M. Jardat, O. Bernard, and P. Turq

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, boîte postale 51, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France

G. R. Kneller^{a)}

Centre de Biophysique Moléculaire, CNRS, rue Charles Sadron, F-45071 Orléans Cedex 2, France

(Received 29 October 1998; accepted 22 January 1999)

We present results of Brownian dynamics simulations of aqueous 1-1 electrolyte solutions in the 1-molar concentration range. The electrical conductivity and the self-diffusion coefficients obtained from the simulations are compared to experimental data. The interaction potential between the ions is modeled by pairwise repulsive $1/r^n$ soft-core interactions ($n=9$ or $n=12$) and Coulomb forces. We take into account hydrodynamic interactions and integrate the stochastic equations of motion with large time steps of about 100 femtoseconds, combined with an acceptance criterion known from the Smart Monte Carlo method. In this way, details of the dynamics of particles in close contact are not considered and the short-ranged repulsive forces act effectively as constraint forces preventing overlap configurations. The lengths of the performed simulations (about 10 nanoseconds) and the number of ions (216) allow to obtain single particle as well as collective transport coefficients with sufficient precision. For this purpose we use Kubo expressions which can be applied on the mesoscopic time scale of Brownian dynamics simulations. It is shown that hydrodynamic interactions must be taken into account to obtain agreement with the experimental data. They lower the electrical conductivity, as expected, but increase the self-diffusion coefficients, confirming a recent finding for colloids. © 1999 American Institute of Physics. [S0021-9606(99)51415-3]

I. INTRODUCTION

Since several decades the theoretical description of structural and dynamical properties of electrolyte solutions attracts considerable interest; the first Onsager theories,¹⁻³ which were able to predict transport coefficients of dilute solutions, have been improved since then, and more recent theories permit to predict diffusion coefficients and the conductivity up to the molar range.⁴⁻¹¹ Computer simulations are a complementary method to study transport phenomena in ionic solutions. To compute collective transport coefficients like the electrical conductivity, one has to consider time scales exceeding the characteristic Debye time, τ_D , significantly. The Debye time is the relaxation time of the ionic atmosphere around a tagged moving ion. For simple 1-1 electrolyte solutions in the molar range, τ_D is about 100 ps. Considering that the ratio of solvent molecules to ions is about 100 in the concentration range of interest, continuous solvent models are appealing, if not mandatory from a computational point of view. Continuous solvent models using solvent-averaged potentials have a long tradition in computer simulations of ionic solutions. Two approaches have been used: Langevin dynamics (LD), where the influence of the solvent is introduced via a friction force and a random force,¹²⁻¹⁴ and Brownian dynamics (BD), where one assumes a time scale separation between the fast velocity re-

laxation process of the solute particles and the slow relaxation of their positions.^{15,16} In the latter case one works on a coarse-grained time scale in configuration space only. The main quantity of interest in most of the simulation work is the self-diffusion coefficient, which has been obtained from LD as well as from BD simulations.^{12-14,16} Diffusion coefficients of ions have also been computed by nonequilibrium BD.¹⁷

If one is interested in collective transport coefficients, like the electrical conductivity, for which hydrodynamic interactions are known to play an essential role, the BD approach seems more appropriate for two reasons: Firstly, the mesoscopic time scale allows *a priori* to describe slow collective motions far beyond the Debye time with moderate computational effort. Secondly, hydrodynamic interactions can be described by a time-independent mobility tensor, assuming that relaxation effects of hydrodynamic modes can be neglected. On the time scale of Langevin simulations this assumption is not justified. Still the description of hydrodynamic interactions is a difficult task, since they are many-body interactions and long ranged. So far, they have been neglected in stochastic simulations of electrolyte solutions since they are commonly believed to have a minor influence on self-diffusion, the process most of the simulation work was focused on.

In this paper we are concerned with the calculation of self-diffusion coefficients and the electrical conductivity for simple aqueous 1-1 electrolyte solutions. As already men-

^{a)}Electronic mail: kneller@cns-orleans.fr

tioned, hydrodynamic interactions (HI) should be included for this purpose. Simple models for HI were introduced by Ermak and McCammon¹⁸ in BD simulations and have been used since then to simulate complex systems like polyelectrolytes and polymers.^{19,20} Mean-field approaches have been employed for the simulation of hard sphere colloids,^{21,22} and the most rigorous treatments which have been developed so far,^{23–25} are more suitable to simulate the dynamics of a few macroparticles.^{26,27} We will show that for simple electrolyte solutions even a simplified treatment of HI yields transport coefficients which are in good agreement with experimental data. To obtain the electrical conductivity and the self-diffusion coefficients we perform Brownian dynamics simulations on the nanosecond time scale, employing an efficient technique that allows to use large integration steps in the 100 femtosecond range.

The paper is organized as follows: in Sec. II we start with the description of our simulation method and describe briefly how to compute transport coefficients on the mesoscopic Brownian dynamics level. We use our method to simulate an aqueous 1 mol L⁻¹ NaCl solution and KCl solutions in a concentration range from 0.1 to 2 mol L⁻¹. The details of these simulations are given in Sec. III and the results are presented in Sec. IV. Section V contains a concluding discussion.

II. THEORY AND METHODS

A. Brownian dynamics

We consider an aqueous ionic solution consisting of N ions which are immersed in a viscous homogeneous liquid of shear viscosity η and dielectric constant ϵ , representing the water. The ions are supposed to be spherical particles without rotational degrees of freedom. They interact via direct forces $\mathbf{F} = -\nabla\phi(\mathbf{r})$, to be specified later, and hydrodynamic interactions mediated by the solvent. The $3N$ -dimensional vector $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1^T, \dots, \mathbf{r}_N^T)^T$ comprises the position vectors \mathbf{r}_i of the individual ions and $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_1^T, \dots, \mathbf{F}_N^T)^T$ the forces acting on them. By definition, all vectors are column vectors and T denotes a transposition. The time interval between notable changes of the positions is supposed to be much larger than the velocity relaxation time $\tau = D_{\text{ion}} M_{\text{ion}} / k_B T$, where M_{ion} is the ionic mass, D_{ion} the ionic self-diffusion coefficient and T the temperature. The time evolution of the joint distribution $P(\mathbf{r}, t)$ of the ions in configuration space is then governed by the generalized Smoluchowski equation

$$\frac{\partial}{\partial t} P(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} P(\mathbf{r}, t) - \beta \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}) P(\mathbf{r}, t). \quad (1)$$

Here $\beta = (k_B T)^{-1}$ and \mathbf{D} is the $3N \times 3N$ diffusion matrix, which depends on the configuration of the particles and describes hydrodynamic interactions. If the latter are neglected, \mathbf{D} becomes proportional to the unit matrix and constant: $\mathbf{D} = D^0 \mathbf{1}$.

From Eq. (1) one can derive a stochastic equation of motion for the displacement $\Delta \mathbf{r}$ from t to $t + \Delta t$ ^{15,28}

$$\Delta \mathbf{r} = \left(\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \right) \Delta t + \mathbf{R}. \quad (2)$$

Here Δt is a small time increment, \mathbf{R} is a random displacement, chosen from a Gaussian distribution with zero mean, $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, and variance $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2 \mathbf{D} \Delta t$. In Eq. (2) all position-dependent quantities are to be evaluated before the time step is performed, i.e., the forces are supposed to be nearly constant along the displacements.

In the classical framework of Brownian dynamics, the particles are given an initial configuration, a random displacement \mathbf{R} is generated, then the N particles are moved according to Eq. (2) and so on. However, if the random displacement is too large, two particles may come so close that the interaction between them becomes extremely repulsive. The next move will then be unrealistically large. To avoid this unphysical situation, one is obliged to choose a small time step to sample the short-ranged forces sufficiently well.¹⁶ To improve the efficiency of BD simulations we use essentially the Smart Monte Carlo (MC) protocol devised by Rosky *et al.*,²⁹ focusing, however, on a dynamical interpretation. To emphasize this aspect, we call the simulation scheme to be described in the following ‘‘Smart Brownian dynamics.’’ We recall that Smart MC is based on the idea to use Brownian dynamics as sampling method to obtain equilibrium averages. The trial moves are chosen in the direction of the acting forces, i.e., in the direction of probable moves, rather than from a uniform distribution. In this way one obtains a higher acceptance probability than by the standard Metropolis method.

As mentioned above, here we are interested in the dynamics of the simulated system itself. To avoid unphysical overlap configurations we formally include the short-ranged repulsive forces in the Brownian dynamic simulation scheme, although they are *not* constant along a trial move if particles are in close contact. In this way the repulsive forces act as constraint forces, ensuring the nonoverlap boundary condition. In the extreme case of hard sphere potentials this method has already been applied.^{30,31} Clearly, this coarse-grained sampling method does not permit to study the dynamics of particles in close contact. In our description, the cores of ions are considered as obstacles in a diffusion process driven by the long-ranged forces and hydrodynamic interactions. The choice of the time step is a matter of efficiency if the displacements are small with respect to the mean free path of the particles³⁰ and, of course, if the long-ranged forces do not vary notably during a displacement. Observing these conditions one obtains the correct equilibrium distribution and the correct dynamics induced by the long-ranged forces. For our simulations we use time steps which are about 10 to 100 times longer than in standard BD simulations.¹⁶

In order to be able to consider hydrodynamic interactions in our simulations we modified the Smart MC acceptance probability for a displacement $\Delta \mathbf{r}$ from configuration μ at t to configuration ν at $t + \Delta t$, obtained from Eq. (2). We follow Rosky *et al.* and write here

$$P = \min \left(1, \left(\frac{\det \mathbf{D}_\mu}{\det \mathbf{D}_\nu} \right)^{1/2} \exp(-\beta \rho) \right), \quad (3)$$

where

$$\begin{aligned} \rho = & U_N(\nu) - U_N(\mu) \\ & + \frac{1}{4\Delta t\beta} (-\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}_\nu^{\text{drift}}) \cdot \mathbf{D}_\nu^{-1} \cdot (-\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}_\nu^{\text{drift}}) \\ & - \frac{1}{4\Delta t\beta} (\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}_\mu^{\text{drift}}) \cdot \mathbf{D}_\mu^{-1} \cdot (\Delta\mathbf{r} - \Delta\mathbf{r}_\mu^{\text{drift}}), \end{aligned} \quad (4)$$

with

$$\Delta\mathbf{r}_\mu^{\text{drift}} = \left(\beta\mathbf{D}_\mu \cdot \mathbf{F}_\mu + \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}} \cdot \mathbf{D}_\mu \right) \Delta t.$$

Here U_N denotes the potential energy of the system. The indices μ and ν refer to the configurations μ and ν , respectively. When hydrodynamic interactions are neglected, the acceptance probability reduces to the original form^{29,32}

$$P = \min(1, \exp(-\beta\rho')), \quad (5)$$

where

$$\begin{aligned} \rho' = & U_N(\nu) - U_N(\mu) + \frac{1}{2} (\mathbf{F}_\mu + \mathbf{F}_\nu) \cdot \Delta\mathbf{r} \\ & + \frac{\beta D^0 \Delta t}{4} (\mathbf{F}_\nu^2 - \mathbf{F}_\mu^2). \end{aligned} \quad (6)$$

In the above expression D^0 is the self-diffusion coefficient at infinite dilution. The evaluation of expression (4) is obviously more time consuming than the one of expression (6), as it involves the $3N \times 3N$ diffusion matrices \mathbf{D}_μ and \mathbf{D}_ν , their determinants and their inverses. The inverses of \mathbf{D}_μ and \mathbf{D}_ν are, however, not explicitly needed since they always occur in expressions of the form $\mathbf{D}^{-1}\mathbf{a}$, where \mathbf{a} is a vector. Such an expression is the solution of a system of linear equations $\mathbf{D}\mathbf{x} = \mathbf{a}$, which is a less costly operation. In addition one can reuse the Cholesky decomposition of \mathbf{D} which is needed for the generation of the random displacements.¹⁸

B. Transport coefficients

On the mesoscopic level of Brownian dynamics the velocities of the particles are considered as fast variables which have been eliminated, and the time evolution of the system is described in configuration space only. Consequently, standard Kubo expressions for transport coefficients involving the particle velocities cannot be used. However, one can derive equivalent expressions in the framework of linear response theory on the Smoluchowski level.^{33,34} For arbitrary Fokker-Planck equations this problem is discussed in the book of Risken.³⁵ Here we use the notation of Felderhof *et al.*³³ and write for the self-diffusion coefficient of the i th particle

$$D_i = \frac{1}{3} \left[\text{tr}(\mathbf{D}_{ii}) - \int_0^\infty dt \langle \mathbf{U}_i(0) \cdot \mathbf{U}_i(t) \rangle \right], \quad (7)$$

where \mathbf{D}_{ii} is a 3×3 submatrix of \mathbf{D} , containing the elements $D[3i-2 \dots 3i, 3i-2 \dots 3i]$ and

$$\mathbf{U}_i = \sum_{j=1}^N \left[\beta\mathbf{D}_{ij} \cdot \mathbf{F}_j + \frac{\partial}{\partial\mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{D}_{ij} \right], \quad (8)$$

is the hydrodynamic velocity of the i th particle. The brackets $\langle \dots \rangle$ denote an ensemble average which is supposed to be equivalent to the corresponding time average.

Of course, the self-diffusion coefficient may also be obtained from the well known formula

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}. \quad (9)$$

The calculation of the linear response to an electrical field yields the specific electrical conductivity of the system, which can be written as

$$\begin{aligned} \kappa = & \frac{1}{3} \frac{\beta}{V} \left(\left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{tr} \{ \mathbf{D}_{ij} \} \right\rangle \right. \\ & \left. - \int_0^\infty dt \left\langle \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{U}_i(0) \cdot \sum_{j=1}^N q_j \mathbf{U}_j(t) \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (10)$$

where q_i is the electric charge of the i th particle.

The two Kubo-type expressions (7) and (10) consist of two contributions: The first is due to the instantaneous response of the system, which can be viewed as the sum of the infinite dilution conductivity (or diffusion) and an electrophoretic correction if hydrodynamic interactions are taken into account. The second one is due to the time-dependent, retarded response (still with instantaneous hydrodynamic interactions in our treatment) describing relaxation effects, including direct and hydrodynamic interactions.

III. SIMULATION OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS

We study the effect of hydrodynamic interactions on the transport coefficients of two monoatomic 1-1 electrolytes. Brownian dynamics simulations for two systems have been performed: An aqueous NaCl solution at a concentration of 1 mol L⁻¹ and a series of aqueous KCl solutions for concentrations between 0.1 and 2 mol L⁻¹. The 1-molar NaCl solution has already been studied by Wood and Friedman,¹⁶ using BD simulations without hydrodynamic interactions, and by Zhong and Friedman⁹ using an integral equation approach (IE). The results of the KCl simulations are compared with experimental data.

For both the NaCl and the KCl solutions, the solvent-averaged interaction potential between the ions is modeled by pairwise repulsive soft-core interactions³⁶ and Coulomb forces

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B_{ij}e^2}{n(a_i+a_j)} \left(\frac{a_i+a_j}{r} \right)^n + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}. \quad (11)$$

Here a_i is the radius of the i th ion, ϵ_0 the permittivity of the vacuum, ϵ_r the dielectric constant of the pure solvent, e the elementary charge and B_{ij} is an adjustable parameter. The parameters used for the simulation of 1 mol L⁻¹ NaCl are exactly the same as those used by Zhong and Friedman,⁹ except that the time step is 0.07 ps for our Smart BD method (see Table II) instead of 0.005 ps in their BD simulation. The radii of the ions are the Pauling radii. The radii of K⁺ and Cl⁻ in KCl are the hard sphere radii chosen by Durand Vidal *et al.*³⁷ to fit the experimental electrical conductivity in the

TABLE I. Parameters of the solvent-averaged potential.

System	B_{ij}	r_+ [Å]	r_- [Å]	n
NaCl 1 mol L ⁻¹	0.2898	0.95	1.81	9
KCl between 0.1 and 2 mol L ⁻¹	0.013	1.74	1.74	12

framework of a transport theory. In these calculations, the same particle diameters were chosen for K⁺ and Cl⁻. They are of the same order of magnitude as the Pauling radii ($a_{K^+}^P = 1.33$ Å and $a_{Cl^-}^P = 1.81$ Å) which is consistent with the fact that K⁺ and Cl⁻ are only slightly solvated in water. For both NaCl and KCl, the parameters B_{ij} are the same for all pairs of ions; for KCl simulations, they were chosen such that the minimum of the $+ -$ potential corresponds to the diameter of the particles. The parameters of the solvent-averaged potential are reported in Table I.

In each simulation, 216 particles were placed in a cubic box with periodic boundary conditions. To compute the soft-core interactions we used a spherical cutoff of half a box length, applying the minimum image convention. Coulomb interactions were computed by using the Ewald summation technique.^{32,38}

As already mentioned, the choice of the simulation time step Δt is a matter of efficiency within certain limits. We have chosen Δt such that the acceptance ratio remains higher than 60%. In any case the length of the simulation exceeds largely the characteristic Debye time. The parameters of the simulations are given in Table II.

To model hydrodynamic interactions we use the Rotne–Prager diffusion tensor^{39,40}

$$\mathbf{D}_{ij} = D_i^0 \mathbf{I} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{k_B T}{8 \pi \eta r_{ij}^3} \left(\mathbf{I} r_{ij}^2 + \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^T + \frac{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{1}{3} \mathbf{I} r_{ij}^2 - \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}^T \right) \right). \quad (12)$$

Here σ_i is the Stokes radius of the i th particle, with $\sigma_i + \sigma_j < r_{ij}$, δ_{ij} the Kronecker symbol and r_{ij} the distance between particles i and j . The self-diffusion coefficients at infinite dilution are taken from experiment: $D_{Na^+}^0 = 1.335 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{K^+}^0 = 1.956 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, and $D_{Cl^-}^0 = 2.032 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹. The Rotne–Prager tensor has the property

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_j} \cdot \mathbf{D}_{ij} = 0, \quad (13)$$

which simplifies Eqs. (2) and (4) considerably. By construction, it is always positive definite, even for particles in close contact. This is a minimal requirement for a diffusion tensor and enables one to calculate its square root, which is used to generate the random displacements.

The fundamental approximation used in construction of the Rotne–Prager diffusion tensor is to assume that hydrodynamic interactions are pairwise additive. This is a reasonable assumption for our systems which have still a relatively low packing fraction (see Table II). Although hydrodynamic interactions are long-ranged, decaying as $1/r$ like electrostatic interactions, we consider only interactions within the simulation box. We recall that periodic boundary conditions are applied, however in contrast to the evaluation of the short-ranged forces, we do neither use the minimum image convention nor a cutoff. The latter destroys the positive definiteness of the diffusion tensor. Test runs have shown that application of the minimum image convention alone seems to conserve this property—although this is not evident—and has almost no influence on the transport coefficients. Due to the application of periodic boundary conditions all particles see *on average* a more or less isotropic hydrodynamic environment even without applying the minimum image convention.

As in the case of electrostatic interactions, an Ewald summation technique could be used to mimic an infinite system. Such an approach has in fact been suggested by Smith *et al.*⁴¹ However, as it is pointed out by the authors themselves, the corresponding calculation is very time consuming and, therefore, not appropriate to be used for dynamical simulations where the diffusion tensor has to be evaluated at each simulation step. Moreover, from a physical point of view, it is not reasonable to assume instantaneous hydrodynamic interactions in an infinite system. In contrast to the electrostatic analogon, where retardation effects are determined by the speed of light and are thus negligible in computer simulations of classical systems, this is not true for hydrodynamic interactions. A characteristic time scale can be obtained by examining the time-dependent Navier–Stokes equations for laminar flow.⁴² The characteristic relaxation time of an hydrodynamic mode at wave vector q is given by

$$\tau = (D_\eta q^2)^{-1}, \quad (14)$$

where D_η is the kinematic viscosity, defined as $D_\eta = \eta/\rho$, with ρ being the density of the solvent under consideration. The kinematic viscosity of water at 298 K is $0.89 \cdot 10^{-6}$ m² s⁻¹. For a cubic periodic system with unit cell length L , $q = 2\pi/L$ is the smallest wave vector. In our simu-

TABLE II. Parameters of the simulations at 298 K.

Electrolyte c [mol L ⁻¹]	KCl 0.1	KCl 0.3	KCl 0.5	KCl 1.0	KCl 1.5	KCl 2.0	NaCl 1.0
Packing fraction	0.0027	0.008	0.013	0.027	0.04	0.053	0.017
Δt [ps]	0.15	0.2	0.1	0.07	0.05	0.03	0.07
Length of the simulation [ps]	24600	16400	8200	5750	4100	2460	5750
Debye time [ps]	464	155	93	46	31	23	55
Average acceptance ratio [%]	80	60	65	62	58	61	62

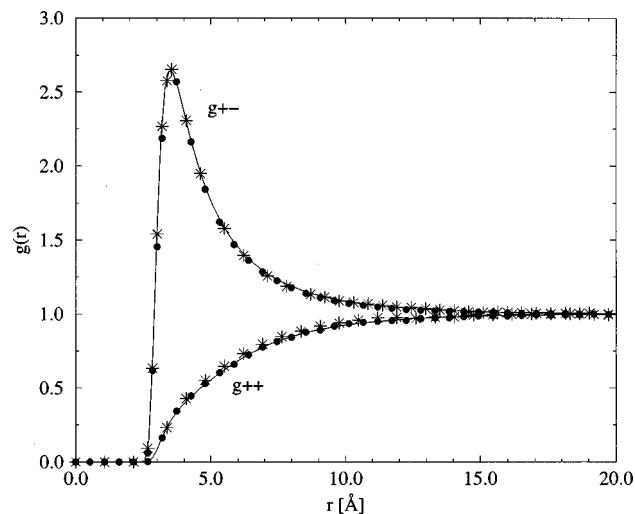


FIG. 1. Radial distribution functions of KCl 0.5 mol L^{-1} at 298 K with repulsive $1/r^{12}$ potential. Dashed line=HNC results, bullets=Smart BD without hydrodynamic interactions, stars=Smart BD with hydrodynamic interactions (Rotne-Prager tensor).

lations we have $L < 100 \text{ \AA}$, which yields $\tau < \approx 1 \text{ ps}$. This shows that the assumption of instantaneous hydrodynamic interactions is justified within the simulation box, but not over distances of several box lengths. As it will be shown in the results section, our approximation of HI seems to capture their essential features sufficiently well.

IV. SIMULATION RESULTS

A. Equilibrium structure

To verify that our simulations yield the correct static properties for a given interaction potential, we computed the ion-ion pair correlation functions for each of our simulated systems (1 mol L^{-1} NaCl and KCl at different concentrations) and compared the results to integral equation calculations in the hypernetted chain (HNC) approximation, using the same interaction potentials. We checked in particular that simulations with hydrodynamic interactions do not influence the pair correlation functions. The results of BD simulations with and without hydrodynamic interactions agreed well with the results of the corresponding HNC calculations. An example is given in Fig. 1. As it should be, the Smart BD procedure yields the correct pair correlation function, which remains unchanged if hydrodynamic interactions are taken into account.

B. Transport coefficients

All transport coefficients have been calculated using the formulas given in Sec. II B. The results are always averaged over five successive trajectories, each containing 2^{16} time frames. The velocity and current autocorrelation functions as well as the mean square displacements have been computed by applying fast Fourier transform techniques.⁴³

1. Conductivity

As discussed in Sec. II B, two effects influence the electrical conductivity at finite concentration: (a) The electro-

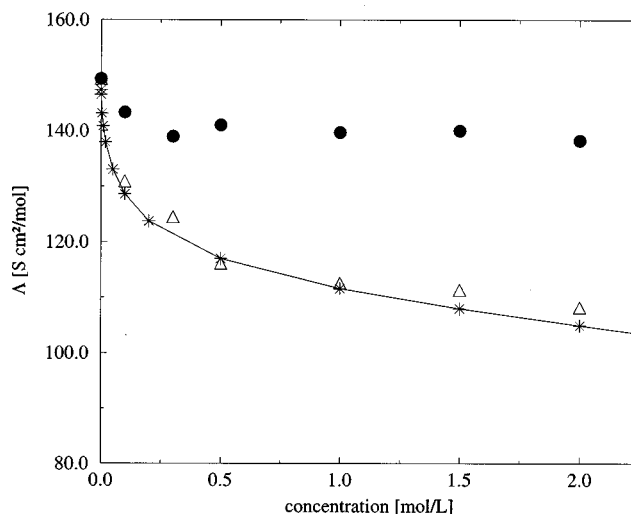


FIG. 2. Equivalent conductivity of KCl in water at 298 K. Stars=experimental data (Refs. 46 and 47), bullets=Smart BD without hydrodynamic interactions, triangles=Smart BD with hydrodynamic interactions (Rotne-Prager tensor).

phoretic effect which is due to hydrodynamic interactions only [first term in Eq. (10)], (b) the relaxation effect which is due to the direct forces *and* HI [second term in Eq. (10)]. Figure 2 shows the equivalent conductivity of KCl as a function of concentration. We recall that in the case of 1-1 electrolytes, the equivalent conductivity of the solution is the specific conductivity divided by the molar concentration of the salt, in $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} = \text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$. We give the results with and without hydrodynamic interactions in comparison to experimental data.

When hydrodynamic interactions are neglected, the electrophoretic correction vanishes and the relaxation effect involves only direct forces. In this case the results differ considerably from the experimental values. The relaxation effect lowers the conductivity with respect to the value at infinite dilution, as expected, however, the effect is too small and shows almost no variation with concentration. The influence of hydrodynamic interactions on the conductivity is striking: If they are taken into account the conductivity decreases strongly with increasing concentration and is in excellent agreement with the experimental data.

2. Self-diffusion coefficients

The self-diffusion coefficients of K^+ and Cl^- in KCl solutions at various concentrations are given in Figs. 3 and 4, respectively. Again, hydrodynamic interactions must be taken into account to obtain agreement with the experimental data. The effect is less pronounced than for the conductivity, but clearly visible and systematic. It should be noted that the self-diffusion coefficients are *increased* by hydrodynamic interactions, in contrast to the conductivity which is lowered. As the influence of HI on self-diffusion coefficients is usually assumed to be negligible,² this is *a priori* an unexpected result. We will come back to this point in Sec. V.

An enhancement of self-diffusion by hydrodynamic interactions is also seen in our simulation of a 1 mol L^{-1} NaCl

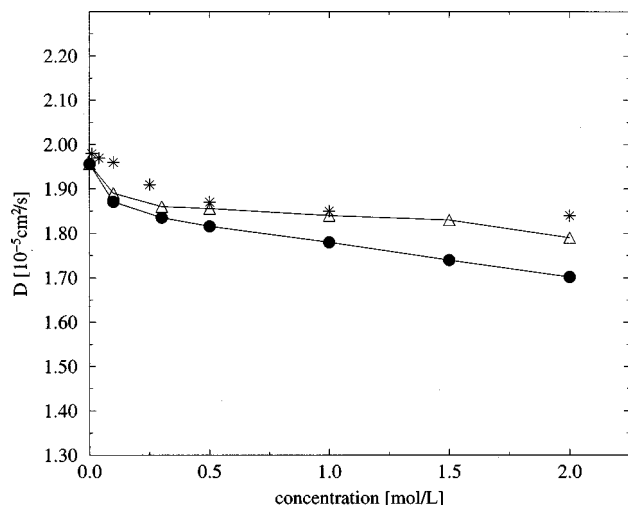


FIG. 3. Self-diffusion coefficient of K^+ in KCl in water at 298 K. Stars=experimental data (Ref. 48), bullets=Smart BD without hydrodynamic interactions, triangles=Smart BD with hydrodynamic interactions (Rotne-Prager tensor).

solution and by an integral equation (IE) study of the same system published by Zhong and Friedman.⁹ The corresponding self-diffusion coefficients are reported in Table III. Our Smart BD simulation without HI is also interesting from a methodological point of view. We obtain self-diffusion coefficients which agree well with those found by Wood and Friedman¹⁶ who used a standard BD simulation without HI. In both cases the potential and the physical conditions are the same. The only difference is the length of the time step: We use a time step of 0.07 ps with coarse-grained sampling of the short-ranged forces, whereas Zhong and Friedman use a step of 0.005 ps with detailed sampling of the short-ranged forces.

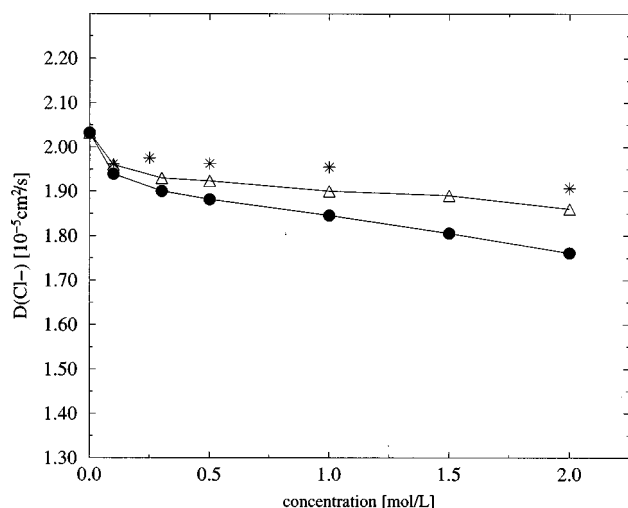


FIG. 4. Self-diffusion coefficient of Cl^- in KCl in water at 298 K. Stars=experimental data (Ref. 49), bullets=Smart BD without hydrodynamic interactions, triangles=Smart BD with hydrodynamic interactions (Rotne-Prager tensor).

TABLE III. Self-diffusion coefficients of the 1 mol L^{-1} NaCl model.

	$D^+ [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	$D^- [10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}]$
BD without HI ^a	1.235	1.786
IE without HI ^b	1.230	1.782
IE with HI ^b	1.276	1.851
Smart BD without HI	1.23	1.78
Smart BD with HI	1.28	1.86

^aResults of Wood and Friedman (Ref. 16).

^bResults of Zhong and Friedman (Ref. 9).

V. SUMMARY AND CONCLUDING REMARKS

In this work we have shown that Brownian dynamics simulations with coarse-grained sampling of short-ranged forces yield reliable estimates for single particle as well as for collective transport coefficients of aqueous ionic solutions in the one-molar range. In analogy to the case of Hamiltonian dynamics, these transport coefficients can be computed by applying appropriate Kubo expressions derived from linear response theory on the Smoluchowski level.

To allow for large integration steps and corresponding simulation lengths far beyond the Debye relaxation time, we integrated the stochastic equations of motion by applying the Smart Monte Carlo acceptance criterion which was appropriately modified to account for a “real” diffusion process with hydrodynamic interactions. The short-ranged repulsive forces act as (soft) constraint forces which prevent the occurrence of overlap configurations. The diffusion coefficients obtained from a test simulation of a 1 mol L^{-1} NaCl solution without hydrodynamic interactions are identical to those published by Wood and Friedman,¹⁶ who used conventional Brownian dynamics with a much smaller time step (see last section). This suggests that a detailed modeling of the short-ranged forces is not important, a hypothesis that is to be confirmed by using a hard sphere model for the ions. Work in this direction is in progress. In this context we mention that Trullàs *et al.*¹³ already observed from Langevin dynamics simulations of NaCl that the influence of interaction potentials on dynamical properties is smaller than on ionic structures.

In contrast, hydrodynamic interactions turn out to be crucial to obtain transport coefficients in agreement with experimental data. Although our model is very crude since we do not consider long-ranged hydrodynamic interactions, we obtain quantitative agreement with the experimental data for the self-diffusion coefficients and the electrical conductivity. In particular we find opposite trends for the influence of HI on the conductivity and the self-diffusion coefficients. Self-diffusion is systematically slightly enhanced, whereas the conductivity is lowered. We mentioned already that self-diffusion is commonly believed to be unaffected by HI, a hypothesis that goes back to Onsager’s work.² Our finding is not only confirmed by the theoretical work of Zhong and Friedman⁹ (see Table III), but also by a more recent mode-coupling theory for colloids published by Nägele and Baur,⁴⁴ and by experiments: Evidence for an increase of the self-diffusion coefficients of colloidal particles due to HI was recently reported by Zahn *et al.*⁴⁵

Looking at Eq. (7) might help to understand this effect. If we assume that the Rotne–Prager description of hydrodynamic interactions is realistic, which is at least reasonable considering the volume fraction occupied by the ions (see Table II), the first term of expression (7), describing the Stokes drag, remains unchanged, even if HI are considered. In contrast, the second term of expression (7), which we call the relaxation term, is modified when hydrodynamic interactions are included. The hydrodynamic velocity of the i th particle, given by Eq. (8), decreases and the time integral of its autocorrelation function will also decrease, yielding effectively an enhancement of the self-diffusion coefficient.

The last point we wish to address concerns our simplified treatment of hydrodynamic interactions. We pointed out already that the ionic volume fraction of the systems justifies the Rotne–Prager approximation for the diffusion tensor. However, there are always close contacts, and all one can say is that the diffusion matrix stays positive definite. At least at a first glance a more severe problem is the cutoff of long-range interactions. We discussed already in Sec. III that the latter necessitate to take into account retardation effects—a periodic continuation of the simulated system with instantaneous HI is physically meaningless. It is certainly interesting to investigate why our simple approximation works so well. One can speculate that stochastic motions of particle far apart from a given particle induce effectively a zero perturbation and can be simply neglected. Microhydrodynamical simulations with a very large number of particles could yield more insight into this problem.

ACKNOWLEDGMENTS

We gratefully acknowledge B. U. Felderhof, K. Hinsen, and T. Cartailier for helpful discussions and comments. One of us (G.R.K.) wants to thank the Centre National de la Recherche Scientifique for an invitation as a Visiting Scientist within the PRACTIS project.

¹L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).

²L. Onsager, *Ann. (N.Y.) Acad. Sci.* **46**, 2689 (1945).

³R. M. Fuoss and L. Onsager, *J. Phys. Chem.* **61**, 668 (1957).

⁴W. Ebeling, R. Feistel, G. Kelbg, and R. Sändig, *J. Non-Equilib. Thermodyn.* **3**, 11 (1978).

⁵D. Kremp, W. Ebeling, H. Krienke, and R. Sändig, *J. Solution Chem.* **33**, 99 (1983).

⁶A. R. Altenberger and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **78**, 4162 (1983).

⁷C. Y. Mou, T. S. Thacher, and J. L. Lin, *J. Phys. Chem.* **79**, 957 (1983).

⁸T. S. Thacher, J. L. Lin, and C. Y. Mou, *J. Chem. Phys.* **81**, 2053 (1984).

⁹E. C. Zhong and H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.* **92**, 1685 (1988).

¹⁰O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, *J. Phys. Chem.* **96**, 3833 (1992).

¹¹O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, *J. Phys. Chem.* **96**, 398 (1992).

¹²P. Turq, F. Lantelme, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **66**, 3039 (1977).

¹³J. Trullàs, A. Giró, and J. A. Padró, *J. Chem. Phys.* **91**, 539 (1989).

¹⁴J. Trullàs, A. Giró, and J. A. Padró, *J. Chem. Phys.* **93**, 5177 (1989).

¹⁵D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).

¹⁶M. D. Wood and H. L. Friedman, *Z. Phys. Chem. (Munich)* **155**, 121 (1987).

¹⁷F. O. Raineri, M. D. Wood, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **92**, 649 (1990).

¹⁸D. L. Ermak and J. A. McCammon, *J. Chem. Phys.* **69**, 1352 (1978).

¹⁹J. Antosiewicz and D. Porschke, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4478 (1997).

²⁰H. C. Öttinger, *Stochastic Processes in Polymeric Fluids* (Springer, New York, 1996).

²¹D. M. Heyes, *Mol. Phys.* **87**, 287 (1996).

²²D. M. Heyes, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 8857 (1995).

²³B. Cichocki, B. U. Felderhof, K. Hinsen, K. Wajnryb, and J. Bławdziewicz, *J. Chem. Phys.* **100**, 3780 (1994).

²⁴A. J. C. Ladd, *J. Chem. Phys.* **93**, 3484 (1990).

²⁵L. Durlowsky, J. F. Brady, and G. Bossis, *J. Fluid Mech.* **180**, 21 (1987).

²⁶K. Hinsen and G. R. Kneller, *J. Mol. Model.* **2**, 227 (1996).

²⁷G. R. Kneller and K. Hinsen, *J. Mol. Model.* **2**, 238 (1996).

²⁸N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1987).

²⁹P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4628 (1978).

³⁰B. Cichocki and K. Hinsen, *Physica A* **166**, 473 (1990).

³¹B. Cichocki, *Z. Phys. B* **66**, 537 (1987).

³²M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford University Press, New York, 1987).

³³B. U. Felderhof and R. B. Jones, *Physica A* **119**, 591 (1983).

³⁴A. R. Altenberger, *J. Phys. A* **14**, 957 (1981).

³⁵H. Risken, *The Fokker Planck Equation* (Springer, New York, 1996).

³⁶P. S. Ramanathan and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **54**, 1086 (1971).

³⁷S. Durand Vidal, J. P. Simonin, P. Turq, and O. Bernard, *J. Phys. Chem.* **99**, 6733 (1995).

³⁸S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **373**, 27 (1980).

³⁹J. Rotne and S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50**, 4831 (1969).

⁴⁰J. Garcia de la Torre and V. A. Bloomfield, *Q. Rev. Biophys.* **14**, 81 (1981).

⁴¹E. R. Smith, I. K. Snook, and W. Van Meegen, *Physica A* **143**, 441 (1987).

⁴²J. Happel and H. Brenner, *Low Reynolds Number Hydrodynamics* (Noordhoff, Leyden, 1973).

⁴³G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller, and M. Schiller, *Comput. Phys. Commun.* **91**, 191 (1995).

⁴⁴G. Nägele and P. Baur, *Physica A* **245**, 297 (1997).

⁴⁵K. Zahn, J. M. Méndez-Alcaraz, and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 175 (1997).

⁴⁶T. Shedlovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 1411 (1932).

⁴⁷J. F. Chambers, J. M. Stokes, and R. H. Stokes, *J. Phys. Chem.* **60**, 985 (1956).

⁴⁸P. Turq, F. Lantelme, Y. Roumegous, and M. Chemla, *J. Chim. Phys.* **68**, 527 (1971).

⁴⁹R. Mills, *J. Phys. Chem.* **61**, 1631 (1957).

Publication n°11 de la liste de publications :

*Mutual diffusion coefficient of charged particles in the solvent fixed frame of reference from
Brownian dynamics simulation,*
J. Chem. Phys. **117**, 3804, (2002)

Mutual diffusion coefficient of charged particles in the solvent-fixed frame of reference from Brownian dynamics simulation

J.-F. Duf r che, M. Jardat,^{a)} T. Olynyk, O. Bernard, and P. Turq
*Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, Case 51, Université P. et M. Curie,
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France*

(Received 12 February 2002; accepted 29 May 2002)

An expression for the mutual diffusion coefficient of electrolyte solutions on the Smoluchowski level is proposed and is used in Brownian dynamics simulations. In particular, the divergence of this diffusion coefficient due to the long range of hydrodynamic interactions is solved by introducing explicitly the solvent-fixed frame of reference. The result is used to compute the mutual diffusion coefficient of KCl and LiCl aqueous solutions in the framework of the primitive model at room temperature. Simulations with and without hydrodynamic interactions were performed. Results are in excellent agreement with those obtained by an analytical transport theory which was recently proposed [J.-F. Duf r che *et al.*, *J. Chem. Phys.* **116**, 2085 (2001)] and which yields reliable estimates for transport coefficients. Moreover, it is shown that electrostatic relaxation effects which cancel exactly in the analytical theory have indeed little influence on the mutual diffusion.   2002 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1494987]

I. INTRODUCTION

Transport properties of charged particles in aqueous solution may be investigated from numerical simulations in the framework of the continuous solvent model. Recently, some of us have proposed an efficient Brownian dynamics method¹ which allowed the computation of self-diffusion coefficients and of the electrical conductivity of various electrolyte solutions;¹⁻⁵ the results were in good agreement with available experimental data. Brownian dynamics simulations are also very useful to check the accuracy of transport theories: mode coupling theory calculations were recently shown to be able to give the self-diffusion in simple electrolyte solutions.⁶ Another collective transport coefficient characterizes the dynamical properties of charged particles in solution which is the mutual diffusion coefficient D_m . This diffusion coefficient significantly differs from the self-diffusion coefficient; it concerns the collective diffusion of the electrolyte under the application of a macroscopic concentration gradient. In that case, the most mobile ion should *a priori* diffuse faster than the other one but the electrostatic attraction between ions of opposite charges leads to a simultaneous displacement of ions; the slower becomes speeded up whereas the faster is slowed down. Several experimental techniques⁷ like the Gouy interferometry method,⁸ the Taylor's tube⁹ or the open-ended capillary cell¹⁰ allow the determination of the mutual diffusion coefficient of electrolytes in the moderate concentration range. These measurements are nevertheless long and difficult to implement which justifies the resort to theoretical approaches. Up to now, the mutual diffusion coefficient was not calculated from numerical simulations based on a continuous solvent model. On the other hand, analytical transport calculations using the mean spherical approximation (MSA) to describe the equilibrium properties of

the ionic solution have been recently proposed which allowed to obtain results in good agreement with experimental data for several electrolytes.¹¹ In particular, the self-consistency of the primitive model has been checked by the simultaneous description of several physical quantities like the osmotic coefficient, the electrical conductivity, and also the mutual diffusion. Concerning the latter property, the authors have shown that a good agreement with experiments was obtained only if a reference frame correction was taken into account between the volume-fixed reference frame of experiments and the solvent-fixed reference frame of calculations.

The purpose of this paper is to calculate the mutual diffusion coefficient of electrolyte solutions from Brownian dynamics simulation. Unlike the self-diffusion coefficient and the electrical conductivity,^{12,13} the mutual diffusion coefficient depends on the considered reference frame (in particular, experiments are performed in the volume-fixed reference frame). The obtaining of the mutual diffusion coefficient requires then at first the precise definition of the reference frame of the calculation. Here, we propose to use the linear response theory on the Smoluchowski level¹⁴⁻¹⁶ written in the solvent-fixed reference frame to calculate D_m . For that, we follow Raineri and Friedman¹⁷ who studied the diffusive transport on the Liouville level.

The first part of this paper concerns the Brownian dynamics procedure (Sec. II). We next recall how the mutual diffusion coefficient may be expressed as a function of the self and distinct diffusion coefficients (Sec. III). We will emphasize the problem of the reference frame in the simulation in Sec. IV. An expression for D_m is obtained which is then used in Brownian dynamics simulations of real systems. Two electrolytes in water at room temperature are considered at several concentrations: the potassium chloride KCl, which is roughly symmetrical concerning its dynamical properties at

^{a)}Electronic mail: jardat@ccr.jussieu.fr

infinite dilution, and the lithium chloride LiCl, in which the cationic self-diffusion coefficient at infinite dilution is half smaller than the one of the anion. In any case, two sets of simulation runs are performed: the first one takes into account hydrodynamic interactions (HI) between ions whether the second one neglects them. All results are compared to those obtained from the MSA-transport calculations (with or without HI also) as the latter yield reliable estimates for transport coefficients.¹¹ We also propose to check that the relaxation effects which are very important in the cases of self-diffusion and conductivity have little influence on the mutual diffusion. Results are presented in Sec. V.

II. BROWNIAN DYNAMICS SIMULATION

On the mesoscopic time scale of Brownian dynamics, the velocities of the solute are considered to be always in equilibrium with the solvent part. The time evolution of the joint distribution of ions in configuration space is then governed by the generalized Smoluchowski equation. From the latter equation, one can derive a stochastic equation of motion for the displacement $\Delta \mathbf{r}$ from t to $t + \Delta t$ of N particles included in a simulation box,¹⁸

$$\Delta \mathbf{r} = \left(\frac{1}{k_B T} \bar{\mathbf{D}} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \bar{\mathbf{D}} \right) \Delta t + \mathbf{R}, \quad (1)$$

where k_B is the Boltzmann constant and T is the temperature. Here, the particles are supposed to be spherical, without rotational degree of freedom; Δt is the time increment, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1^T, \mathbf{r}_2^T, \dots, \mathbf{r}_N^T)^T$ is the $3N$ -dimensional configuration vector, and $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_1^T, \dots, \mathbf{F}_N^T)^T$ describes the forces acting on the particles at the beginning of the step. \mathbf{R} is a random displacement, chosen from a Gaussian distribution with zero mean, and variance $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2 \bar{\mathbf{D}} \Delta t$. Hydrodynamic interactions (HI) between particles are introduced via the configuration dependent $3N \times 3N$ diffusion tensor $\bar{\mathbf{D}}$. When HI are neglected, $\bar{\mathbf{D}}$ becomes diagonal and constant, with eigenvalues equal to the self-diffusion coefficients of ions at infinite dilution, referred to as D_i^0 for ion i .

The calculation of the diffusion matrix is a difficult task as hydrodynamic interactions are many body interactions and as they are long-ranged, decaying as $1/r$ like electrostatic interactions. The first approximation we use in order to calculate the diffusion matrix is to assume that they are pairwise additive. This is reasonable for the systems studied here, because they have a relatively low packing fraction¹⁹ (smaller than 6% in any case). Secondly, we consider only hydrodynamic interactions between particles within the simulation box or less than a box length apart. An Ewald summation technique could be used^{20–22} to mimic an infinite system as it is done in the case of electrostatic interactions. However, these calculations are not only very time consuming but they also are not reasonable from a physical point of view in our case, as they assume an instantaneous propagation of HI at a very long distance. A characteristic time scale can be obtained from the time dependent Navier–Stokes equations, $\tau \approx L^2/(D)$, where D is the kinematic viscosity of the solvent. For water at 298 K we obtain a relaxation time of about 1 ps for distances of 10 nm. The time step of our Brownian dy-

namics simulation is in fact smaller than 1 ps with a simulation box length of about 10 nm. Finally, as the radii of ions studied in the present work are of the order of a water molecule length and also as ions are modelled as charged *soft* spheres, it would not be meaningful to use some lubrication theory to calculate hydrodynamic interactions between particles close to each other. To model hydrodynamic interactions we then use here the Rotne–Prager diffusion tensor,^{3,23,24}

$$\bar{\mathbf{D}}_{ij} = D_i^0 \bar{\mathbf{I}} \delta_{ij} + (1 - \delta_{ij}) \frac{k_B T}{8 \pi \eta r_{ij}^3} \left(\bar{\mathbf{I}} r_{ij}^2 + \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} + \frac{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}{r_{ij}^2} \left(\frac{1}{3} \bar{\mathbf{I}} r_{ij}^2 - \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \right) \right), \quad (2)$$

where $\bar{\mathbf{D}}_{ij}$ is a 3×3 submatrix of $\bar{\mathbf{D}}$, containing the elements $D[3i - 2 \dots 3i, 3j - 2 \dots 3j]$. Here η is the viscosity of the solvent, σ_i is the Stokes radius of the i th particle, δ_{ij} the Kronecker symbol, and r_{ij} the distance between particles i and j . The Rotne–Prager tensor is always positive definite, even for particles in close contact, and its divergence is zero.

The efficiency of the simulation is improved by evaluating the probability of each displacement $\Delta \mathbf{r}$ with a Smart Monte Carlo criterion,^{1,25} this allows us to increase the time step with respect to the classical Brownian dynamics method.

III. CALCULATION OF THE MUTUAL DIFFUSION COEFFICIENT

The calculation of the mutual diffusion coefficient D_m of an electrolyte requires at first a nonequilibrium thermodynamic calculation. D_m is indeed related to the Onsager's coefficients $L_{\alpha\beta}$ through¹¹

$$D_m = \frac{Q_1 D_2^* + Q_2 D_1^*}{Q_1 + Q_2} \quad (3)$$

with

$$Q_\alpha = z_\alpha (z_1 L_{\alpha 1} + z_2 L_{\alpha 2}) \quad (4)$$

and

$$D_\alpha^* = \frac{1}{C_\alpha} \left(L_{\alpha 1} \frac{\partial P}{\partial C_1} + L_{\alpha 2} \frac{\partial P}{\partial C_2} \right), \quad (5)$$

where z_α is the charge of species α , C_α its concentration per unit volume, and P the osmotic pressure of the solution.

Equation (3) involves thus two kinds of contributions: an equilibrium one and a non-equilibrium one. The first one is the derivative of the osmotic pressure against the concentration, $\partial P / \partial C_\alpha$, which may be obtained from the compressibility formula,²⁶

$$\frac{1}{k_B T} \frac{\partial P}{\partial C_\alpha} = 1 - 4 \pi \sum_\beta C_\beta \int_0^\infty c_{\alpha\beta}(r) r^2 dr, \quad (6)$$

where $c_{\alpha\beta}(r)$ is the direct correlation function between species α and β . On the other hand, the $L_{\alpha\beta}$ coefficients may be obtained in the framework of the Raineri–Friedman's formalism²⁷ concerning the distinct diffusion coefficients.³⁷

Thus, the coefficients $L_{\alpha\beta}$ are related to the self-diffusion coefficients D_{α}^s and to the distinct diffusion coefficients $D_{\alpha\beta}^d$, where α and β label the species, through²⁸

$$L_{\alpha\beta} = \delta_{\alpha\beta} \frac{C_{\alpha}}{k_{\text{B}}T} D_{\alpha}^s + \frac{C_{\alpha}C_{\beta}}{k_{\text{B}}T(C_{\alpha} + C_{\beta})} D_{\alpha\beta}^d. \quad (7)$$

Both self and distinct diffusion coefficients may be obtained from Brownian dynamics simulation. The use of a linear response theory on the Smoluchowski level of description¹⁴ allows indeed to obtain the different ionic transport coefficients. The self-diffusion coefficient of species α may be calculated from¹

$$D_{\alpha}^s = D_{\alpha}^0 - \frac{1}{3} \int_0^{\infty} dt \left(\frac{1}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \times \left\langle \sum_{k=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{ik} \mathbf{F}_k(0) \cdot \sum_{l=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{il} \mathbf{F}_l(t) \right\rangle_{i \in \alpha}, \quad (8)$$

or from the mean-square displacements,

$$D_{\alpha}^s = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle_{i \in \alpha}}{6t}. \quad (9)$$

A similar formula gives the electrical conductivity.

On the microscopic level of description, the distinct diffusion coefficient $D_{\alpha\beta}^d$ is defined by²⁸

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{3} \int_0^{+\infty} \langle (N_{\alpha} + N_{\beta}) \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} dt, \quad (10)$$

where particles i and j are distinct even if they are of the same species and where N_{α} is the number of particles of species α in the system. A straightforward application of the linear response theory on the Smoluchowski level of description gives the following expression in the configuration space, analogous to Eq. (8),

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{3} \left[\langle (N_{\alpha} + N_{\beta}) \text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{ij} \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} - \int_0^{\infty} dt \frac{1}{(k_{\text{B}}T)^2} \left\langle (N_{\alpha} + N_{\beta}) \sum_{k=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{ik} \mathbf{F}_k(0) \cdot \sum_{l=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{jl} \mathbf{F}_l(t) \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} \right], \quad (11)$$

It should be noticed that the use of the latter formula to calculate the electrical conductivity from its thermodynamic expression,

$$\sigma = \sum_{\alpha=1}^2 \sum_{\beta=1}^2 z_{\alpha} z_{\beta} e^2 L_{\alpha\beta} \quad (12)$$

leads to the same result as the linear response theory on the Smoluchowski level [Eq. (10) from Ref. 1].

Self and distinct diffusion coefficients as expressed by Eqs. (8) and (11) involve two contributions: the first one is a purely hydrodynamic contribution, whereas the second one (the correlation function) takes into account both hydrody-

namic and electrostatic relaxation effects. When the Rotne-Prager tensor is used to calculate $\bar{\mathbf{D}}$, the first term of Eq. (11) is reduced to

$$\frac{1}{3} \langle (N_{\alpha} + N_{\beta}) \text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{ij} \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} = \frac{k_{\text{B}}T}{6\pi\eta} \left\langle (N_{\alpha} + N_{\beta}) \frac{1}{r_{ij}} \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j}, \quad (13)$$

where r_{ij} is the distance between particles i and j . Consequently, this expression diverges when the thermodynamic limit is taken. In the next section we propose to solve this problem by considering explicitly the solvent-fixed reference frame in the calculation; a correction factor that prevents the distinct diffusion coefficient from diverging is evaluated.

IV. MUTUAL DIFFUSION COEFFICIENT IN THE SOLVENT-FIXED FRAME OF REFERENCE

A. Theoretical and experimental frames of reference

We consider the diffusion in an electrolyte solution with $n+1$ different species α , where the solvent is denoted arbitrarily by $\alpha=0$. The (local) flow of component α , denoted by \mathbf{J}_{α} , is measured relatively to some frame of reference. The Prigogine's theorem implies that every frame of reference leads to one set of Onsager mobility coefficients $L_{\alpha\beta}$ and diffusion coefficients.²⁹ Different reference frames are considered in this paper. In the volume-fixed frame V , no net flow of volume occurs so that

$$\sum_{\alpha=0}^n V_{\alpha} \mathbf{J}_{\alpha}^V = \mathbf{0}, \quad (14)$$

where V_{α} is the partial specific volume of component α . This frame of reference is significant because the experimental diffusion coefficients can be identified with the volume-fixed ones¹³ (if the concentration gradients are small). However, transport coefficients in the continuous solvent model are most of the time calculated in the solvent-fixed frame of reference, denoted by the superscript S , where

$$\mathbf{J}_0^S = \mathbf{0}. \quad (15)$$

We propose to prove that the mutual diffusion coefficient may be computed from Brownian dynamics simulation in this reference frame in adding a correction factor to Eq. (11). We emphasize that we do not show here that Brownian dynamics simulations are performed in the solvent-fixed frame of reference. Strictly speaking, no reference frame is specified in the generalized Smoluchowski equation; the reference frame depends on the treatment of hydrodynamic interactions. If bulk models of HI without boundary conditions are chosen, such as the Oseen or the Rotne-Prager tensor, the long far velocity field of the solvent should be taken into account. By writing the linear response theory in the solvent fixed-frame of reference, all the discrepancies will be removed at the thermodynamic limit.

Such a calculation requires at first the evaluation of the solvent mean velocity. If $\bar{\mathbf{T}}$ is the hydrodynamic tensor, the velocity field of the solvent $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ at \mathbf{r} due to the forces \mathbf{F}_i on particles i at \mathbf{r}_i is

$$\mathbf{V}(\mathbf{r}) = \sum_i \bar{\mathbf{T}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \mathbf{F}_i. \quad (16)$$

The mean solvent velocity inside the system is then defined by

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{V} \int_{\text{in}} \mathbf{V}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}, \quad (17)$$

where V is the volume of the system. This velocity has to be taken into account due to the long range of hydrodynamic interactions. As the system is isolated, the total forces on the particles are zero; the mean velocity of the solvent integrated in *the whole space* is then also zero. However, the long far velocity field responsible of the solvent back flow cannot be neglected and as a matter of fact $\mathbf{v}_0 \neq 0$.

If \mathbf{r} tends to infinity, the hydrodynamic tensor is the Green function of the Stokes equation which is the Oseen tensor,

$$\bar{\mathbf{T}}_{\text{oseen}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{8\pi\eta r} \left(\mathbf{1} + \frac{\mathbf{r} \mathbf{r}}{r^2} \right). \quad (18)$$

The Fourier transform of the solvent velocity field is then, at the first order in q (reciprocal Fourier variable of r) and by using the Oseen tensor,

$$\mathbf{V}(\mathbf{q}) = \frac{1}{q \rightarrow 0} \sum_k i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathbf{F}_k}{\eta q^2}. \quad (19)$$

This means that a dipolar hydrodynamic field which cannot be neglected should appear at long distances.

B. Flux of particles in the solvent-fixed frame of reference

In order to be explicitly in the solvent-fixed frame of reference, we subtract the velocity of the solvent to the flux of particles. We follow the method of Raineri and Friedman¹⁷ developed in the case of molecular dynamics. In the framework of the linear response theory on the Smoluchowski level,¹⁴ the flux of particles of species α when an external force $\mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}$ is applied on all the particles of species β is

$$\mathbf{J}_\alpha = \frac{1}{3k_B T V} \left\langle \sum_{m \in \alpha} \sum_{n \in \beta} \left(\text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{mn} - \int_0^\infty \frac{dt}{(k_B T)^2} \right. \right. \\ \left. \left. \times \sum_{k=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{mk} \mathbf{F}_k(0) \cdot \sum_{l=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{nl} \mathbf{F}_l(t) \right) \right\rangle \mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}, \quad (20)$$

where the \mathbf{F}_k are the internal forces between particles. The mean solvent velocity is calculated by taking the Fourier transform of Eq. (16) except that now $\mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}$ is added to the forces applied on particles of species β . For large values of r ($q \rightarrow 0$) and by using the Oseen tensor, we obtain

$$\mathbf{V}(\mathbf{q}) = \sum_{q \rightarrow 0}^k e^{i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_k} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathcal{F}_k}{\eta q^2}, \quad (21)$$

with \mathcal{F}_k the force on particle k which is simply \mathbf{F}_k , plus $\mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}$ if k is a particule of species β . The external force modifies the first order term which becomes

$$\mathbf{V}(\mathbf{q}) = \sum_{q \rightarrow 0}^{N_\beta} \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{\mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}}{\eta q^2} \quad (22)$$

$$= \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{q} \mathbf{q}}{q^2} \right) \frac{N_\beta \mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}}{\eta q^2}. \quad (23)$$

In the reciprocal space, the mean solvent velocity is then

$$\mathbf{v}_0 = \frac{1}{V} \int \bar{\mathbf{T}}_{\text{oseen}} N_\beta \mathbf{F}_\beta^{\text{ext}} d^3 \mathbf{r}. \quad (24)$$

Then, the flux \mathbf{J}_α^S of α in the solvent-fixed frame of reference is obtained by subtracting this mean solvent velocity to Eq. (20),

$$\mathbf{J}_\alpha^S = \mathbf{J}_\alpha - C_\alpha \mathbf{v}_0. \quad (25)$$

C. Expression of the mutual diffusion coefficient

From Eqs. (25), (20), and

$$\mathbf{J}_\alpha^S = \left(\delta_{\alpha\beta} \frac{C_\alpha}{k_B T} D_\alpha^s + \frac{C_\alpha C_\beta}{k_B T (C_\alpha + C_\beta)} D_{\alpha\beta}^d \right) \mathbf{F}_\beta^{\text{ext}}, \quad (26)$$

we get the expressions of the diffusion coefficients in the solvent-fixed reference frame. In the case of self-diffusion Eq. (8) is not modified. If the simulation box is a cube whose length is L , the distinct-diffusion coefficient becomes

$$D_{\alpha\beta}^d = \frac{1}{3} \left[\langle (N_\alpha + N_\beta) \text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{ij} \rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} \right. \\ \left. - (N_\alpha + N_\beta) \frac{k_B T \mathcal{J}}{2\pi\eta L} - \int_0^\infty dt \frac{1}{(k_B T)^2} \langle (N_\alpha + N_\beta) \right. \\ \left. \times \sum_{k=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{ik} \mathbf{F}_k(0) \cdot \sum_{l=1}^N \bar{\mathbf{D}}_{jl} \mathbf{F}_l(t) \right]_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j}, \quad (27)$$

where \mathcal{J} is a constant defined by

$$\mathcal{J} = \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \int_{-1/2}^{1/2} \frac{du dv dw}{\sqrt{u^2 + v^2 + w^2}} \quad (28)$$

$$\approx 2.380\,077\,364. \quad (29)$$

When the Rotne-Prager tensor is used to model $\bar{\mathbf{D}}$, we obtain

$$(N_\alpha + N_\beta) \left\langle \frac{\text{tr} \bar{\mathbf{D}}_{ij}}{3} - \frac{k_B T \mathcal{J}}{6\pi\eta L} \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} \\ = \frac{k_B T}{6\pi\eta} (N_\alpha + N_\beta) \left\langle \frac{1}{r_{ij}} - \frac{\mathcal{J}}{L} \right\rangle_{i \in \alpha, j \in \beta, i \neq j} \quad (30)$$

$$\approx \frac{2k_B T}{3\eta} (C_\alpha + C_\beta) \int_0^\infty r h_{\alpha\beta}(r) dr, \quad (31)$$

where $h_{\alpha\beta}(r)$ is the total pair correlation function. Equation (31) stands only when L is greater than the correlation length of the functions $h_{\alpha\beta}(r)$, i.e., $h_{\alpha\beta}(r=L) = h_{\alpha\beta}(\infty) = 0$. The computation of expression (30) requires the accurate knowledge of \mathcal{J} because both contributions of (30) are great if the number of particles is high. It should be noticed that the latter expression of $D_{\alpha\beta}^d$ (27) combined with Eq. (12) leads also to Eq. (10) from Ref. 1 for the electrical conductivity. This result is consistent with the fact that the conductivity does not depend on the reference frame.

Finally, a correction has to be taken into account to compare simulation results to experiments, because the mutual diffusion coefficient of the electrolyte solution, D_m^S , was obtained in the solvent-fixed reference frame while the measurements are performed in the volume-fixed frame of Ref. 11,

$$D_m^V = \Phi D_m^S, \quad (32)$$

where Φ is the volume fraction of the solvent. Φ can be calculated from the density of the solution.^{11,30}

V. RESULTS AND DISCUSSION

Aqueous solutions of KCl and LiCl are simulated at 298.15 K for four concentrations: 0.5, 1, 1.5, and 2 mol dm⁻³. For all systems, the solvent-averaged interaction potential between the ions is modeled by pairwise repulsive soft-core interactions³¹ and the Coulomb part,

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{B_{ij}e^2}{12(a_i+a_j)} \left(\frac{a_i+a_j}{r} \right)^{12} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}. \quad (33)$$

Here a_i is the radius of the i th ion, ϵ_0 the dielectric constant of the vacuum, ϵ_r the relative dielectric constant of the pure solvent, taken equal to 78.3, e the elementary charge, and B_{ij} is an adjustable parameter. The coefficients B_{ij} are chosen in order that the minimum of the cation–anion potential corresponds to the sum of the radii a_i+a_j and the same rule is kept for other pairs: In any case $B_{ij}=0.01277$. Ionic radii are chosen in order that this interaction potential yields the same osmotic coefficients as MSA calculations, since MSA-transport calculations yield results in excellent agreement with experimental data.¹¹

The self-diffusion coefficients at infinite dilution are deduced from conductivity experiments,⁸ $D_{Li^+}^0 = 1.029 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, $D_{K^+}^0 = 1.956 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹, and $D_{Cl^-}^0 = 2.032 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹. The diffusion matrix is calculated with the same approximations as those used previously¹ which lead to transport coefficients in good agreement with experimental data.^{2,4} Moreover, the minimum image convention is used here without any cutoff; it should be noticed that in that case, the diffusion matrix may be not positive definite, which prevents it from calculating the random displacement and then from performing the simulation. For that reason, we could not simulate LiCl solutions at 1.5 and 2 mol dm⁻³ with hydrodynamic interactions. In each simulation, 216 ions were placed in a cubic box with periodic conditions. To compute

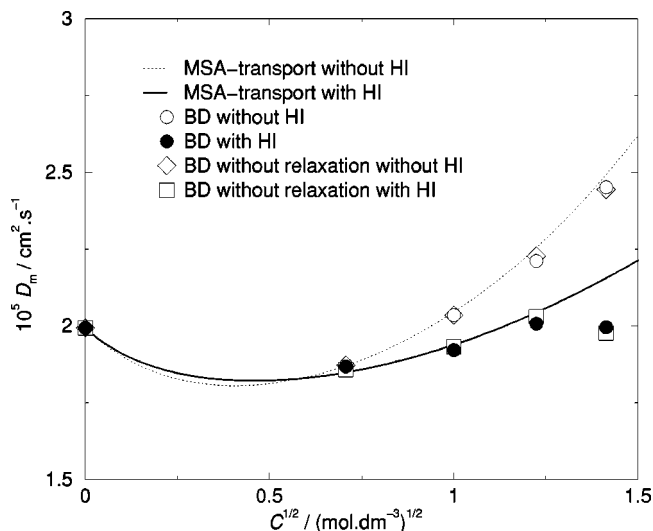


FIG. 1. Mutual diffusion coefficient of KCl in water at 298.15 K as a function of the square root of the electrolyte concentration: comparison between MSA transport calculations and Brownian dynamics simulations.

the soft core interactions we used a spherical cutoff of half a box length, applying the minimum image convention. Coulomb interactions were computed by using the Ewald summation technique^{32,33} with the conducting boundary condition. The parameters of the Ewald summation were optimized according to the recipes proposed by Lobaskin and Linse.³⁴ The simulation time step Δt was chosen such that the acceptance ratio remained higher than 70%. For both electrolytes, the time step was 0.1 ps for the two lower concentrations and 0.05 ps in other cases. Structural and dynamical properties were calculated by averaging over five successive trajectories, each containing 50 000 time frames, while the equilibration runs contained at least 15×10^4 time frames. All correlation functions as well as the mean square displacements were computed by applying Fast Fourier Transform techniques.³⁵

Two sets of simulation runs have been performed for each system, the first one takes into account hydrodynamic interactions between ions whereas the second one neglects them. All transport coefficients have been computed by using the formulas given in the preceding sections. The derivative of the osmotic pressure against the concentration were obtained from hypernetted chained (HNC) calculations with the same interaction potentials as in the simulations. Indeed it has been previously shown that HNC calculations and BD simulations lead to the same pair correlation functions for 1–1 electrolytes in aqueous solution when $1/r$ ¹² interaction potentials are used.¹

Figures 1 and 2 present the simulation results compared to the MSA-transport calculations; here the mutual diffusion coefficients are given in the solvent-fixed reference frame. It must be noticed that MSA-transport calculations are in excellent agreement with experimental data.¹¹ Here, they are used as a guide for the eyes since the resulting curves constitute—after a reference frame correction—good fits of the experimental data in this range of concentration. Moreover, the different contributions in the mutual diffusion coefficient calculated within this transport theory can be com-

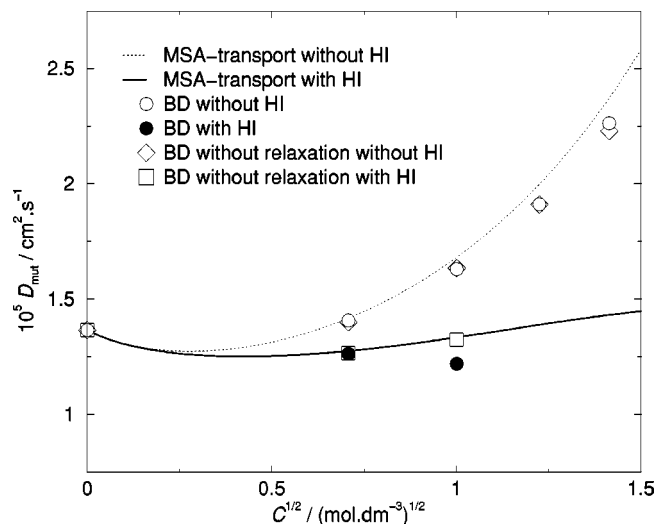


FIG. 2. Mutual diffusion coefficient of LiCl in water at 298.15 K as a function of the square root of the electrolyte concentration: comparison between MSA transport calculations and Brownian dynamics simulations.

pared with the corresponding results of the BD simulations. For each electrolyte, two sets of results are given: the first one obtained when hydrodynamic interactions are neglected and the second one when they are taken into account. On the other hand, the relaxation effects may be neglected if the contributions to D_m coming from the correlation functions in Eqs. (8) and (27) cancel. Results obtained without these terms (the correlation functions) are also presented in Figs. 1 and 2.

Whether hydrodynamic interactions are taken into account or not the agreement between simulations and analytical calculations is very good. Moreover, we show that the relaxation effect, which cancels exactly in analytical calculations, seems to have little influence on the simulation results, at least for the more symmetrical electrolyte KCl. In the case of LiCl, a small difference appears between BD results with and without relaxation effects, at the highest concentration. This difference may be due to some coupling between hydrodynamics and relaxation effects which are neglected in the analytical theory.

For the most concentrated KCl solution, we observe a small discrepancy between simulations with hydrodynamic interactions and analytical calculations. This may be due first to a less reliable result of the analytical theory in concentrated solutions and perhaps also to the difference between the interaction potentials used in the analytical treatment and in simulations (charged hard spheres for the first one and charged soft spheres for the second one). Particles are all the more close to each other as the solution is concentrated, and the softness of the interaction potential is more felt in that case.

Finally, Fig. 3 presents the molar electrical conductivity of the solutions computed from Brownian dynamics with hydrodynamic interactions which is compared to experiments and analytical calculations. We observe an excellent agreement between simulation results and experimental data. For the most concentrated solutions, the simulation results

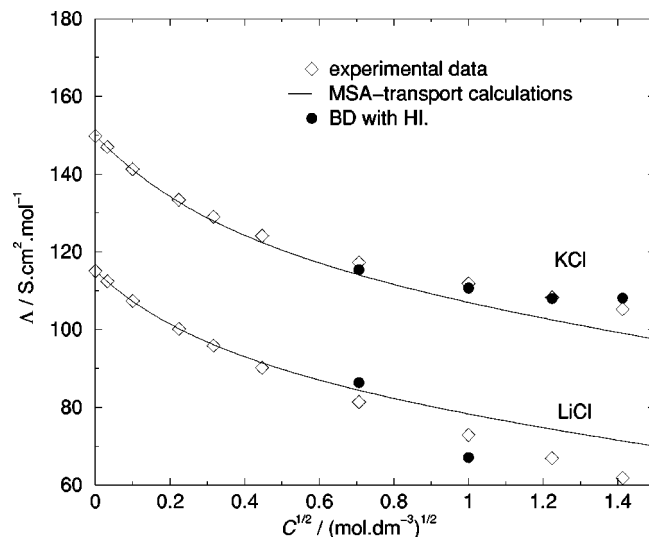


FIG. 3. Molar conductivity of LiCl and KCl in water at 298.15 K as functions of the square root of the electrolyte concentration: comparison between MSA transport calculations and Brownian dynamics simulations.

are even closer to experimental data than the MSA-transport calculations.

VI. CONCLUSION

We have obtained an expression for the mutual diffusion coefficient of electrolyte solutions which is usable in Brownian dynamics simulations. In particular, by considering explicitly the solvent-fixed frame of reference we have calculated a correction factor which prevents the distinct diffusion coefficient from diverging. We have computed the mutual diffusion coefficient of KCl and LiCl aqueous solutions from Brownian dynamics in the framework of the primitive model at room temperature. We have obtained results in good agreement with MSA-transport calculations, which agree very well with experiments. In particular, the relaxation effect was shown to have little influence on the mutual diffusion coefficient.

The present study will be extended to the case of associated electrolytes, for which only analytical theories are available.

¹M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999).

²M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Mol. Liq.* **85**, 45 (2000).

³M. Jardat, O. Bernard, C. Treiner, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8462 (1999).

⁴T. Olynyk, M. Jardat, D. Krulic, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7394 (2001).

⁵M. Jardat, T. Cartailier, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **115**, 1066 (2001).

⁶J.-F. Dufreche, O. Bernard, P. Turq, A. Mukherjee, and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095902 (2002).

⁷H. J. V. Tyrell and K. R. Harris, *Diffusion in Liquids* (Butterworths, London, 1984).

⁸R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Butterworths, London, 1970).

⁹D. G. Leaist and N. Curtis, *J. Solution Chem.* **28**, 341 (1999).

¹⁰V. M. M. Lobo and J. L. Quaresma, *Electrochim. Acta* **35**, 1433 (1990).

¹¹J.-F. Dufreche, O. Bernard, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **116**, 2085 (2001).

¹²H. L. Friedman, F. O. Raineri, and M. D. Wood, *Chem. Scr.* **29A**, 49 (1988).

- ¹³S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (Dover, New York, 1983).
- ¹⁴B. U. Felderhof and R. B. Jones, *Physica A* **119A1**, 591 (1983).
- ¹⁵H. Falkenhagen, W. Ebeling, and W. D. Kraeft, in *Ionic Interactions*, edited by S. Petrucci (Academic, New York, 1971), pp. 61–116.
- ¹⁶W. Ebeling, R. Feistel, G. Kelbg, and R. Sändig, *J. Non-Equil. Thermodyn.* **3**, 11 (1978).
- ¹⁷F. O. Raineri and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **91**, 5633 (1989).
- ¹⁸D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).
- ¹⁹C. W. J. Beenaker and P. Mazur, *Physica A* **120**, 388 (1983).
- ²⁰B. Cichocki and B. U. Felderhof, *Physica A* **159**, 19 (1989).
- ²¹E. R. Smith, I. K. Snook, and W. V. Meegen, *Physica A* **143**, 441 (1987).
- ²²H. Hasimoto, *J. Fluid Mech.* **5**, 317 (1959).
- ²³J. Garcia de la Torre and V. A. Bloomfield, *Q. Rev. Biophys.* **14**, 81 (1981).
- ²⁴J. Rotne and S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50**, 4831 (1969).
- ²⁵P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4628 (1978).
- ²⁶J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, New York, 1986).
- ²⁷F. O. Raineri, M. D. Wood, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **92**, 649 (1989).
- ²⁸E. C. Zhong and H. L. Friedman, *J. Phys. Chem.* **92**, 1685 (1988).
- ²⁹J. G. Kirkwood, R. L. Baldwin, P. J. Dunlop, L. J. Gosting, and G. Keg-
eles, *J. Chem. Phys.* **33**, 1505 (1960).
- ³⁰J.-P. Simonin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**, 3519 (1996).
- ³¹P. S. Ramanathan and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **54**, 1086 (1971).
- ³²S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **373**, 27 (1980).
- ³³M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford University Press, Oxford, 1989).
- ³⁴V. Lobaskin and P. Linse, *J. Chem. Phys.* **109**, 3530 (1998).
- ³⁵G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller, and M. Schiller, *Comput. Phys. Commun.* **91**, 191 (1995).
- ³⁶H. G. Hertz and R. Mills, *J. Phys. Chem.* **82**, 952 (1978).
- ³⁷This D^d formalism is close to the velocity cross correlation function formalism developed by Hertz and Mills (Ref. 36).

3 Simulation des électrolytes dissymétriques

3.1 Solutions de cryptate de potassium

Collaboration avec Olivier Bernard et Claude Treiner, chercheurs CNRS au LI2C

– publication [16]

Les cryptands sont des molécules bicycliques aux extrémités desquelles se trouvent deux atomes d'azote, les cycles étant constitués de chaînes hydrocarbonées contenant des atomes d'oxygène. L'ensemble de la molécule forme une cavité intramoléculaire capable de complexer des cations. Nous avons plus précisément étudié le 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8,8,8]hexacosane, que nous appellerons 222 suivant la nomenclature plus traditionnelle de ces systèmes. Les ions alcalins sont susceptibles d'être complexés par le cryptand 222, l'ion potassium ayant parmi eux la plus grande affinité pour cette molécule. La structure du cation cryptate ainsi formé est présentée sur la figure 6. La valeur de la constante de complexation avec l'ion potassium dans l'eau est telle que l'on peut considérer que si cryptand et KCl sont mélangés en quantités équimolaires, tous les ions potassium sont encagés dans les cryptands. Les solutions de cryptate de potassium ainsi obtenues sont des solutions d'un électrolyte dissymétrique en taille mais symétrique en charge. Le cation cryptate est peu flexible et grossièrement sphérique, il peut donc être traité comme une particule brownienne sphérique.

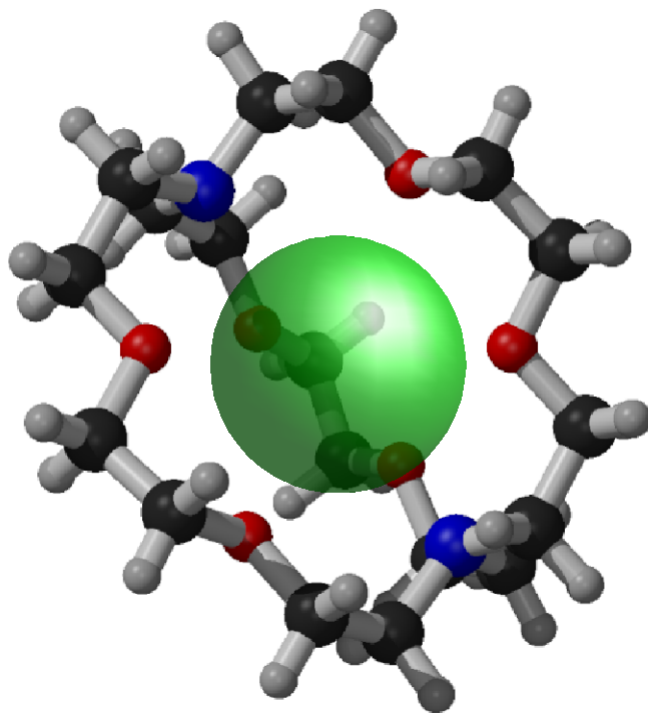


FIG. 6 – Molécule de cryptand [2,2,2] encageant un ion potassium.

Les propriétés structurales et dynamiques de solutions aqueuses de cryptands et de sels de cryptates ont fait l'objet de plusieurs études au laboratoire LI2C^{36,37,38}, et un certain nombre de données concernant ces solutions sont donc accessibles. Nous avons proposé de calculer la conductivité électrique de solutions aqueuses diluées de cryptate de potassium et de la confronter à des déterminations expérimentales précises (réalisées avec Claude Treiner), afin de tester la validité de la méthode de simulation pour ces systèmes dissymétriques. Les travaux antérieurs fournissent le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de l'ion cryptate, ainsi que les paramètres d'un potentiel d'interaction ajustés pour retrouver les facteurs de structure expérimentaux issus d'expériences de diffusion de neutrons. Ce potentiel d'interaction contient un terme attractif, aux courtes distances seulement, en plus de l'habituelle répulsion à courte portée et du potentiel coulombien. On voit déjà la différence de comportement entre cet électrolyte partiellement organique et les sels simples, ces derniers ayant toujours été modélisés comme des sphères presque dures, chargées.

Notre étude, qui concernait des solutions aqueuses entre 0,05 et 0,15 mol/L, à température ambiante, a montré les résultats suivants :

1. Le potentiel d'interaction qui permettait de retrouver les facteurs de structure expérimentaux, obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles, conduit à une surestimation d'environ 10 % de la conductivité électrique. Ceci signifie que des phénomènes d'association entre contre-ions, vraisemblablement de nature chimique étant donnée la faible valence des ions, ont été sous-estimés. Pour rendre compte de ce phénomène, nous avons modifié les paramètres de l'attraction à courte portée, en intensifiant l'attraction, et nous avons ainsi pu rendre compte de l'évolution expérimentale de la conductivité dans ce domaine de concentration.
2. Les coefficients d'autodiffusion ont été calculés et ne sont pratiquement pas influencés par les interactions hydrodynamiques. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les solutions sont assez diluées. Il faut noter de plus que l'évaluation des interactions hydrodynamiques est peu précise dans ce cas, à cause des très courtes distances entre les ions.

L'intérêt de la méthode de dynamique brownienne est ici qu'elle fournit le comportement d'un système décrit avec un potentiel d'interaction complexe, contenant des parties attractives, ce que les théories du transport des électrolytes ne peuvent généralement pas facilement traiter. Cependant, la forme du potentiel d'interaction retenue met en jeu trois paramètres indépendants par ion et il est probable que plusieurs jeux de paramètres permettent de rendre compte de la conductivité expérimentale. La simulation mésoscopique dans un cas comme celui-ci montre donc aussi sa limite : il est vraisemblable que la nature atomique des molécules de cryptands devrait être prise en compte. La présence des chaînes hydrocarbonées peut en effet conduire à des interactions spécifiques avec les molécules de solvant que les modèles à solvant continu ne pourront pas intégrer.

³⁶Kunz *et coll.*, J. Chem. Phys. **97**, 5647 (1992)

³⁷Cartailler *et coll.*, Mol. Phys. **80**, 833 (1993)

³⁸Rossy-Deluc *et coll.*, Mol. Phys. **82**, 701 (1994)

3.2 Solutions de tungstosilicate de sodium

Collaboration avec Thierry Olynyk, alors doctorant (directeur Pierre Turq)

– publication [12]

La thèse de Thierry Olynyk portait essentiellement sur l'étude des propriétés de transport de l'anion tungstosilicate en solution aqueuse, dans le but de confronter une nouvelle fois modélisation brownienne et déterminations expérimentales, sur un exemple d'électrolyte dissymétrique en charge comme en taille. La dissymétrie en taille est ici du même ordre que dans les solutions de chlorure de cryptate, sauf que le gros ion est anionique au lieu de cationique. L'ion tungstosilicate, de formule $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ appartient à la famille des polyoxométallates ou hétéropolyanions. Cet ion est lourd, quasiment sphérique (cf. figure 7), de rayon cristallographique égal à 0,525 nm, et rigide. En solution aqueuse il est stable pour des valeurs de pH inférieures à 4. Dans ce domaine, il relève donc parfaitement d'une modélisation brownienne.

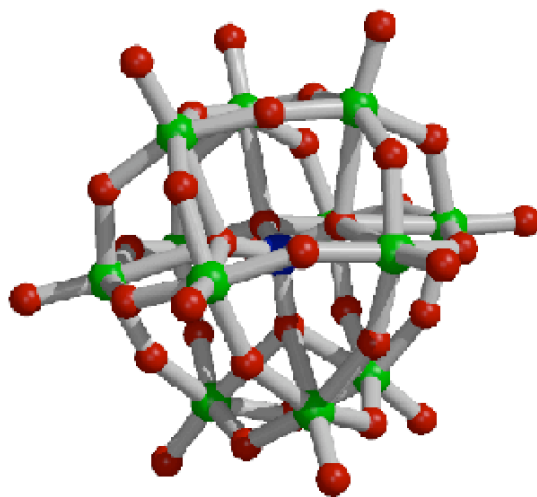


FIG. 7 – Ion tungstosilicate $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$.

La modélisation brownienne d'un électrolyte nécessite la connaissance des coefficients de diffusion à dilution infinie des ions. Cette grandeur étant inconnue pour l'anion tungstosilicate, elle a été évaluée à partir d'expériences de voltamétrie cyclique à signaux carrés de potentiel, en collaboration avec Denise Krulic, du laboratoire LI2C. Cette méthode électrochimique permet d'accéder au coefficient de diffusion d'un ion possédant des propriétés rédox, en présence d'un électrolyte support beaucoup plus concentré. Pour obtenir le coefficient de diffusion à *dilution infinie*, il faut extrapoler à la concentration nulle en sel support les valeurs obtenues pour des concentrations en sel support variables. L'extrapolation a été réalisée en utilisant les résultats de la théorie du transport des électrolytes qui donnent le coefficient de diffusion d'un traceur en présence d'un électrolyte support³⁹. La valeur obtenue à 298 K est : $D^\circ = (0,51 \pm 0,02) \times 10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$.

La conductivité électrique de solutions de tungstosilicate de sodium a par ailleurs été mesurée pour plusieurs concentrations en électrolyte. L'effet de la présence supplémentaire de sulfate de sodium

³⁹Bernard *et coll.*, J. Phys. Chem. **96**, 398 (1992)

ou de chlorure de sodium a été étudié. Des simulations numériques de dynamique brownienne des mêmes systèmes ont été réalisées, pour quelques valeurs de la concentration seulement à cause de la longueur des calculs. Dans tous les cas, les ions sont modélisés par des sphères chargées, interagissant par une répulsion à courte portée en $1/r^{12}$ en plus des interactions coulombiennes, cette modélisation étant donc du même type que celle utilisée pour les sels simples. La conductivité électrique est aussi calculée en utilisant les résultats de la théorie analytique prenant en compte la présence de trois ions distincts⁴⁰.

Les résultats obtenus sont résumés ci-dessous :

- La simulation brownienne ainsi que les théories analytiques calculent une conductivité électrique en bon accord avec les résultats expérimentaux, dans le cas du tungstosilicate de sodium (pas de sel ajouté).
- En présence de sulfate de sodium, les simulations et les calculs surestiment la conductivité, d'autant plus que la proportion de sel ajouté augmente.
- En présence de chlorure de sodium, les calculs conduisent à des résultats proches des expériences.

L'interprétation de ces résultats fait appel à des phénomènes d'association apparaissant en milieu sulfate, que ni les théories analytiques, ni la modélisation brownienne ne prennent en compte. En revanche, la modélisation est tout à fait satisfaisante pour le sel de tungstosilicate seul.

⁴⁰Durand-Vidal *et coll.*, J. Phys. Chem. **100**, 17345 (1996)

3.3 Électrolytes très dissymétriques : Électrolytes modèles 1-10, 2-20 et 1-20

- publications [3,9,14]
- la publication 14 est donnée à la suite de ce chapitre

La méthode de dynamique brownienne ayant prouvé son efficacité pour traiter les cas des électrolytes simples et légèrement dissymétriques, il était logique d'essayer de décrire des électrolytes très dissymétriques. Ce travail peut être vu comme une première étape vers l'étude de colloïdes stabilisés par les charges, dont les interactions sont traditionnellement modélisées par des potentiels effectifs à un composant seulement, c'est à dire que la présence des contre-ions et celle du sel ajouté ne sont pas prises en compte explicitement. Un des objectifs de notre étude est donc d'examiner l'influence des contre-ions sur les propriétés de ces systèmes.

Nous avons choisi de simuler le comportement d'électrolytes modèles du type 1-10, 1-20 et 2-20, à température ambiante, car plusieurs travaux concernant leurs propriétés d'équilibre ont déjà été publiés^{41,42,43}. La simulation des propriétés dynamiques de tels systèmes est difficile à cause de la grande différence entre les échelles de temps caractéristiques du déplacement des deux espèces. La simulation doit être suffisamment longue pour que le macroion ait parcouru une distance significative, et l'incrément de temps doit être suffisamment petit pour que les forces subies par les contre-ions puissent être considérées constantes pendant ce pas. La méthode que nous avons développée, permettant l'utilisation de pas d'intégration relativement longs et simulant donc le comportement d'un système sur des durées relativement longues, fournira les propriétés dynamiques en plus des propriétés d'équilibre.

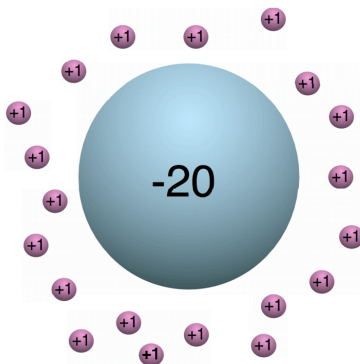


FIG. 8 – Représentation schématique de l'électrolyte 1-20 avec un rapport des tailles de 2 pour 15.

Plus précisément, nous avons simulé le comportement des électrolytes 1-10, 1-20 et 2-20, pour des concentrations molaires entre 0,005 et 0,05 mol/L, soit des fractions volumiques comprises entre 4 et 44 %. Le rayon du macroion est toujours égal à 1,5 nm tandis que celui du contre-ion vaut 0,2 nm. Pour fixer les idées, nous avons schématiquement représenté l'électrolyte 1-20 sur la figure 8. Le potentiel d'interaction est du même type que celui utilisé pour les sels simples : il contient une

⁴¹Hribar *et coll.*, Mol. Phys. **87**, 1317 (1996)

⁴²Lobaskin et Linse, J. Chem. Phys. **111**, 4300 (1999)

⁴³Hribar et Vlachy, J. Phys. Chem. B **104**, 4218 (2000)

partie répulsive à courte portée, en $1/r^9$, en plus des interactions coulombiennes. Les paramètres du potentiel sont tels que le minimum de l'énergie d'interaction entre ions de charges opposées apparaît à une distance égale à la somme des rayons. Ce modèle est exactement le même que celui qui a été utilisé par Hribar *et coll.* et Lobaskin *et coll.* pour étudier les propriétés d'équilibre. En ce qui concerne les propriétés dynamiques, le coefficient de diffusion du macroion à dilution infinie est déduit de son rayon par la relation de Stokes, tandis que celui du petit ion est pris égal au coefficient de diffusion d'un ion sodium dans l'eau. Deux types de simulations ont été menées :

- des simulations *sans* interactions hydrodynamiques, pour lesquelles 80 macroions et leurs contre-ions sont considérés dans la boîte de simulation,
- des simulations *avec* interactions hydrodynamiques, pour les concentrations les plus faibles des électrolytes 1-10 et 2-20, puisque les approximations utilisées dans le calcul de la matrice de diffusion ne sont valables que dans le cas des petites fractions volumiques. Le nombre de macroions placés dans la boîte de simulation est réduit à 30 afin de conserver des durées de calcul raisonnables.

Dans tous les cas, nous avons évalué les coefficients de diffusion à partir des écarts quadratiques moyens. Nous avons aussi dans certains cas calculé les temps de résidence des contre-ions au voisinage des macroions, en utilisant la méthode développée initialement pour étudier la solvation en dynamique moléculaire⁴⁴. Les valeurs de l'énergie du système et des coefficients osmotiques ainsi que les fonctions de distribution radiales que nous avons obtenus sont identiques aux résultats des travaux antérieurs, pour les concentrations les plus faibles (0,005 à 0,02 mol/L).

Nous avons obtenu deux types de résultats intéressants : les premiers concernent le comportement des solutions assez concentrées, à 0,05 mol/L, concentration qui correspond à une fraction volumique d'environ 44 %, ce cas n'ayant pas été envisagé auparavant, et les seconds concernent les propriétés de diffusion pour les trois plus faibles concentrations.

Propriétés des solutions concentrées

Pour la concentration la plus élevée, nous avons observé une cristallisation partielle des trois électrolytes (cf. figure 9) :

- Dans le cas du 1-10, les macroions « gèlent », c'est à dire que leur coefficient de diffusion devient extrêmement faible (il ne vaut plus que 10 % de sa valeur à dilution infinie), et adoptent une structure désordonnée. Dans le même temps, les contre-ions continuent à se déplacer, avec un coefficient de diffusion assez élevé (80 % de la valeur à dilution infinie).
- Dans les cas des 1-20 et 2-20, les macroions « cristallisent » et adoptent une structure cubique à faces centrées⁴⁵. Leur coefficient de diffusion devient extrêmement faible (il ne vaut plus que quelques % de sa valeur à dilution infinie). Une fois encore, les petits ions conservent un mouvement diffusif, avec un coefficient de diffusion égal à environ 70 % de la valeur à dilution infinie dans le 1-20 et à 50 % de la valeur à dilution infinie dans le 2-20. Les fonctions de distribution radiales entre ions de charges opposées, qui présentent un minimum, permettent d'évaluer le nombre de contre-ions présents en moyenne à la distance au macroion qui correspond à ce

⁴⁴Impey *et coll.*, J. Phys. Chem. **87**, 5071 (1983)

⁴⁵Notons que les axes cristallins de la structure obtenue diffèrent des axes de la boîte de simulation.

minimum. On trouve 50 pour le 1-20 et 22 pour le 2-20. Ces valeurs excèdent largement la neutralité, à cause des courtes distances entre macroions : les « couches » de contre-ions condensés autour des macroions s'interpénètrent. Enfin, les temps de résidence des petits ions autour des macroions restent du même ordre de grandeur que pour les plus faibles concentrations, ce qui montre encore une fois que les petits ions continuent à se déplacer. On peut donc dire qu'on observe ici une « association dynamique » entre macroions et petits ions : si le nombre de contre-ions condensés au voisinage des macroions est grand en moyenne, les échanges dans cette couche sont nombreux et relativement rapides.

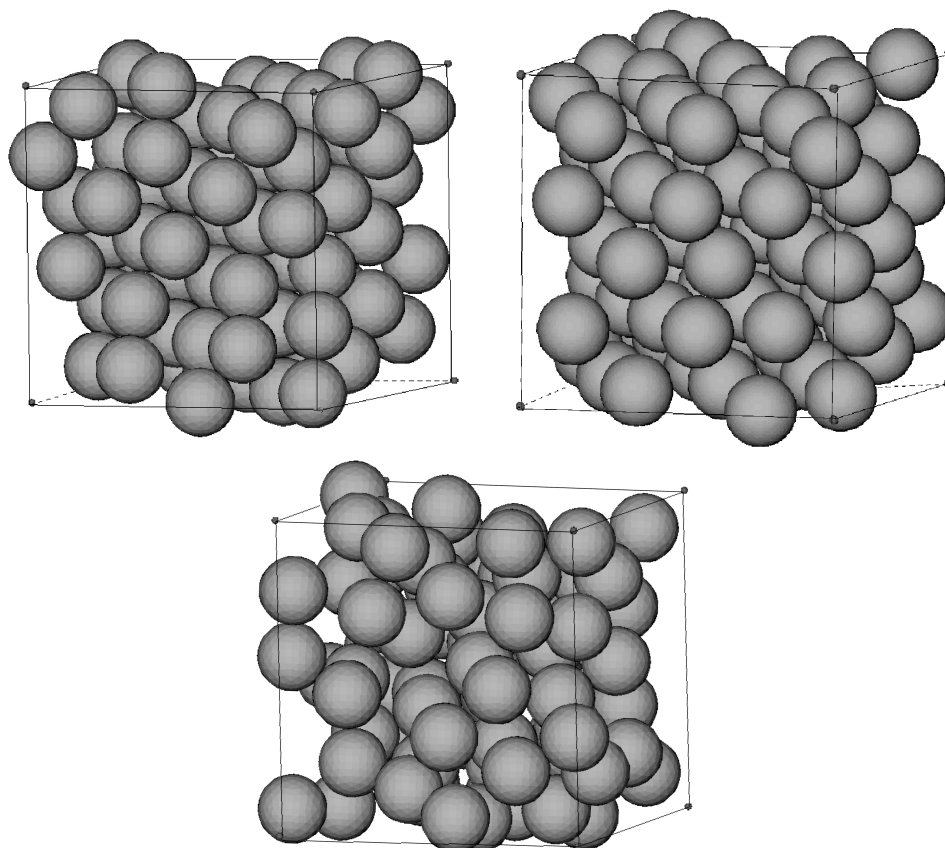


FIG. 9 – Configurations typiques obtenues par simulation de dynamique brownienne pour les électrolytes 1-10 (en bas), 1-20 (en haut à gauche) et 2-20 (en haut à droite), à 0,05 mol/L, à température ambiante. Seuls les macroions sont représentés.

Autodiffusion dans les solutions diluées

Les coefficients de diffusion des deux espèces ont été calculés avec et sans interactions hydrodynamiques⁴⁶. Les résultats sont présentés sur la figure 10 et appellent plusieurs remarques :

- Les coefficients de diffusion des petits ions varient peu avec la concentration par rapport à ceux des macroions. Ceci est grossièrement en accord avec la tendance donnée par la loi limite

⁴⁶Notons que les résultats sans interactions hydrodynamiques avec 30 ou 80 polyions dans la boîte de simulation coïncident.

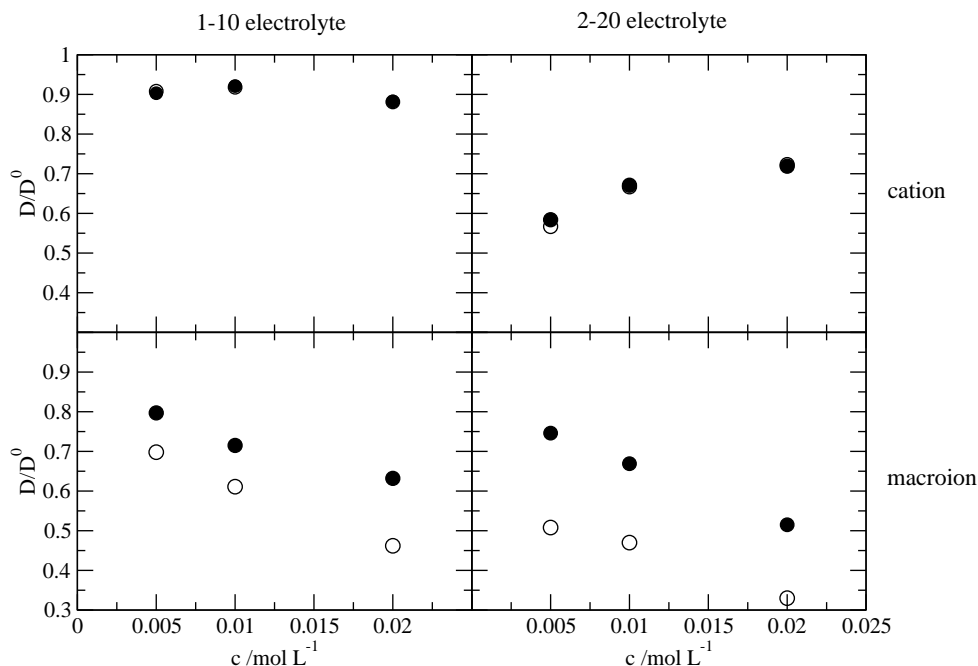


FIG. 10 – Coefficients de diffusion des ions dans les électrolytes 1-10 et 2-20 en fonction de la concentration en électrolyte, à 298 K, obtenus par simulation de dynamique brownienne, rapportés à la valeur à dilution infinie. Les cercles évidés correspondent aux simulations sans interactions hydrodynamiques et les cercles pleins aux simulations avec interactions hydrodynamiques.

d’Onsager qui prévoit une diminution du coefficient de diffusion proportionnelle au carré de sa charge.

- Les coefficients de diffusion des petits ions calculés sans et avec interactions hydrodynamiques coïncident.
- Les interactions hydrodynamiques ont une grande influence sur l’autodiffusion des macroions. Cette augmentation est systématique, et elle est comprise entre 15 et 40 % selon les cas. Signalons que l’incertitude sur les coefficients d’autodiffusion est d’environ 5 % (elle est évaluée en calculant la variance des résultats obtenus pour plusieurs trajectoires indépendantes).

On voit donc ici que l’influence des interactions hydrodynamiques sur la diffusion est considérable, comparativement au cas des électrolytes simples où l’augmentation relative n’était que de 5 % pour les solutions les plus concentrées. En fait, d’autres études, effectuées par d’autres voies, prévoient des effets de ce type dans les suspensions stabilisées par les charges^{47,48}. L’exemple suivant des solutions micellaires est aussi instructif car dans ce cas, nous disposons de valeurs expérimentales des coefficients d’autodiffusion.

⁴⁷Nägele et Baur, *Physica A* **245**, 297 (1997)

⁴⁸Härtl *et coll.*, *J. Phys. : Condens. Matter* **12**, A287 (2000)

3.4 Électrolytes très dissymétriques : Cas particulier des solutions micellaires de DTAB

Collaboration avec Serge Durand-Vidal, Maître de Conférences au LI2C

- publication [5]
- la publication 5 est donnée à la suite de ce chapitre

Un exemple réel de solution ionique contenant des espèces chargées dissymétriques en taille et en charge est celui des solutions micellaires constituées à partir de molécules de tensioactifs chargées. La détermination expérimentale de la conductivité électrique de ces milieux est précise et relativement aisée. Nous avons choisi d'étudier des solutions aqueuses de bromure de dodécyl-triméthylammonium (DTAB). La conductivité électrique de ces solutions a été mesurée⁴⁹. L'exploitation des résultats à l'aide de la théorie analytique de la conductivité a permis de déterminer un certain nombre de paramètres du modèle qui a ensuite été simulé par dynamique brownienne.

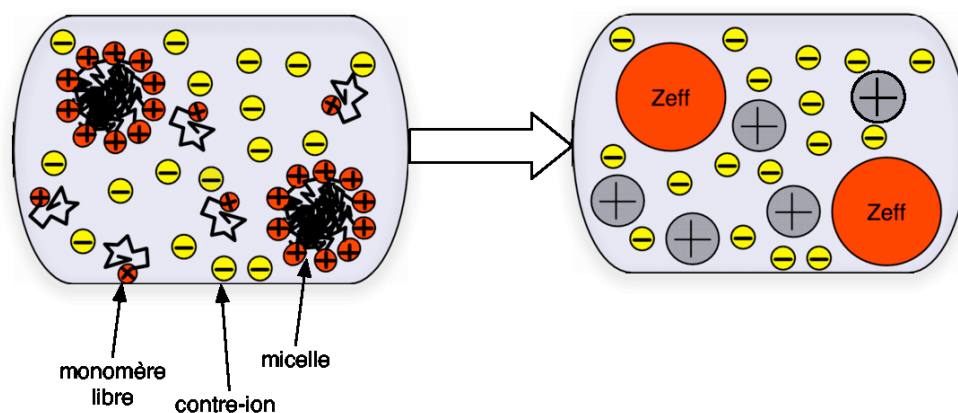


FIG. 11 – Représentation schématique de la modélisation utilisée pour les solutions micellaires au delà de la concentration micellaire critique.

Il nous faut d'abord dire quelques mots de cette modélisation. En effet, une solution micellaire est a priori un système complexe : au delà de la concentration micellaire critique (c.m.c.) elle contient, en plus des molécules d'eau, les micelles, les contre-ions et les molécules de tensioactifs libres. Dans ce domaine, la concentration en monomères libres est toujours égale à la c.m.c. et la concentration en contre-ions est égale à la concentration totale en tensioactifs. Quant à la concentration en micelle, elle dépend du nombre d'agrégation moyen, n_{agre} , c'est à dire du nombre de tensioactifs qui forment la micelle. Ce nombre est en général assez élevé, et vaut 60 dans les solutions de DTAB⁵⁰. Étant donnée cette grande valeur, on peut raisonnablement supposer qu'un certain nombre de contre-ions sont condensés sur la surface de la micelle, et que celle-ci est donc caractérisée par une charge effective Z_{eff} . De plus, nous supposons que toutes les espèces sont sphériques et interagissent par l'intermédiaire d'un potentiel du même type que précédemment (sphères molles chargées). Le principe de la modélisation est représenté schématiquement sur la figure 11.

⁴⁹ par Serge Durand-Vidal

⁵⁰ Bales et Zana, J. Phys. Chem. B **106**, 1926 (2000)

Un certain nombre de paramètres doivent être déterminés avant de mener les simulations numériques : la charge effective des micelles, les tailles des particules, les coefficients de diffusion des ions à dilution infinie. Pour cela, Les valeurs expérimentales de la conductivité électrique avant et après la c.m.c. ont été exploitées, à l'aide des théories analytiques du transport, dont la version « trois ions » existe pour le calcul de la conductivité⁵¹. Plus précisément, nous avons procédé comme suit :

1. le coefficient de diffusion de l'ion bromure à dilution infinie ainsi que son rayon ont été pris dans la littérature,
2. le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie du monomère ont été ajustés pour rendre compte de la conductivité *avant la c.m.c.*, le rayon étant pris égal à son rayon de Stokes et donc inversement proportionnel au coefficient de diffusion,
3. le coefficient d'autodiffusion à dilution infinie de la micelle, et la charge effective ont été ajustés pour rendre compte de la conductivité *après la c.m.c.*, le rayon étant encore égal au rayon de Stokes.

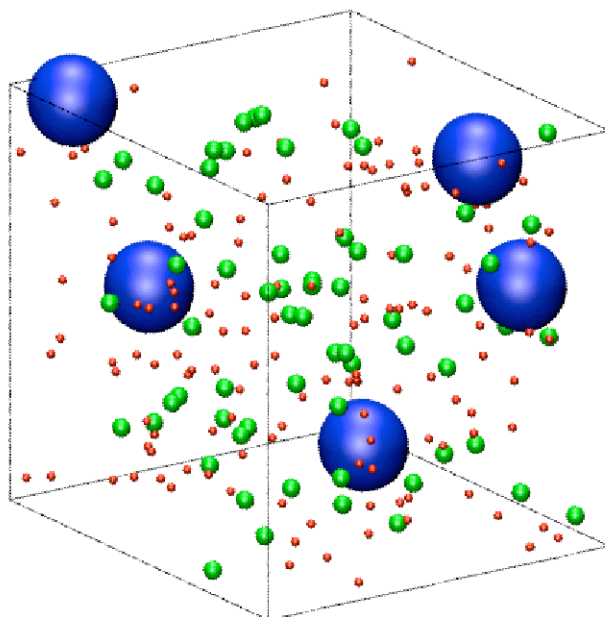


FIG. 12 – Configuration typique du modèle de solution de DTAB obtenue par simulation de dynamique brownienne. En bleu, les micelles, en vert, les monomères et en rouge les contre-ions bromure.

Il est important de noter que finalement, trois paramètres indépendants seulement ont été ajustés, et qu'ils l'ont été sur des grandeurs différentes (la conductivité avant et après la c.m.c.). Finalement, les valeurs des paramètres retenues sont : $D_{\text{Br}^-}^{\circ} = 2,079 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, $a_{\text{Br}^-} = 1,97 \times 10^{-10} \text{ m}$, $D_{\text{mon}}^{\circ} = 0,580 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $a_{\text{mon}} = 4,20 \times 10^{-10} \text{ m}$, $Z_{\text{eff}} = 16$, $D_{\text{micelle}}^{\circ} = 0,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $a_{\text{micelle}} = 20,4 \times 10^{-10} \text{ m}$. Ces deux dernières valeurs sont proches de résultats obtenus par diffusion de lumière⁵².

⁵¹Durand-Vidal *et coll.*, J. Phys. Chem. **100**, 17345 (1996)

⁵²Walrand *et coll.*, J. Phys. (Paris) **47**, 1565 (1986)

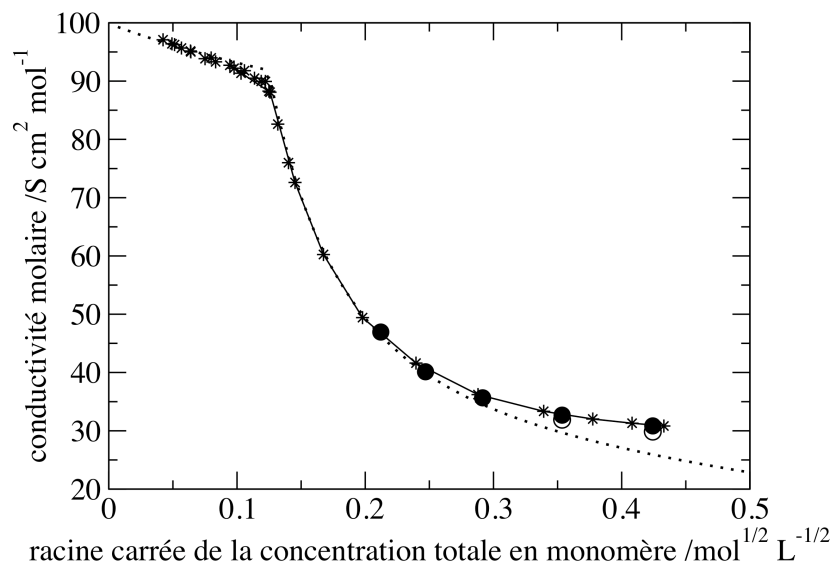


FIG. 13 – Conductivité électrique à 298 K de solutions aqueuses de DTAB en fonction de la concentration totale en monomère. Valeurs expérimentales : étoiles, simulations avec interactions hydrodynamiques, avec 5 micelles dans la boîte de simulation : cercles pleins, simulations avec interactions hydrodynamiques, avec 10 micelles dans la boîte de simulation : cercles vides, théorie analytique : pointillés.

Les simulations de dynamique brownienne ont toutes été effectuées au delà de la c.m.c., pour 5 concentrations totales en monomère différentes. Le nombre de micelles dans la boîte de simulation est faible et vaut soit 10 soit 5, afin de conserver des durées de calculs raisonnables. Une configuration typique obtenue par simulation est représentée sur la figure 12.

La conductivité électrique calculée par simulation (cf. figure 13) est en excellent accord avec les déterminations expérimentales. Aux plus hautes concentrations, la simulation rend mieux compte du comportement expérimental que la théorie analytique, ce qui n'est pas étonnant vu la dissymétrie en charges du système. On peut aussi noter que les résultats obtenus avec 5 ou 10 micelles dans la boîte de simulation coïncident.

Les coefficients d'autodiffusion ont aussi été calculés (cf. figure 14). Dans ce dernier cas, des déterminations expérimentales du coefficient de diffusion de la micelle existent⁵³. Comme dans le cas des électrolytes 1-10 et 2-20, on observe que l'influence des interactions hydrodynamiques est nulle sur les espèces monovalentes mais importante sur le macroion (augmentation d'environ 20 %). De plus, les résultats sont en meilleur accord avec les déterminations expérimentales quand les interactions hydrodynamiques sont calculées.

3.5 Conclusion

Les résultats les plus marquants de ces études sont ceux qui concernent les électrolytes très dissymétriques. Nous avons étendu le domaine d'application de la dynamique brownienne et montrons l'importance des interactions hydrodynamiques sur les propriétés diffusives des polyions en présence

⁵³Tominaga *et coll.*, J. Chem. Soc. Faraday Trans. **89**, 3459 (1993)

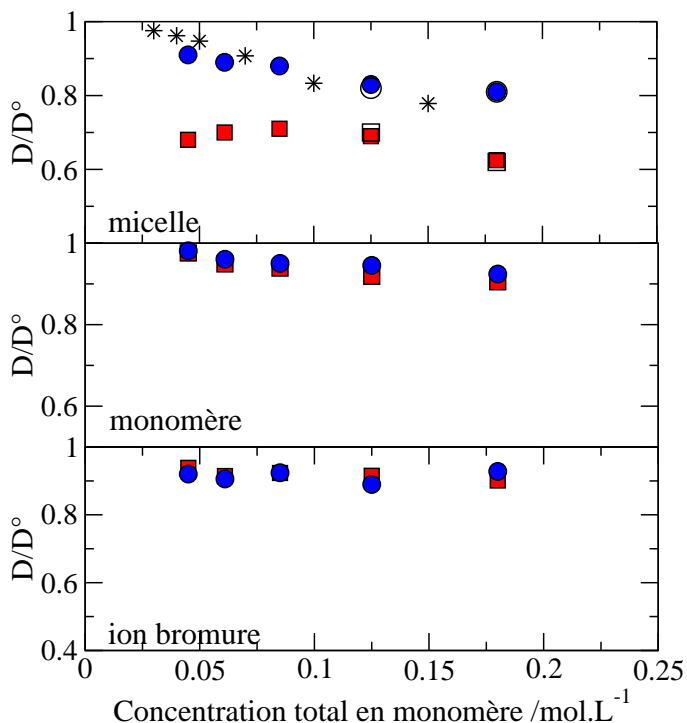


FIG. 14 – Coefficients de diffusion des ions à 298 K dans des solutions aqueuses de DTAB en fonction de la concentration totale en monomère. Valeurs expérimentales : étoiles, simulations avec interactions hydrodynamiques (IH) : cercles bleus, simulations sans IH : carrés rouges.

de leurs contre-ions. Il faut rappeler ici que si les théories analytiques du transport décrivent très bien la conductivité électrique des électrolytes dissymétriques, y compris dans le cas où trois espèces ioniques sont présentes, elles n'ont pas été développées pour la description de l'autodiffusion dans ces systèmes. De plus, les théories de l'autodiffusion qui existent pour les électrolytes simples ne tiennent pas compte de l'influence des interactions hydrodynamiques. La simulation prend donc tout son sens ici : pour un modèle de solution donné, *une* simulation fournit tous les coefficients de transport des ions sans approximation supplémentaire.

Publication n°14 de la liste de publications :

Counterion and polyion dynamics in highly asymmetrical electrolyte solutions,
J. Chem. Phys. **115**, 1066, (2001)

Counterion and polyion dynamics in highly asymmetrical electrolyte solutions

M. Jardat,^{a)} T. Cartailier, and P. Turq

*Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, Boîte Postale 51, Université P. et M. Curie,
4 Place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France*

(Received 2 January 2001; accepted 9 April 2001)

Aqueous solutions of 1–10, 1–20, and 2–20 electrolytes with an asymmetry in size of 2:15 are studied for several volume fractions between 4% and 44%. The use of an efficient Brownian dynamics simulation method allows the investigation of the structural and dynamical properties of these systems. The pair interaction potential between ions is modeled by a pairwise soft-core repulsion ($1/r^9$) and the Coulomb interaction. Self-diffusion coefficients of both polyions and counterions are calculated. The residence times of counterions in the vicinity of polyions are also computed. It is shown that a crystallization of macroions in a face centered cubic phase occurs for the 1–20 and 2–20 electrolytes at the highest concentration. In the 1–10 electrolyte at the same volume fraction, the macroions stay in a disordered structure. In any case the residence time of counterions around polyions is relatively small. Indeed, the self-diffusion of counterions is slightly increased in the 2–20 electrolyte when the electrolyte concentration is increased, whereas it is roughly constant in the other systems. Finally, the self-diffusion coefficients of polyions decrease strongly with regards to the infinite dilution, especially as they are charged. © 2001 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1376425]

I. INTRODUCTION

For several years the study of structural and dynamical properties of charge-stabilized colloidal suspensions has attracted considerable interest from an experimental and theoretical point of view. Most often the studied systems consist of large macroion particles (about 1–100 nm), their counterions, and an added salt which screens the repulsive electrostatic interactions between polyions and stabilizes the suspension. Recent reviews of the current knowledge of charge-stabilized colloids in the fluid phase can be found, e.g., in Refs. 1 and 2. The one-component models which describe the macroion–macroion interactions through DLVO-like potentials are widely used to interpret experimental data. These models usually consider that the strong electrostatic coupling between ions of opposite charges leads to an ionic condensation. This allows the definition of an effective charge for the macroions and the derivation of the effective interaction potential between them. This concept of ionic condensation has been widely used in the field of linear polyelectrolytes as well as for colloidal suspensions. In the latter case many definitions of the effective charge have been proposed and a brief review of this subject has recently been done by Belloni.³

Nevertheless, the one-component models, which usually neglect the finite size of small ions and the interactions between them, may be inadequate in the detailed description of polyion systems at finite concentrations.^{4,5} Theoretical calculations and computer simulations based on the primitive model, which considers explicitly all solute particles as charged hard spheres, have shown that the influence of coun-

terions on the structural properties of colloidal suspensions may be striking. For example, correlations between small ions can generate an attractive force between like-charged macroions.^{6–9} In this context, several articles have recently been published concerning the structural properties of highly asymmetrical electrolytes in solution, with charge asymmetry of 1–20 and 2–20^{10–14} or 1–60 to 3–60,^{15–18} the 1–20 and 1–60 representing aqueous micellar solutions of sodium *n*-octylsulfate and sodium *n*-dodecylsulfate. Monte Carlo results reported by Hribar and Vlachy show that an attraction between macroions of charges –20 is possible if counterions are multivalent¹¹ and may yield clustering of macroions.^{13,14} Recently Linse and Lobaskin^{17,18} demonstrated that the strong reduction of the repulsive double-layer force due to trivalent counterions leads to an aggregation of the polyions. Attraction effects may however depend on the precise nature of the short-range macroion–counterion interaction.¹²

All these studies of highly asymmetrical electrolytes based on two-component models concern the structural and thermodynamical properties of the solutions. Here we propose to go back to these systems in order to investigate their dynamical properties with the help of numerical simulation. The Brownian dynamics (BD) which describes the suspension on a mesoscopic scale appears to be the appropriate method. However, the different length and time scales of macroions and counterions in such systems make the simulation of their properties rather tricky. The first difficulty concerns the long-range electrostatic interactions which must be properly taken into account. This can be performed via the well-known Ewald summation technique;¹⁹ in the case of highly asymmetric electrolytes, recipes of optimization have

^{a)}Electronic mail: jardat@ccr.jussieu.fr

recently been proposed by Lobaskin and Linse.¹² Another important point concerns the dynamics of ions: The simulation length must be sufficiently large in order that both counterions and polyions cover a significant distance. Nevertheless, in the classical framework of Brownian dynamics,^{20,21} a small time step must be chosen to sample the short-ranged forces sufficiently well in order to avoid unrealistic overlaps of the particles. We propose here to use an efficient Brownian dynamics simulation method, called smart BD,²² which was recently proposed. In that method, displacements of the particles obtained from the stochastic equation of motion were accepted with a criterion known from the Smart Monte Carlo algorithm.²³ This allowed one to choose large time steps and to generate long trajectories for the particles; a description of hydrodynamic interactions was included. The smart BD method allowed the calculation of transport coefficients of simple electrolyte solutions,²² electrolyte mixtures,²⁴ and cryptate solutions²⁵ in good agreement with experimental data.

In the present work the smart BD method is used to study 1–20, 2–20, and 1–10 electrolyte solutions, with an asymmetry in size of 2:15, for four macroions densities between 3×10^{-6} and $30 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$, which correspond to concentrations between 0.005 and 0.05 mol L⁻¹. All the ions are explicitly considered, which imposes to take into account a large number of particles (80 macroions in the simulation box plus their counterions). At the moment we do not include hydrodynamic interactions because of the considerable amount of computer time needed. The pair interaction potential between particles is exactly the same as the one previously used by Hribar *et al.*¹⁰ and Lobaskin and Linse:¹² it contains a soft-core repulsion and the Coulomb interaction. The highest concentration ($30 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$ for the macroions) was not considered by the latter authors. Our work is mainly focused on the dynamical properties of ions: We calculate the self-diffusion coefficients of both macroions and counterions. Up to now the dynamics of ions in the counterionic shell was not examined: We also propose to calculate the residence times of small ions in the vicinity of polyions. For that, we extend the calculation method of the residence time of water molecules in the coordination shells of ions in solution²⁶ to the present situation.

The paper is organized as follows. Section II is devoted to the simulation procedure: the BD algorithm is briefly recalled, the calculation of self-diffusion coefficients and of the residence time are presented, and finally the parameters of simulations are given. Section III concerns the simulation results and a discussion.

II. METHOD

A. Smart Brownian dynamics algorithm

On the mesoscopic time scale of Brownian dynamics, one considers that the velocities of the solute are always in equilibrium with the solvent part. The motions are consequently described in position space only. The time interval between two successive observations of the configuration then exceeds the so-called inertial time $\tau = D_{\text{ion}} M_{\text{ion}} / k_B T$, where M_{ion} is the ionic mass, D_{ion} the ionic self-diffusion

coefficient, k_B the Boltzmann constant, and T the absolute temperature. The numerical simulation on this level is based on a stochastic equation of motion for the displacement $\Delta \mathbf{r}$ from t to $t + \Delta t$ of the N particles,^{20,27}

$$\Delta \mathbf{r} = \left(\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \right) \Delta t + \mathbf{R}, \quad (1)$$

where $\beta = 1/k_B T$. Here, the particles are supposed to be spherical, without rotational degree of freedom; Δt is the time increment, $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1^T, \mathbf{r}_2^T, \dots, \mathbf{r}_N^T)^T$ is the $3N$ -dimensional configuration vector, and $\mathbf{F} = (\mathbf{F}_1^T, \dots, \mathbf{F}_N^T)^T$ describes the forces acting on the particles at the beginning of the step. \mathbf{R} is a random displacement, chosen from a Gaussian distribution with zero mean, $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, and variance $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2\mathbf{D} \Delta t$. Hydrodynamic interactions between particles could be introduced via the configuration dependent $3N \times 3N$ diffusion tensor \mathbf{D} . In the present work, we neglect these indirect interactions between particles. The matrix \mathbf{D} is then diagonal and constant, with eigenvalues equal to the self-diffusion coefficients of ions at infinite dilution, referred to as D_i^0 for ion i .

When hydrodynamic interactions are neglected, the displacement $\Delta \mathbf{r}$ from configuration μ at time t to configuration ν at time $t + \Delta t$, obtained from Eq. (1), is accepted according to the acceptance criterion:^{22,23}

$$P = \min(1, \exp(-\beta \rho')), \quad (2)$$

where

$$\rho' = U_N(\nu) - U_N(\mu) + \frac{1}{2} (\mathbf{F}_\mu + \mathbf{F}_\nu) \cdot \Delta \mathbf{r} + \frac{\beta D^0 \Delta t}{4} (\mathbf{F}_\nu^2 - \mathbf{F}_\mu^2). \quad (3)$$

Here U_N denotes the potential energy of the system. The indices μ and ν refer to the configurations μ and ν , respectively. It should be noted that the calculation of the acceptance probability is much more time consuming when hydrodynamic interactions are included.²²

B. Dynamical properties

1. Residence time

To calculate the residence time of counterions in the vicinity of polyions, we follow Impey *et al.*²⁶ First of all, we define the characteristic distance R_c between a macroion and a counterion under which the latter is supposed to be condensed on the macroion. In the present case, R_c is chosen equal to the distance at which the radial distribution function of the counterion–macroion pair has its first minimum. Then a function $P_{ij}(t, t_\alpha; t^*)$ is introduced, which is a property of a counterion–macroion pair and is equal to 0 or to 1. It takes the value 1 if the distance between macroion i and counterion j is smaller than R_c at both times t_α and $t_\alpha + t$, and in the interval does not exceed this value for any period longer than t^* . Under all other circumstances it takes the value 0. The averaged quantity $n(t)$, which measures the number of counterions initially condensed on a macroion and still there after a time t has elapsed, is then defined by the quantity:

$$n(t) = \frac{1}{N_t - t} \frac{1}{N_{\text{macroion}}} \sum_{\alpha=1}^{N_t - t} \sum_{i=1}^{N_{\text{macroion}}} \sum_{j=1}^{N_{\text{ion}}} P_{ij}(t, t_\alpha; t^*), \quad (4)$$

where N_t is the total number of time steps of the studied trajectory, N_{macroion} is the number of macroions in the system, and N_{ion} the number of counterions. It should be noticed that in the latter equation, t is measured in simulation time steps. It follows from Eq. (4) that $n(0)$ is the average number of counterions condensed on the macroion. The parameter t^* is introduced to take account of counterions which temporarily leave the vicinity of the macroion; it amounts to assuming that the width of the condensed layer is not strictly equal to R_c but may fluctuate around this value.

The residence time τ_{res} of counterions in the vicinity of macroions is then calculated as the characteristic time at which $n(t)$ decreases, considering that, except at short times, it has an exponential decay:

$$n(t) = n(0) \exp(-t/\tau_{\text{res}}). \quad (5)$$

2. Self-diffusion coefficients

The self-diffusion coefficient of the i th particle can be obtained either by²²

$$D_i = D_i^0 - \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \beta^2 (D_i^0)^2 \langle \mathbf{F}_i(0) \cdot \mathbf{F}_i(t) \rangle, \quad (6)$$

or by the mean square displacements

$$D_i = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0))^2 \rangle}{6t}. \quad (7)$$

C. Parameters of simulations

Aqueous solutions of 1–10, 1–20 and 2–20 electrolytes are simulated at 298 K, for four macroion concentrations: 0.004 98, 0.01, 0.02 and 0.05 mol L⁻¹, which correspond to densities between 3 and 30 × 10⁻⁶ Å⁻³ or to packing fractions between 4% and 44%. The radii of ions are 15 Å for all macroions and 2 Å for all counterions, the latter being of the order of magnitude of the sodium ion radius.

For all systems, the solvent-averaged interaction potential between the ions is modeled by pairwise repulsive soft-core interactions²⁸ and the Coulomb part:

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{C_{ij}e^2}{9(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r} \right)^9 + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r r}. \quad (8)$$

Here a_i is the radius of the i th ion, ϵ_0 the dielectric constant of the vacuum, ϵ_r the relative dielectric constant of the pure solvent, taken equal to 78.4, e the elementary charge, and C_{ij} is an adjustable parameter.

A similar interaction potential was already used to simulate the dynamical properties of simple electrolyte aqueous solutions from Brownian dynamics^{22,24} and it leads to results that agree well with experiments. In the present work, the parameters are exactly the same as those used by Hribar *et al.*¹⁰ and Lobaskin and Linse.¹² The coefficients C_{ij} are chosen in order that the minimum of the counterion–macroion potential corresponds to the sum of the radii $a_i + a_j$ and the same rule is kept for other pairs. The parameters of the interaction potential are the same at all concentrations; they are reported in Table I.

TABLE I. Parameters C_{ij} of the solvent-averaged pair interaction potential.

Particle pair type	1-20 electrolyte	2-20 electrolyte	1-10 electrolyte
Ion–ion	0.0128	0.0510	0.0128
Ion–macroion	0.2551	0.5102	0.1276
Macroion–macroion	5.1020	5.1020	1.2755

The self-diffusion coefficients at infinite dilution are $D_{\text{ion}}^0 = 1.3 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹ and $D_{\text{macroion}}^0 = 0.16 \times 10^{-5}$ cm² s⁻¹. The former is the experimental value corresponding to the sodium ion and the latter is related to the radius a_{macroion} of the macroion through the Stokes formula

$$D_{\text{macroion}}^0 = \frac{kT}{6\pi\eta a_{\text{macroion}}}, \quad (9)$$

where η is the viscosity of the pure solvent.

In each simulation, 80 macroions and their counterions were placed in a cubic box with periodic conditions. To compute the soft core interactions we used a spherical cutoff of half a box length, applying the minimum image convention. Coulomb interactions were computed by using the Ewald summation technique^{19,29} with the conducting boundary condition. The parameters of the Ewald summation were optimized according to the recipes proposed by Lobaskin and Linse.¹²

The simulation time step Δt was chosen such that the acceptance ratio remained higher than 70%; moreover, it was small with respect to the mean free path of the smaller particles ($a_{\text{ion}}^2/D_{\text{ion}}^0 = 30$ ps). For any electrolyte, the time step was 0.5 ps for the two lower concentrations and 0.3 ps in other cases. Structural and dynamical properties were calculated by averaging over five successive trajectories, each containing 33 000 time frames, while the equilibration runs contained at least 15×10^4 time frames.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Structural and thermodynamical properties

Reduced energies and osmotic coefficients of the 1–20, 2–20, and 1–10 electrolyte solutions obtained by averaging over several runs are reported in Tables II and III. Similar calculations have already been performed by Hribar *et al.*¹⁰ from Monte Carlo simulations (1–20 electrolyte)

TABLE II. Total energy of the electrolyte solutions computed from Brownian dynamics at 298 K, in NkT units.

	0.004 98 mol L ⁻¹	0.01 mol L ⁻¹	0.02 mol L ⁻¹	0.05 mol L ⁻¹
1-20	-3.151	-3.364	-3.518	-2.910
1-20 ^a	-3.151 ± 0.002	-3.362 ± 0.001	-3.519 ± 0.001	
2-20	-7.240	-7.470	-7.670	-6.900
2-20 ^b	-7.250 ± 0.002	-7.470 ± 0.001	-7.774 ± 0.001	
1-10	-1.422	-1.579	-1.682	-1.337

^aFrom Ref. 10: Monte Carlo simulations with 64 macroions in the cubic box.

^bFrom Ref. 12: Simulations with 160 macroions in the cubic box; the two intermediate concentrations are slightly different from ours (0.009 964 and 0.019 928 instead of 0.01 and 0.02 mol L⁻¹ in our case).

TABLE III. Osmotic coefficient of the electrolyte solutions computed from Brownian dynamics at 298 K.

	0.004 98 mol L ⁻¹	0.01 mol L ⁻¹	0.02 mol L ⁻¹	0.05 mol L ⁻¹
1-20	0.59	0.71	1.10	4.66
1-20 ^a	0.594	0.710	1.101	
2-20	0.35	0.46	0.94	6.42
2-20 ^b	0.351 ± 0.001	0.467 ± 0.001	0.945 ± 0.001	
1-10	0.786	0.875	1.18	3.20

^aFrom Ref. 10: Monte Carlo simulations with 64 macroions in the cubic box.

^bFrom Ref. 12: MD simulations with 160 macroions in the cubic box; the two intermediate concentrations are slightly different from ours (0.009 964 and 0.019 928 instead of 0.01 and 0.02 mol L⁻¹ in our case).

and by Lobaskin and Linse¹² from molecular dynamics (1–20 and 2–20 electrolytes). We obtain results that agree well with these previous studies.

The macroion–counterion radial distribution functions (RDFs) at 0.01 mol L⁻¹ are collected in Fig. 1. Results for the 1–20 and 2–20 electrolytes are the same as those obtained by other methods.^{10,12} As expected, the lowest height of the first peak is obtained for the less asymmetrical electrolyte.

At the highest concentration, which corresponds to a volume fraction of roughly 44%, the RDFs of the macroion–macroion pair reveal a structuring of the system (see Fig. 2). This freezing is confirmed by the values of macroion self-diffusion coefficients which become very small at this concentration (see Sec. III B and Fig. 7). It was checked in all cases that two different initial configurations yield the same equilibrium configuration and also that the same results were obtained with a larger cubic box (120 macroions instead of 80). The small shoulders appearing in the macroion–macroion RDF of the 2–20 electrolyte between 4.5 and 6 nm are due to the periodic boundary conditions: the periodicity of the obtained crystal does not exactly coincide with the one of the simulation box. Two-dimensional projections

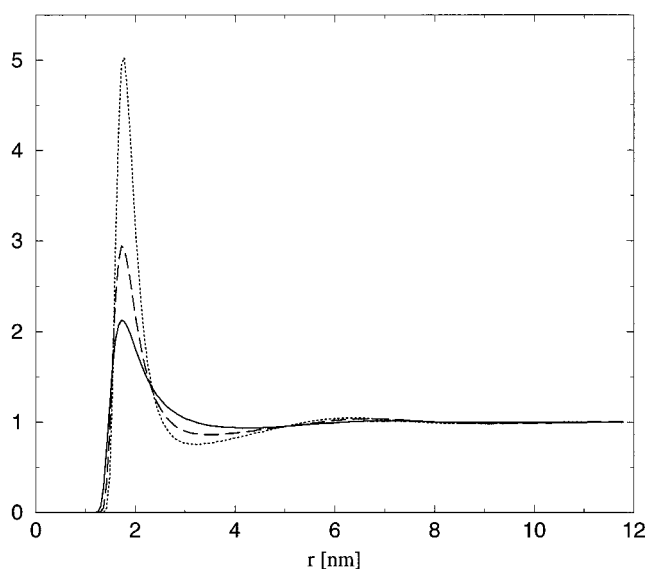


FIG. 1. Macroion–counterion radial distribution functions for the 1–10 (solid line), 1–20 (dashed line), and 2–20 (dotted line) aqueous solutions at 0.01 mol L⁻¹ at 298 K obtained using Brownian dynamics simulation.

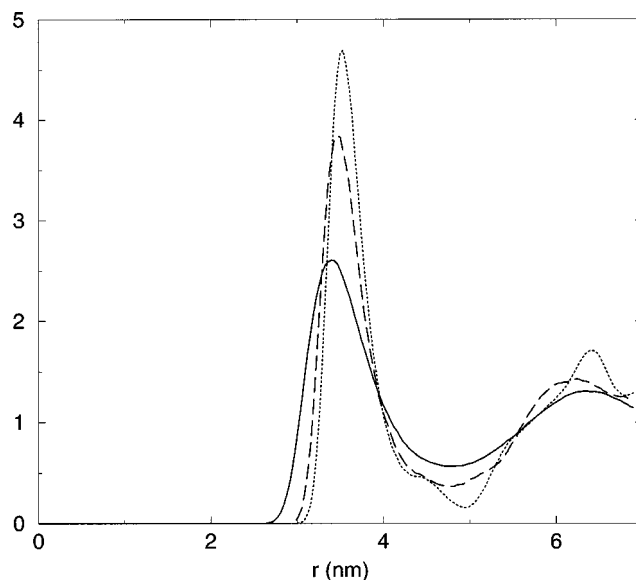


FIG. 2. Macroion–macroion radial distribution functions for the 1–10 (solid line), 1–20 (dashed line), and 2–20 (dotted line) aqueous solutions at 0.05 mol L⁻¹ at 298 K obtained using Brownian dynamics simulation.

of typical configurations of these systems are presented in Fig. 3 together with the outlines of the simulation cubic box (to simplify the figures, the counterions are not represented). For the 1–20 and 2–20 electrolytes Lobaskin and Linse¹² observed a glassy state at a macroion density of $24 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$. In our case, at $30 \times 10^{-6} \text{ \AA}^{-3}$, an ordered structure is obtained for the 1–20 and 2–20 electrolytes. Macroions in these systems crystallize in a face-centered cubic network (fcc): the coordination number calculated by integration of the macroion–macroion RDF at 45 Å (i.e., after the first peak) is 12. Note that the crystallization of the hard-sphere fluid is obtained for a packing fraction close to 49%.³⁰

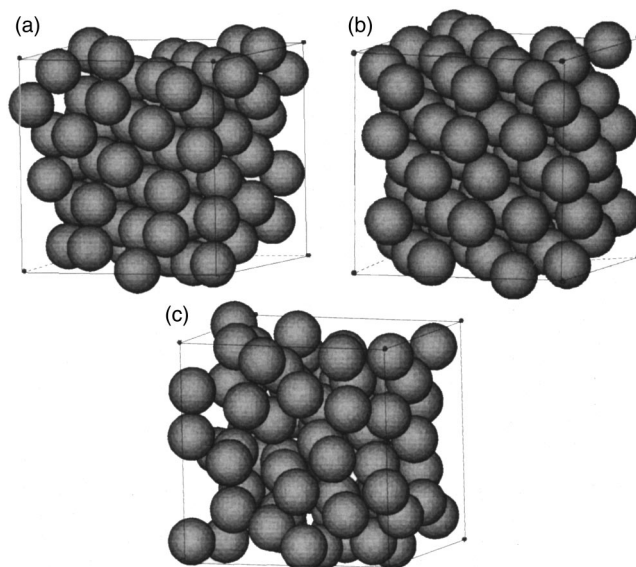


FIG. 3. Typical configurations obtained from Brownian dynamics simulations for the 1–20 (a), 2–20 (b), and 1–10 (c) electrolyte solutions at 0.05 mol L⁻¹ together with the outlines of the simulation cubic box (to simplify the figures, the counterions are not represented).

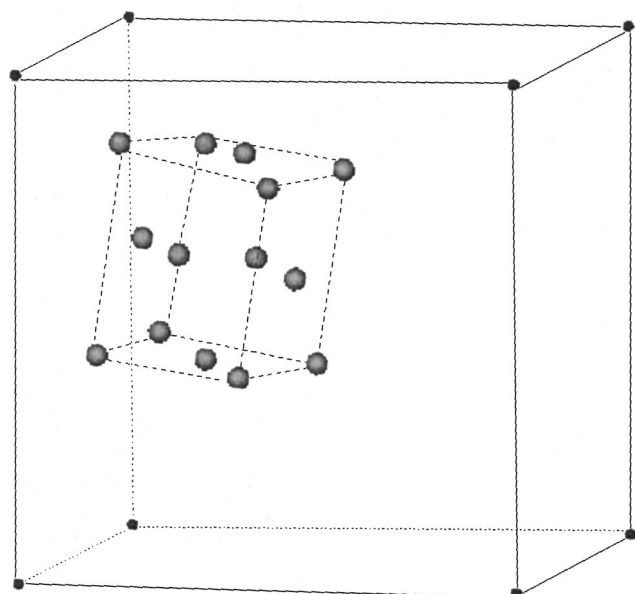


FIG. 4. Typical fcc unit cell of the macroions crystal in the 1–20 electrolyte obtained from Brownian dynamics simulation together with the outlines of the simulation cubic box (concentration: 0.05 mol L^{-1}).

An elementary cell of the macroion crystal in the 1–20 electrolyte is shown in Fig. 4. It must be noted that the axes of the crystal do not correspond to the ones of the simulation box. On the other hand, we observe that in the 1–10 electrolyte macroions do not adopt an ordered structure. These results imply that the crystallization is not only due to the high volume fraction but is also induced by the strong electrostatic repulsions.

The average numbers of counterions present at the vicinity of macroions in the 1–20 and 2–20 aqueous solutions are given in Table IV. The characteristic distance under which the small ions are considered to be condensed on the macroions corresponds in any case to the minimum of the macroion–counterion RDF. As it appears in Fig. 1 the minimum of this function for the 1–10 electrolyte is little pronounced for the three lowest concentrations; in these cases, the definition of an ionic condensation is then questionable and the coordination number was not calculated. For the 1–20 and 2–20 electrolytes, the number of condensed ions increases when the concentration increases. At the highest concentration, it exceeds the value sufficient to neutralize the macroion, which is due to the closeness of macroions. In that case, the first peak of the macroion–macroion RDF appears at a distance which roughly corresponds to the minimum of the macroion–counterion RDF so that macroions share their counterionic layers.

TABLE IV. Average number of counterions condensed on the macroions at distances lower than the minimum of the macroion–counterion radial distribution function at 298 K.

	$0.00498 \text{ mol L}^{-1}$	0.01 mol L^{-1}	0.02 mol L^{-1}	0.05 mol L^{-1}
1-20	14	15	23	50
2-20	7.5	7	9	22

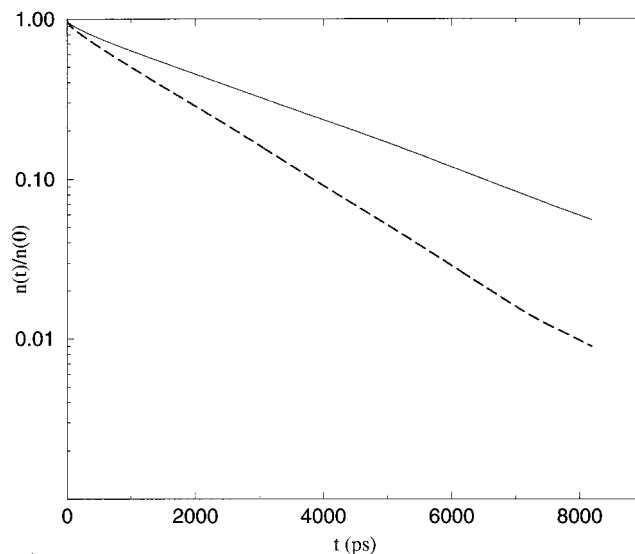


FIG. 5. Function $n(t)/n(0)$ [see Eq. (4)] which measures the number of counterions initially condensed on a macroion and still there after a time t has elapsed: 1–20 electrolyte solutions at 0.00498 (solid line) and 0.01 mol L^{-1} (dashed line).

B. Dynamical properties

In ionic liquids, including polyelectrolyte and colloidal solutions, several characteristic times are involved which are caused by different phenomena. It was already noticed (see Sec. II) that the Brownian dynamics considers time scales larger than the inertial time, which is the typical relaxation time of the particle velocities due to solvent friction. Another characteristic time is the structural relaxation time, $\tau_l = a^2/D^\circ$, which is roughly the time needed by a sphere to diffuse a distance equal to its radius a . As we are dealing with charged particles, we also have to consider the Debye relaxation time which is the characteristic time of local return to electroneutrality. The Debye time τ_D in an ideal solution is given by $\tau_D^{-1} = \sum_i q_i^2 D_i^\circ$ where q_i^2 is the contribution of ion i to the total Debye screening factor. In the present case, the evaluation of the contributions to the Debye time clearly exhibits that both polyions and counterions participate to this process as the $q_i^2 D_i^\circ$ terms are of the same order of magnitude for both species.

For time scales much larger than the characteristic Debye time, the mean square displacements should be linear as functions of time with a self-diffusion coefficient smaller than D° . On the other hand, two different self-diffusion coefficients are usually obtained for large spherical particles in solution: a short time self-diffusion coefficient for times $t \ll \tau_l$ and a long time one for times $t \gg \tau_l$.

1. Residence times

As expected, the function $n(t)$ defined by Eq. (4) decays in an accurately exponential fashion with time; Fig. 5 represents examples of these functions in a logarithmic scale. In any case, the parameter t^* was equal to 100 ps, which is equivalent to a displacement of counterions of about $L = \sqrt{D_{\text{ion}}^0 t^*} = 3 \text{ \AA}$. This distance corresponds roughly to the width of the minima of macroion–counterion RDFs, which are not sharp in 1–20 and 2–20 electrolyte solutions.

TABLE V. Residence times of the counterions in the vicinity of macroions obtained from Brownian dynamics simulations of aqueous solutions of 1–20, 2–20, and 1–10 electrolytes at 298 K.

	0.004 98 mol L ⁻¹	0.01 mol L ⁻¹	0.02 mol L ⁻¹	0.05 mol L ⁻¹
20–1	2950 ps	1750 ps	1550 ps	1750 ps
20–2	4610 ps	2260 ps	1760 ps	2030 ps

Residence times of counterions in the vicinity of macroions obtained by a linear regression of the function $\ln[n(t)/n(0)]$ are given in Table V for the 1–20 and 2–20 electrolyte solutions. For the three lower concentrations, the residence time decreases as the concentration increases. At a given macroion density, the residence time is larger for the 2–20 electrolyte than for the 1–20 one. This is due to the electrostatic attraction between ions of opposite charges, which is all the more intensive as the salt is dilute and as the counterion is charged (see also Fig. 1). On the other hand, the residence time is higher at 0.05 mol L⁻¹ than at 0.02 mol L⁻¹: the closeness of macroions in the former solution leads to the sharing of their coordination shells. In any case, the residence time is of the order of the time needed by the counterion to cover a distance $d = R_c - a_{\text{macroion}}$, which is about 25 Å ($d^2/D_{\text{ion}}^0 = 4800$ ps).

2. Self-diffusion coefficients

In ionic solution the dominant forces that determine deviations of transport processes from the ideal behavior are assumed to be relaxation forces due to the Coulomb interactions and electrophoretic forces.³¹ In the present work, we neglect hydrodynamic interactions between ions so that the dynamical properties of ions are mainly affected by electrostatic relaxation forces.

For the systems studied here, the structural relaxation time τ_l is about 30 ps for the counterions and about 14×10^3 ps for the polyions and the Debye time τ_D varies from 30 ps (2–20 electrolyte at 0.05 mol L⁻¹) to 1300 ps (1–10 electrolyte at 0.005 mol L⁻¹). In any case, the length of the simulations exceeds largely τ_D but is roughly of the order of magnitude of the characteristic time τ_l of polyions.

For both polyions and counterions linear mean square displacements as functions of time were observed. Self-diffusion coefficients of ions have been calculated using both formulas given in Sec. II B; they have been computed by applying fast Fourier transform techniques.³² Self-diffusion coefficients of the counterion and the macroion are given in Figs. 6 and 7; the ratio between the computed values and the value at infinite dilution are presented to make easier the comparison between ions of opposite charges. The precision of the calculation is better for counterions than for macroions owing to the large number of counterions in the simulation box (800–1600 particles). For the counterions the two calculations [Eqs. (6) and (7)] give identical values within less than 3%. The agreement is less good in the case of macroions and we give the average value of self-diffusion coefficients.

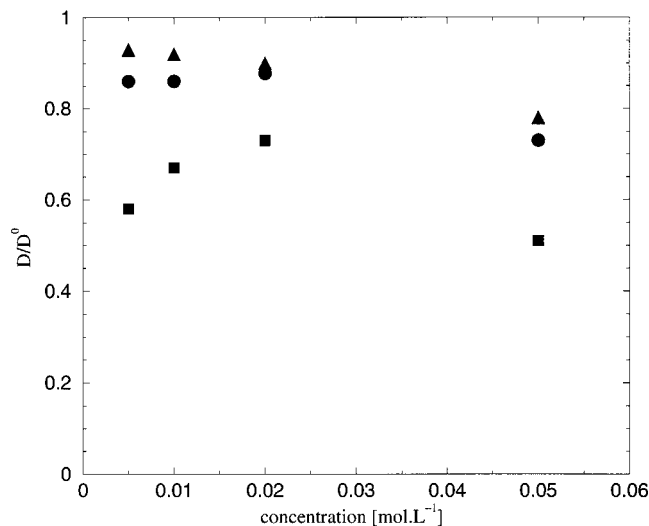


FIG. 6. Ratio between the self-diffusion coefficient of the counterion in water at 298 K obtained from Brownian dynamics simulations and the value at infinite dilution for the 1–20 electrolyte (closed circles), the 2–20 electrolyte (closed squares), and the 1–10 electrolyte (closed triangles).

The relative decrease of the self-diffusion coefficients of counterions against the infinite dilution situation is much larger for the 2–20 electrolyte than for the 1–20 and 1–10 ones. For macroions, the relative decrease is larger for the 1–20 and 2–20 than for the 1–10 electrolyte. This is qualitatively in agreement with the Onsager's limiting law³³ which expects a relative decrease of the self-diffusion coefficient of an ion proportional to the square of its charge.

Self-diffusion coefficients of small ions vary slightly when the concentration increases whereas those of macroions are strongly decreased. At the highest concentration, the macroions crystallize and do not diffuse anymore; on the other hand the counterions keep a relatively high self-diffusion coefficient.

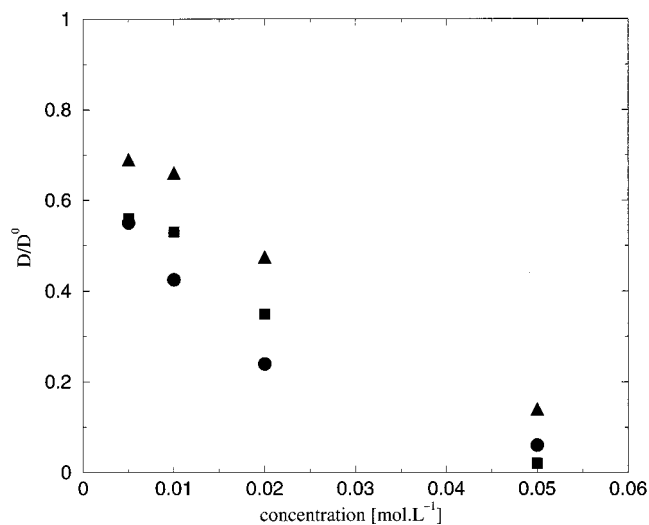


FIG. 7. Ratio between the self-diffusion coefficient of the macroion in water at 298 K obtained from Brownian dynamics simulations and the value at infinite dilution for the 1–20 electrolyte (closed circles), the 2–20 electrolyte (closed squares), and the 1–10 electrolyte (closed triangles); the values are obtained by averaging the results of the mean square displacements and the calculations from the forces.

diffusion coefficient. In the 2–20 electrolyte solution, the self-diffusion coefficient of counterions is slightly increased when the concentration varies from 0.005 to 0.2 mol L⁻¹ which is induced by the lesser electrostatic attraction with macroions.

The slowing down of the polyion diffusion which is observed here for times of the order of the structural relaxation time is due to the electrostatic relaxation of counterions and to the exchanges of counterions in the coordination shells of polyions: The residence times of counterions are smaller than the structural relaxation time of polyions τ_l by about a factor of 5 whereas the electrostatic relaxation time is largely smaller than τ_l .

Note that hydrodynamic interactions are neglected in this study although they are required to explain certain aspects of asymmetric electrolyte solutions.^{34,35} In particular, a hydrodynamic enhancement of the self-diffusion coefficients has been found in simple electrolyte solutions²² and also for macroions in the presence of an added salt (electrolyte friction phenomenon).³⁴ In the present case, such an enhancement of the polyion diffusion could be presumably expected.

IV. CONCLUSION

Structural and dynamical properties of 1–20, 2–20, and 1–10 electrolytes in aqueous solutions have been investigated with the aim of Brownian dynamics simulation for several concentrations between 0.005 and 0.05 mol L⁻¹. At the highest concentration, which corresponds to a volume fraction of about 44%, it was shown that macroions of the 1–20 and 2–20 electrolytes crystallize in a fcc network whereas the counterions keep a relatively high self-diffusion coefficient. In any case, the relative decrease of macroions self-diffusion coefficients is more important than the one of counterions. Finally, residence times of counterions around polyions are relatively small: Although the mean number of counterions in the vicinity of polyions balances the charge of the macroion, the turnover of small ions is important.

In the near future, the influence of hydrodynamic interactions on the dynamical properties of these electrolytes will be investigated.

- ¹G. Nägele, Phys. Rep. **272**, 215 (1996).
- ²Kenneth S. Schmitz, *Macroions in Solution and Colloidal Suspension* (VCH, Weinheim, 1993).
- ³L. Belloni, Colloids Surf., A **140**, 227 (1998).
- ⁴J.-P. Hansen and H. Löwen, Annu. Rev. Phys. Chem. **51**, 209 (2000).
- ⁵V. Vlachy, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 145 (1999).
- ⁶F. Oosawa, *Polyelectrolytes* (Marcel Dekker, New York, 1971).
- ⁷E. Allahyarov, I. D'Amico, and H. Löwen, Phys. Rev. Lett. **81**, 1334 (1998).
- ⁸J. Z. Wu, D. Bratko, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, J. Chem. Phys. **111**, 7084 (1999).
- ⁹J. Z. Wu, D. Bratko, H. W. Blanch, and J. M. Prausnitz, Phys. Rev. E **62**, 5273 (2000).
- ¹⁰B. Hribar, Yu. V. Kalyuzhny, and V. Vlachy, Mol. Phys. **87**, 1317 (1996).
- ¹¹B. Hribar and V. Vlachy, J. Phys. Chem. B **101**, 3457 (1997).
- ¹²V. Lobaskin and P. Linse, J. Chem. Phys. **109**, 3530 (1998).
- ¹³B. Hribar and V. Vlachy, J. Phys. Chem. B **104**, 4218 (2000).
- ¹⁴B. Hribar and V. Vlachy, Biophys. J. **78**, 694 (2000).
- ¹⁵P. Linse, J. Chem. Phys. **110**, 3493 (1999).
- ¹⁶V. Lobaskin and P. Linse, J. Chem. Phys. **111**, 4300 (1999).
- ¹⁷P. Linse and V. Lobaskin, Phys. Rev. Lett. **83**, 4208 (1999).
- ¹⁸P. Linse and V. Lobaskin, J. Chem. Phys. **112**, 3917 (2000).
- ¹⁹S. W. de Leeuw, J. W. Perram, and E. R. Smith, Proc. R. Soc. London, Ser. A **373**, 27 (1980).
- ²⁰D. L. Ermak, J. Chem. Phys. **62**, 4189 (1975).
- ²¹M. D. Wood and H. L. Friedman, Z. Phys. Chem., Neue Folge **155**, 121 (1987).
- ²²M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, J. Chem. Phys. **110**, 7993 (1999).
- ²³P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman, J. Chem. Phys. **69**, 4628 (1978).
- ²⁴M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, and G. R. Kneller, J. Mol. Liq. **85**, 45 (2000).
- ²⁵M. Jardat, O. Bernard, C. Treiner, and P. Turq, J. Phys. Chem. B **103**, 8462 (1999).
- ²⁶R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald, J. Phys. Chem. **87**, 5071 (1983).
- ²⁷N. G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry* (North-Holland, Amsterdam, 1987).
- ²⁸P. S. Ramanathan and H. L. Friedman, J. Chem. Phys. **54**, 1086 (1971).
- ²⁹M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science, Oxford, 1987).
- ³⁰J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, New York, 1986).
- ³¹R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Butterworths, London, 1959).
- ³²G. R. Kneller, V. Keiner, M. Kneller, and M. Schiller, Comput. Phys. Commun. **91**, 191 (1995).
- ³³L. Onsager and R. M. Fuoss, J. Phys. Chem. **36**, 2689 (1932).
- ³⁴M. Kollman and G. Nägele, J. Chem. Phys. **113**, 7672 (2000).
- ³⁵T. M. Squires and M. P. Brenner, Phys. Rev. Lett. **85**, 4976 (2000).

Publication n°5 de la liste de publications :

Transport coefficients of aqueous dodecyltriméthylammonium bromide solutions : comparison between experiments, analytical calculations and numerical simulations,

J. Chem. Phys. **120**, 6268, (2004)

Transport coefficients of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide solutions: Comparison between experiments, analytical calculations and numerical simulations

M. Jardat,^{a)} S. Durand-Vidal, N. Da Mota, and P. Turq
*Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR CNRS 7612, boîte postale 51,
 Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, F-75252 Paris Cedex 05, France*

(Received 22 October 2003; accepted 9 January 2004)

We study dynamical properties of ionic species in aqueous solutions of dodecyltrimethylammonium bromide, for several concentrations below and above the critical micellar concentration (cmc). New experimental determinations of the electrical conductivity are given which are compared to results obtained from an analytical transport theory; transport coefficients of ions in these solutions above the cmc are also computed from Brownian dynamics simulations. Analytical calculations as well as the simulation treat the solution within the framework of the continuous solvent model. Above the cmc, three ionic species are considered: the monomer surfactant, the micelle and the counterion. The analytical transport theory describes the structural properties of the electrolyte solution within the mean spherical approximation and assumes that the dominant forces which determine the deviations of transport processes from the ideal behavior (i.e., without any interactions between ions) are hydrodynamic interactions and electrostatic relaxation forces. In the simulations, both direct interactions and hydrodynamic interactions between solutes are taken into account. The interaction potential is modeled by pairwise repulsive $1/r^{12}$ interactions and Coulomb interactions. The input parameters of the simulation (radii and self-diffusion coefficients of ions at infinite dilution) are partially obtained from the analytical transport theory which fits the experimental determinations of the electrical conductivity. Both the electrical conductivity of the solution and the self-diffusion coefficients of each species computed from Brownian dynamics are compared to available experimental data. In every case, the influence of hydrodynamic interactions (HIs) on the transport coefficients is investigated. It is shown that HIs are crucial to obtain agreement with experiments. In particular, the self-diffusion coefficient of the micelle, which is the largest and most charged species in the present system, is enhanced when HIs are included whereas the diffusion coefficients of the monomer and the counterion are roughly not influenced by HIs. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1652427]

I. INTRODUCTION

Aqueous solutions of ionic surfactants above the critical micellar concentration (cmc) contain three charged species: the micelles, the free surfactant molecules (at a concentration equal to the cmc if one assumes the pseudophase transition model for micellization) and the counterions. Such systems are thus typical examples of highly asymmetrical electrolytes in solution. The transport properties of these mixtures—diffusion of the solutes and electrical conductivity of the solution—may be then theoretically investigated with the techniques classically used for simple electrolyte solutions. The concentration dependence of transport coefficients of electrolytes is usually studied in the framework of the primitive model, which considers the solvent as a continuous medium, characterized by its dielectric constant and its viscosity, and the solute particles as charged hard spheres. By using a linear response theory, several authors have thus extended the well-known Onsager's limiting laws^{1,2} and are able to predict diffusion coefficients and the conductivity up to the

molar range.^{3–9} In particular, by using MSA (mean spherical approximation) transport calculations, which combine Onsager's continuity equations with MSA equilibrium correlation functions, Durand-Vidal *et al.*¹⁰ obtained analytic expressions for the concentration dependence of the conductivity of solutions containing three ionic species; they already applied this description to the case of ionic surfactant systems.¹¹ In the latter case, the surfactant solution above the cmc was treated as an aqueous solution containing

- (i) spherical macroions—the micellar species—formed by the association of n_{agg} monomers. The micelle radius a_{micelle} is linked via the Stokes law to the self-diffusion coefficient at infinite dilution D_{micelle}^0 and has an apparent charge Z_{app} due to the electrostatic condensation of counterions on its surface,
- (ii) small monovalent counterions of radius a_{ion} and of self-diffusion coefficient at infinite dilution D_{ion}^0 ,
- (iii) monovalent coions—the free surfactant ions—of hydrodynamic radius a_{mon} deduced via the Stokes law from the self-diffusion coefficient at infinite dilution D_{mon}^0 .

^{a)}Electronic mail: jardat@ccr.jussieu.fr

This modeling of the surfactant solution is based on three major assumptions: first, the exchange reaction of surfactant ions between the micelle and the solution is supposed to be faster than the diffusion process; second, the ionic condensation on the micelle species is assumed to yield a constant effective charge; last, the free surfactant ion is supposed to have a spherical shape in water. The latter hypothesis, which may be the strongest one, is necessary if one wants to treat the solution on a coarse grained scale within the framework of the continuous solvent model. Note finally that we study the micellar solution for moderate total monomer concentrations, i.e., in a concentration range where dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) micelles do have a spherical shape.

Thus, several input parameters—radii of ions, effective charge of the micelle and self-diffusion coefficients at infinite dilution—are needed before the primitive model of electrolytes can be used to derive dynamical properties of surfactant solutions. In the case of the dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) in water, Durand-Vidal *et al.*¹¹ used as input parameters of their MSA-transport theory values deduced by other authors from quasielastic light scattering experiments.¹² They obtained an electrical conductivity in agreement with experimental data available at that time. We report here experimental determinations of the electrical conductivity which differ from the data given in Ref. 11 in the low concentration range. We again use the MSA-transport theory to fit another set of input parameters, slightly different from the previous one. The purpose of this paper is to compute the transport coefficients of DTAB aqueous solutions from numerical simulation with the new set of parameters for the primitive model of the solution: these calculations provide not only the electrical conductivity, but also the self-diffusion coefficients of ions as functions of the total monomer concentration.

The numerical simulation of highly asymmetrical electrolytes in solution in the framework of the primitive model attracts indeed considerable interest for several years. Several papers have been reported concerning the structural properties of 1–20 and 2–20 electrolytes,^{13–17} 1–60 to 3–60 electrolytes,^{18–20} and also 1–12 to 3–12 and 1–24 to 3–24 electrolytes.²¹ The dynamical properties of 1–10, 1–20, and 2–20 electrolytes were also investigated using Brownian dynamics simulations.²² It should be noticed that none of these results was compared to experiments.

The different length and time scales of macroions and counterions in asymmetrical electrolytes make the simulation of their properties rather tricky: an efficient Ewald summation must be used to handle properly the long-range electrostatic interactions¹⁹ and the simulation length must be sufficiently large to ensure a significant displacement of the slowest particle. Here, an efficient Brownian dynamics algorithm is used which allows one to choose relatively large time steps.²³ Moreover, if one is interested in the dynamics of ions, he must take into account the hydrodynamic interactions (HIs) between them, which are indirect interactions transmitted by the solvent. On the mesoscopic level of Brownian dynamics, the long-ranged part of HIs is described through the diffusion matrix, which couples together the ve-

locities of particles and the forces applied on them. The calculation of the diffusion matrix is difficult as HIs are long ranged and many body interactions. Nevertheless, it was recently shown that for simple electrolyte solutions, even a simplified treatment of HIs yields reliable estimates of transport coefficients in the moderate concentration range.^{23–25} We show in the present paper that this model is also adequate to the computation of transport coefficients of very asymmetrical electrolytes.

The paper is organized as follows: The experimental data are given in Sec. II and the experimental procedure is briefly described. This section also explains how the MSA-transport theory is used to fit our set of input parameters for the primitive model of the solution. The simulation method is described in Sec. III; next, Sec. IV presents the results which are compared to experiments and finally a conclusion is included in Sec. V.

II. EXPERIMENT

The DTAB from Fluka was recrystallized in ethanol and dried in ether. Water was purified by ion exchange, micro-filtration, and photo-oxidation (Elgastat Maxima). The solutions were made up by weight and the conversions between the molality and molarity scales were done using the densities given in Ref. 26; the solution was diluted by successive additions of known masses of water. The conductivity cell (home made) had bright platinum electrodes. The cell constant was determined using the method of Lind, Zwolenik, and Fuoss^{27,28} using aqueous KCl solutions in a concentration domain below 0.01 mol L^{-1} . The constant was found equal to 0.1792 cm^{-1} and this value did not change between the beginning and the end of the measurements. The cell was immersed in a water bath the temperature being maintained constant at $25.0 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$. The solution resistances were measured with a Wayne–Kerr bridge (model 6425) at four frequencies, 10, 5, 2, and 1 kHz, and extrapolated to infinite frequency in the usual way. The resulting experimental uncertainty is 0.5%.

The results obtained from three independent series of measurements are given in Table I: the molar conductivity, which is here the specific conductivity divided by the total monomer concentration, is given as a function of the total monomer concentration C_{mon}^t . The values obtained in the range $C_{\text{mon}}^t < 0.017 \text{ mol L}^{-1}$ are slightly higher than the ones given in Ref. 10. Note that several other independent series of measurements have been performed in the low concentration range that lead to the same results as those given in Table I. Of course, the critical micellar concentration corresponds to the change of slope of the molar conductivity as a function of the total monomer concentration; here the experimental results lead to $\text{cmc} = 1.55 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, which corresponds to the literature value.^{29,30}

The MSA-transport theory is used to derive from the experimental data the parameters of the primitive model for DTAB aqueous solutions; the corresponding equations may be found in Refs. 7, 10, and 11. Two different calculations are made whether the concentration domain is below or above the cmc. In the first case, the solution is nothing else but an aqueous solution of a 1–1 electrolyte asymmetrical in

TABLE I. Experimental molar electrical conductivity ($\Lambda/S\text{ cm}^2\text{ mol}^{-1}$), of DTAB solutions at 298.15 K as a function of the total monomer concentration ($C_{\text{mon}}^t/\text{mol L}^{-1}$): three independent series of measurements are given.

C_{mon}^t	Λ	C_{mon}^t	Λ	C_{mon}^t	Λ
0.0149	89.95	0.0141	89.95	0.1425	32.00
0.0112	91.80	0.0129	90.50	0.1151	33.35
0.0089	92.75	0.0106	91.35	0.0829	36.20
0.0064	94.00	0.0069	93.30	0.0574	41.60
0.0041	95.15	0.0056	93.85	0.0391	49.40
0.0026	96.25	0.0041	95.00	0.0280	60.25
0.0018	97.10	0.0032	95.70	0.0211	72.65
0.0196	76.00	0.0024	96.40	0.0158	88.10
0.0174	82.60	0.1874	30.80	0.0095	92.20
0.0156	88.30	0.1665	31.30		

size. In the second case, three ionic species are considered as indicated in the introductory part of this paper; the concentrations of the various constituents are in that case

$$C_{\text{mon}}^{\text{free}} = \text{cmc},$$

$$C_{\text{micelle}} = (C_{\text{mon}}^t - \text{cmc})/n_{\text{agg}},$$

$$C_{\text{ion}} = \text{cmc} + |Z_{\text{app}}| C_{\text{micelle}}.$$

In the range below the cmc, the MSA-transport theory is used to fit the self-diffusion coefficient at infinite dilution of the free surfactant ion which is currently unknown. In that calculation, the values of the self-diffusion coefficient at infinite dilution of the bromide ion as well as of its radius are taken from the literature:^{10,31} $D_{\text{Br}^-}^0 = 2.079 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $a_{\text{Br}^-} = 1.97 \times 10^{-10} \text{ m}$. We obtain from the fitting procedure $D_{\text{mon}}^0 = 0.580 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and the corresponding hydrodynamic radius $a_{\text{mon}} = 4.20 \times 10^{-10} \text{ m}$. Then, these parameters are introduced in the MSA-transport equations above the cmc to fit the self-diffusion coefficient of the micellar species at infinite dilution together with its apparent charge. In the latter calculation, the aggregation number of the micellar species was fixed to the value $n_{\text{agg}} = 60$, which is taken from recent experimental results.²⁹ We obtain $Z_{\text{app}} = 16$, $D_{\text{micelle}}^0 = 0.12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and the corresponding hydrodynamic radius $a_{\text{micelle}} = 20.4 \times 10^{-10} \text{ m}$; these results are close to those deduced from quasielastic light scattering experiments.¹²

III. BROWNIAN DYNAMICS SIMULATION

A. Simulation algorithm

On the mesoscopic time scale of Brownian dynamics, one considers that the velocities of the solute are always in equilibrium with the solvent. The motions are consequently described in the position space only by the following stochastic equation for the displacement $\Delta \mathbf{r}$ of the N particles included in the simulation box³² from time t to time $t + \Delta t$,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t) = \left(\beta \mathbf{D} \cdot \mathbf{F} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{D} \right) \Delta t + \mathbf{R}, \quad (1)$$

where $\beta = 1/k_B T$. Here, the particles are supposed to be spherical, without rotational degree of freedom; Δt is the time increment, \mathbf{r} is the $3N$ -dimensional configuration vec-

tor, and \mathbf{F} describes the forces acting on the particles at the beginning of the step. \mathbf{R} is a random displacement, chosen from a Gaussian distribution with zero mean, $\langle \mathbf{R} \rangle = 0$, and variance $\langle \mathbf{R} \mathbf{R}^T \rangle = 2\mathbf{D} \Delta t$. The efficiency of the simulation is improved by evaluating the probability of each displacement $\Delta \mathbf{r}$ with a smart Monte Carlo criterion.^{23,33} this allows to increase the time step with respect to the classical Brownian dynamics method.

Hydrodynamic interactions (HIs) between particles are introduced via the configuration dependent $3N \times 3N$ diffusion tensor \mathbf{D} . When HIs are neglected, \mathbf{D} becomes diagonal and constant, with eigenvalues equal to the self-diffusion coefficients of ions at infinite dilution, referred to as D_i^0 for ion i . In the present work, the Rotne-Prager tensor³⁴ is used to calculate the diffusion matrix with the same approximations as those used previously.^{23,24} The first approximation consists in assuming that HIs are pairwise additive. This is reasonable for the systems studied here, because they have a relatively low packing fraction, smaller than 7% in any case. Even if the local ionic concentration is higher in the vicinity of the micellar species as in the bulk solution due to the charge asymmetry, it remains relatively small because counterions are largely smaller than micelles. Second, we consider hydrodynamic interactions between particles included in the simulation box only, which constitutes a strong approximation. This approximation is *a posteriori* justified (see Sec. IV) as we obtain very similar transport coefficients from two simulations which differ only from the total number of particles. An Ewald summation technique could be used³⁵⁻³⁸ to account properly for the long range of HIs as it is done in the case of electrostatic interactions. However, these calculations are not only very time consuming but they also are not reasonable from a physical point of view in our case, as they assume an instantaneous propagation of HIs at a very long distance. Indeed, the characteristic time scale of their propagation is $\tau \approx L^2/\mathcal{D}$ with \mathcal{D} being the kinematic viscosity of the solvent and L a characteristic length: for water at 298 K the propagation time is smaller than 1 ps for a distance of 20 nm which is almost the length of our simulation box. As counterions cover a distance of the order of their radius in several time steps, it seems unrealistic to assume that HIs remains stationary over several box lengths for these species. Finally, as ions studied in the present work are quite small

(radius less than 2 nm) and also as they are modeled as charged soft spheres, it would not be meaningful to use some lubrication theory to calculate hydrodynamic interactions between particles close to each other. As it is shown in the remainder of this paper, our simplified treatment is sufficient to account for the main effects which influence the ionic dynamics.

We mimic the charged hard spheres of the primitive model by using the following solvent-averaged interaction potential, which contains pairwise repulsive interactions³⁹ and the Coulomb part:

$$V_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \left[\frac{|q_i q_j|}{12(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r} \right)^{12} + \frac{|q_i q_j|}{r} \right]. \quad (2)$$

Here a_i is the radius of the i th ion, ϵ_0 the dielectric constant of the vacuum, ϵ_r the relative dielectric constant of the pure solvent, taken equal to 78.54. The minimum of the cation–anion potential corresponds to the sum of the radii $a_i + a_j$. Ionic radii are those given in the preceding section. This modelling of interactions is then a “soft-core” version of the primitive model.

Last, the transport coefficients of the solution are deduced from the ionic trajectories via adequate autocorrelation functions [see Eqs. (7)–(10) of Ref. 23].

B. Parameters of the simulations

Aqueous solutions of DTAB are simulated at 298.15 K for five different total monomer concentrations (C_{mon}^t): 0.045, 0.061, 0.085, 0.125, and 0.18 mol L⁻¹. In each simulation, five micelles and the convenient number of surfactant ions (N_{mon}) and of counterions (N_{ion}) are placed in a cubic box with periodic boundary conditions; in each case, the number of free surfactant ions corresponds to a concentration equal to the cmc. The number of micelles included in the simulation box may appear very low but cannot be higher for technical reasons: the taking into account of HIs imposes to compute the “square root” of a $3N \times 3N$ matrix with N being the total number of particles. For the two highest concentrations, other sets of simulations are also performed with 10 micelles in the cubic box instead of five, in order to check the validity of results obtained with as few as five micelles in the simulation box.

To compute the soft-core interactions we use a spherical cutoff of half a box length, applying the minimum image convention. Coulomb interactions are computed by using the Ewald summation technique with the conducting boundary condition. The parameters of the Ewald summation are optimized according to the recipes proposed by Lobaskin and Linse.¹⁷ The simulation time step Δt is chosen so that the acceptance ratio remains higher than 70%; moreover, it is small with respect to the mean free path of the smaller particles ($a_{\text{ion}}^2/D_{\text{ion}}^0 \approx 20$ ps). Dynamical properties are calculated by averaging over five trajectories, each containing n_{step} time steps, while the equilibration runs contain at least 2×10^5 time frames. In order to calculate the averaged dynamical properties over several independent trajectories, we perform one long run (about 2×10^5 time steps) without HIs and without saving any position or velocity between two

TABLE II. Parameters of the simulations.

$C_{\text{mon}}^t/\text{mol L}^{-1}$	N_{micelle}	N_{mon}	N_{ion}	$\Delta t/\text{ps}$	n_{step}
0.180	10	56	216	1	114 688
0.180	5	28	108	1	114 688
0.125	10	84	244	0.8	131 072
0.125	5	42	122	0.8	131 072
0.085	5	66	146	1	114 688
0.061	5	102	182	0.8	131 072
0.045	5	157	237	1	114 688

production runs. The parameters of all simulations are summarized in Table II.

IV. RESULTS AND DISCUSSION

A. Electrical conductivity

Figure 1 presents the molar electrical conductivity calculated from Brownian dynamics simulations as a function of the square root of the total monomer concentration: results from simulations without and with HIs are compared to experimental data and to MSA-transport calculations. We recall that the molar electrical conductivity is here the conductivity divided by the total monomer concentration.

Note first that simulations with 5 or 10 micelles in the simulation box lead to the same results (the difference between them is almost not detectable in Fig. 1). This shows that the treatment of the long-ranged part of HIs is sufficient to capture the main effects which influence the ionic dynamics. As observed in Fig. 1, simulation results are in very good agreement with experimental data when hydrodynamic interactions are taken into account. At the highest concentrations, the agreement with experiments is better than the one of MSA-transport calculations. We recall that the MSA-transport theory is based on the assumption that the dominant forces that determine the deviations of transport processes from the ideal behavior (i.e., without any interactions between ions) are hydrodynamic interactions and electrostatic relaxation forces. Moreover, the MSA-transport equations of the electrical conductivity that we use here do not take into

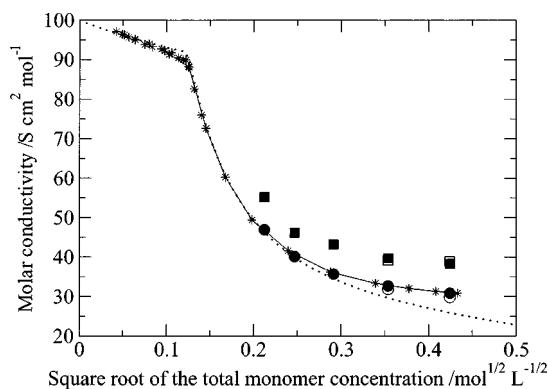


FIG. 1. Molar electrical conductivity of DTAB solutions at 298 K as a function of the square root of the total monomer concentration: experimental data (jointed stars), MSA-transport calculations (dotted line), simulation results with HIs (five micelles in the simulation box, filled circles; and 10 micelles, open circles) and without HIs (five micelles in the simulation box, filled squares; and 10 micelles, open squares).

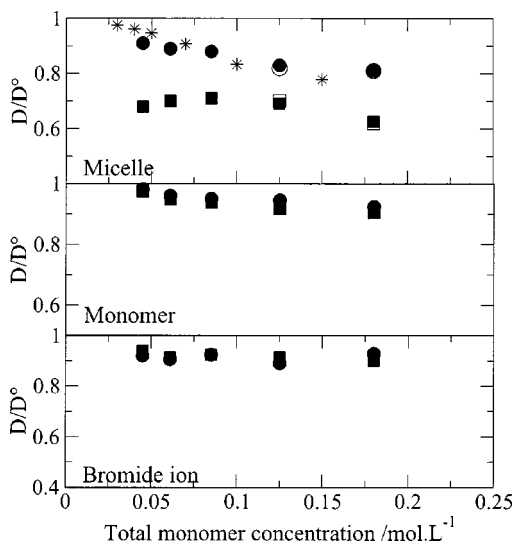


FIG. 2. Ratios between the self-diffusion coefficients of ions in aqueous DTAB solutions at 298.15 K and the values at infinite dilution as functions of the total monomer concentration: experimental data (stars), simulation results with HIs (five micelles in the simulation box, filled circles; and 10 micelles, open circles) and without HIs (five micelles in the simulation box, filled squares; and 10 micelles, open squares).

account a possible coupling between the latter effects, whereas that is of course included in the numerical simulation. Then, for the system studied here the coupling between electrostatic relaxation and hydrodynamics is not negligible above 0.1 mol L^{-1} and explains the difference between simulation results and the analytical theory. Another difference between both theoretical approaches is the modeling of direct interactions: ions are modeled as charged hard spheres in the analytical calculation whereas they interact via soft-core repulsions in the simulations. Both models do not lead exactly to the same radial distribution functions especially at high concentrations. Nevertheless, in the transport theory under consideration, the contributions of the radial distribution functions in the calculation of the electrical conductivity are integrals over the distance r and summations of the products of these integrals by the charges are then taken. In a way, the integration of the $g(r)$ and the electroneutrality condition allow to smooth the defects of the MSA. Finally, we observe that the agreement between MSA-transport calculations and experiments is not excellent just before the cmc whereas for 1–1 electrolytes at these concentrations it should be excellent. Here, this difference between experiments and theory may be due to a chemical effect such as a pre-micellization of surfactant chains.

B. Self-diffusion coefficients

The ionic self-diffusion coefficients cannot be calculated from the analytical transport theory as the case of three ionic species was not investigated yet for this transport coefficient. Moreover, the available MSA-transport theories of the self-diffusion do not account for hydrodynamic effects. The self-diffusion coefficients of the micellar species, the surfactant monomers, and the counterions obtained from Brownian dynamics are given in Fig. 2; the ratio between the computed values and the value at infinite dilution is given. In every

case, the result is the average between the values obtained from the mean squared displacements and from the velocity autocorrelation function. Note that the precision of the calculation is better for counterions and surfactant ions than for the micelle owing to the large number of bromide ions and monomers in the simulation box against the small number of micellar species. Nevertheless, linear mean squared displacements as functions of time are obtained for all species. As the correlation time used for calculating the micellar diffusion coefficient is about $1 \times 10^{-7} \text{ s}$ whereas the structural relaxation time of the micelle (a^2/D^0) is about $3 \times 10^{-8} \text{ s}$, we may assume that we calculate the long-time self-diffusion coefficient of this species. For the micellar species, experimental determinations of the self-diffusion coefficient are also available and are plotted in Fig. 2. The experimental data are taken from Tominaga *et al.*⁴⁰ who measured the tracer coefficient of the micelle by determining the diffusion coefficient of pyrene solubilized in DTAB micelles in water at 298.2 K. They give the self-diffusion coefficient of the micelle for several concentrations above the cmc and also extrapolate this diffusion coefficient at the cmc; the latter may be considered as the self-diffusion coefficient of the micelle at infinite dilution.

Once again, very similar results are obtained whether the number of micellar species included in the simulation box is 5 or 10 which allows us to justify *a posteriori* the treatment of the long-ranged part of HIs. As observed in Fig. 2, the relative variation of the self-diffusion coefficients of bromide ions and of monomers against the infinite dilution situation is small compared to the one of the micellar species. This is qualitatively in agreement with the Onsager's limiting law which expects a decrease of the self-diffusion coefficient of an ion proportional to the square of its charge. On the other hand, hydrodynamic interactions clearly enhance the self-diffusion of the micelle whereas they do not influence the self-diffusion of the bromide ion and of the monomer. Note that this enhancement is systematic, of about 15% to 20%, whereas the error on the computed diffusion coefficients of the micelle is in the range 5–10% (the error is estimated by calculating the diffusion coefficients from each trajectory and by computing the variance of this set of results). We recall that for simple electrolyte solutions an enhancement of the self-diffusion coefficient due to HIs was already observed,²³ but, in an aqueous KCl solution, this effect was quite small (about 5% at 2 mol L^{-1}) and was negligible for concentrations below 0.3 mol L^{-1} . Moreover, we obtain self-diffusion coefficients for the micelle of the order of experiments *only* if HIs are taken into account. An enhancement of the self-diffusion coefficient induced by HIs was predicted in deionized charge-stabilized dispersions,⁴¹ it was observed in experiments⁴² and computer simulations^{43,44} concerning quasi-two-dimensional colloids and also three-dimensional charge-stabilized dispersions.⁴⁵ Here, the influence of HIs concerns only the micellar species which is probably due to the strong coupling between hydrodynamics and electrostatic interactions for the ionic atmosphere around the macroion and this evokes the electrolyte friction phenomenon.⁴⁶ Once again, we observe that the ionic dynamics is driven by the

coupling between hydrodynamics and electrostatic interactions.

Finally, we observe for each species that the self-diffusion coefficient computed by simulations is roughly constant when the total monomer concentration is increased. This may be due to the fact that the ionic strength is slightly varying in the considered concentration range.

V. CONCLUSION

Dynamical properties of ionic species in aqueous DTAB solutions are investigated from the theoretical and experimental points of view. New experimental determinations of the electrical conductivity of these solutions enable us to derive several parameters for the primitive model of these mixtures by using an analytical transport theory. Despite of the simplicity of the model (all ions have a spherical shape with a radius independent of the concentration and the micelle is supposed to keep an effective and constant charge due to electrostatic condensation), it allows us to calculate transport coefficients in good agreement with experiments. Moreover, we show that hydrodynamic interactions must be taken into account in Brownian dynamics simulation to obtain agreement with experiments whether the conductivity is concerned or the self-diffusion. The influence of HIs is negligible for the smallest ions (bromide ion and monomer cation) but is significant for the micellar macroion (increase of about 15% to 20%). For the system studied here, the particle dynamics are driven by the long-ranged electrostatic interactions and by the coupling between them and hydrodynamic interactions; even our simplified treatment of HIs seems sufficient to account for these effects. Finally, another interest of this work is to show that the “soft-core” version of the primitive model together with an approximate treatment of the hydrodynamic interactions enable us to account for the essential features of the ionic dynamics in micellar solutions above the cmc. This justifies the resort to Brownian dynamics to study the dynamical properties of highly asymmetrical electrolytes in solution. This simulation method is all the more significant since current analytical transport theories of the self-diffusion neither treat the case of ionic mixtures nor account for hydrodynamical effects.

¹L. Onsager, *Phys. Z.* **28**, 277 (1927).

²L. Onsager and R. M. Fuoss, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932).

³W. Ebeling, R. Feistel, G. Kelbg, and R. Sändig, *J. Non-Equil. Thermodyn.* **3**, 11 (1978).

⁴D. Kremp, W. Ebeling, H. Krienke, and R. Sändig, *J. Solution Chem.* **33**, 99 (1983).

- ⁵A. R. Altenberger and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **78**, 4162 (1983).
- ⁶C. Y. Mou, T. S. Thacher, and J. L. Lin, *J. Phys. Chem.* **79**, 957 (1983).
- ⁷O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, *J. Phys. Chem.* **96**, 3833 (1992).
- ⁸O. Bernard, W. Kunz, P. Turq, and L. Blum, *J. Phys. Chem.* **96**, 398 (1992).
- ⁹J.-F. Dufrêche, O. Bernard, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **116**, 2085 (2002).
- ¹⁰S. Durand-Vidal, P. Turq, and O. Bernard, *J. Phys. Chem.* **100**, 17345 (1996).
- ¹¹S. Durand-Vidal, P. Turq, O. Bernard, and C. Treiner, *J. Phys. Chem. B* **101**, 1713 (1997).
- ¹²S. Walrand, L. Belloni, and M. Drifford, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1565 (1986).
- ¹³B. Hribar, Yu. V. Kalyuzhny, and V. Vlady, *Mol. Phys.* **87**, 1317 (1996).
- ¹⁴B. Hribar and V. Vlady, *J. Phys. Chem. B* **101**, 3457 (1997).
- ¹⁵B. Hribar and V. Vlady, *J. Phys. Chem. B* **104**, 4218 (2000).
- ¹⁶B. Hribar and V. Vlady, *Biophys. J.* **78**, 694 (2000).
- ¹⁷V. Lobaskin and P. Linse, *J. Chem. Phys.* **109**, 3530 (1998).
- ¹⁸V. Lobaskin and P. Linse, *J. Chem. Phys.* **111**, 4300 (1999).
- ¹⁹P. Linse, *J. Chem. Phys.* **110**, 3493 (1999).
- ²⁰P. Linse and V. Lobaskin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4208 (1999).
- ²¹E. Spohr, B. Hribar, and V. Vlady, *J. Phys. Chem. B* **106**, 2343 (2002).
- ²²M. Jardat, T. Cartailier, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **115**, 1066 (2001).
- ²³M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999).
- ²⁴M. Jardat, O. Bernard, C. Treiner, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8462 (1999).
- ²⁵M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Mol. Liq.* **85**, 45 (2000).
- ²⁶R. Delisi, S. Milioto, and R. E. Verral, *J. Solution Chem.* **19**, 665 (1990).
- ²⁷J. F. Lind, Jr., J. J. Zwolenik, and R. M. Fuoss, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 1557 (1959).
- ²⁸J. Barthel, F. Feuerlein, R. Neueder, and R. Wachter, *J. Solution Chem.* **9**, 209 (1980).
- ²⁹B. L. Bales and R. Zana, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1926 (2002).
- ³⁰I. García-Mateos, M. M. Velázquez, and L. J. Rodríguez, *Langmuir* **6**, 1078 (1990).
- ³¹R. A. Robinson and R. H. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Butterworths, London, 1959).
- ³²D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).
- ³³P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4628 (1978).
- ³⁴J. Rotne and S. Prager, *J. Chem. Phys.* **50**, 4831 (1969).
- ³⁵H. Hasimoto, *J. Fluid Mech.* **5**, 317 (1959).
- ³⁶C. W. J. Beenakker, *J. Chem. Phys.* **85**, 1581 (1986).
- ³⁷B. Cichocki and B. U. Felderhof, *Physica A* **159**, 19 (1989).
- ³⁸E. R. Smith, I. K. Snook, and W. Van Megen, *Physica A* **143**, 441 (1987).
- ³⁹P. S. Ramanathan and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **54**, 1086 (1971).
- ⁴⁰T. Tominaga and M. Nishinaka, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 3459 (1993).
- ⁴¹G. Nägele and P. Baur, *Physica A* **245**, 297 (1997).
- ⁴²K. Zahn, J. M. Méndez-Alcaraz, and G. Maret, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 175 (1997).
- ⁴³B. Rinn, K. Zahn, P. Maass, and G. Maret, *Europhys. Lett.* **46**, 537 (1999).
- ⁴⁴R. Pesché and G. Nägele, *Phys. Rev. E* **62**, 5432 (2000).
- ⁴⁵W. Härtl, J. Wagner, Ch. Beck, F. Gierschner, and R. Hempelmann, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, A287 (2000).
- ⁴⁶M. Kollmann and G. Nägele, *Europhys. Lett.* **52**, 474 (2000).

4 Électrolytes aux interfaces

4.1 Dynamique de la double couche électrochimique

Collaboration avec Frédéric Grün, alors doctorant à l'UMR PASTEUR de l'ENS (directeur : Christian Amatore)

- publication [4]
- la publication 4 est donnée à la suite de ce chapitre

La motivation de ce travail repose sur les développements récents des méthodes électrochimiques potentiométriques. En effet, les techniques actuelles de balayage en voltamétrie cyclique les plus rapides imposent jusqu'à quelques millions de volt par seconde⁵⁴, ce qui permet a priori d'étudier la cinétique de réactions prenant place à des échelles de temps de l'ordre de la dizaine de nanosecondes. Les théories « classiques » de cinétique électrochimique supposent que la double couche ionique au voisinage de l'électrode chargée relaxe « instantanément » vers une structure d'équilibre après le transfert électronique, puisqu'elles décrivent à tout instant sa structure par la solution de l'équation de Poisson statique. Il est légitime dans ces conditions de se poser la question suivante : la dynamique de la double couche électrochimique peut-elle encore être considérée comme infiniment rapide quand la technique expérimentale sonde l'évolution du milieu à l'échelle de quelques nanosecondes ?

Il est difficile d'envisager de répondre à cette question par la voie expérimentale, étant données l'échelle de temps concernée et la complexité du phénomène mis en jeu. En revanche, les théories classiques des électrolytes peuvent renseigner sur l'ordre de grandeur de ce temps caractéristique de relaxation. On peut penser qu'il est en effet grossièrement de l'ordre du temps de relaxation électrostatique de Debye, τ_D , qui concerne la relaxation de l'atmosphère ionique après le déplacement de l'ion central engendrant une perte de l'électroneutralité locale. Rappelons que pour un sel 1-1 à 0,5 mol/L, $\tau_D \simeq 0,1$ ns. Cependant, le calcul du temps de Debye suppose les ions ponctuels, leurs déplacements décrits par les coefficients de diffusion à dilution infinie, et la géométrie de l'environnement sphérique. On est donc loin du cas particulier de la double couche au voisinage de l'électrode, avec une géométrie plane et un milieu assez concentré, dont l'organisation est en grande partie déterminée par la taille des ions. Dans un cas comme celui-ci, la simulation numérique peut donc être envisagée comme un outil prédictif, utilisé pour mener une « expérience numérique ».

Puisque nous disposons d'un outil, la dynamique brownienne, qui a prouvé son efficacité pour l'étude des solutions d'électrolytes, nous avons proposé de l'utiliser pour évaluer le temps de relaxation de la double couche électrochimique après qu'un transfert électronique a eu lieu en son sein. Bien que des simulations de la double couche existent au niveau atomique, voire même électronique⁵⁵, il

⁵⁴Amatore *et coll.*, J. Electroanal. Chem. **486**, 141 (2000)

⁵⁵Pour un article général sur ce thème, voir Spohr, Electrochim. Acta **49**, 23 (2003)

est clair que pour le moment, seule une simulation au niveau mésoscopique peut permettre d'étudier le comportement de la double couche sur les échelles de temps envisagées. N'oublions pas en effet que les contraintes expérimentales en électrochimie imposent d'étudier le transfert électronique pour une espèce électroactive très diluée dans un électrolyte support, lui même moyennement concentré (de l'ordre de 0,5 mol/L pour le sel support et environ 100 fois moins pour l'espèce réactive). Nous proposons, pour étudier la dynamique de la double couche, de mener des simulations de dynamique brownienne hors équilibre, afin de mimer le processus réel. Pour cela, il nous faut d'abord décrire les propriétés d'équilibre d'une double couche électrochimique, créer une perturbation en son sein, puis suivre le retour du système vers la nouvelle situation d'équilibre. Ceci suppose en premier lieu que nous modélisons une cellule électrochimique, et en second lieu, que nous soyons capable de déduire des grandeurs accessibles par simulation le temps caractéristique de la relaxation.

Modélisation d'une cellule électrochimique et procédure de simulation

La cellule électrochimique est supposée constituée de deux plans infinis, chargés uniformément avec des densités de charge de signes opposés, entre lesquels baigne une solution aqueuse d'électrolyte simple, représentant l'électrolyte support (cf. figure 15). De plus, deux espèces sphériques supplémentaires, neutres et plus grosses que les ions de l'électrolyte support, sont placées dans la boîte de simulation chacune à une distance fixe d'un plan chargé.

La procédure utilisée pour étudier la dynamique de la double couche est la suivante :

1. une simulation brownienne « traditionnelle » de ce système permet de le faire évoluer vers une situation d'équilibre, la double couche électrochimique s'organisant avec l'espèce électroactive neutre en son sein,
2. à un instant donné, les espèces électroactives sont brusquement chargées d'une charge égale à l'unité, l'espèce proche de l'électrode positive devenant cationique et l'autre devenant anionique,
3. l'évolution du système après cette perturbation est suivie par une simulation de dynamique brownienne qui peut être appelée simulation « hors équilibre ».

Cette procédure est répétée de nombreuses fois, les résultats étant alors obtenus comme des moyennes sur l'ensemble des calculs. Les simulations sont toujours réalisées à température ambiante.

Quelques choix de la modélisation méritent d'être discutés plus précisément :

- L'électrolyte support considéré est un électrolyte simple, symétrique, de type KCl, puisque la méthode de simulation brownienne a prouvé son efficacité pour rendre compte de son comportement. Les rayons des deux ions sont identiques, égaux à 0,2 nm, ainsi que les coefficients d'autodiffusion à dilution infinie, pris égaux à $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (les valeurs expérimentales sont $D_{K^+}^\circ = 1,956 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ et $D_{Cl^-}^\circ = 2,012 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). Ce choix d'un électrolyte support le plus simple possible est délibéré, puisque le phénomène dont nous voulons rendre compte est général, et sa dépendance avec la nature du sel support n'est pour le moment pas au centre de l'étude. De plus, nous verrons que le choix d'un électrolyte parfaitement symétrique confère une symétrie particulière globale au système.
- La distance entre les plans est égale à 15 nm, ce qui est largement plus grand que la distance de Debye pour les concentrations ioniques envisagées ici, de l'ordre de celles utilisées dans les

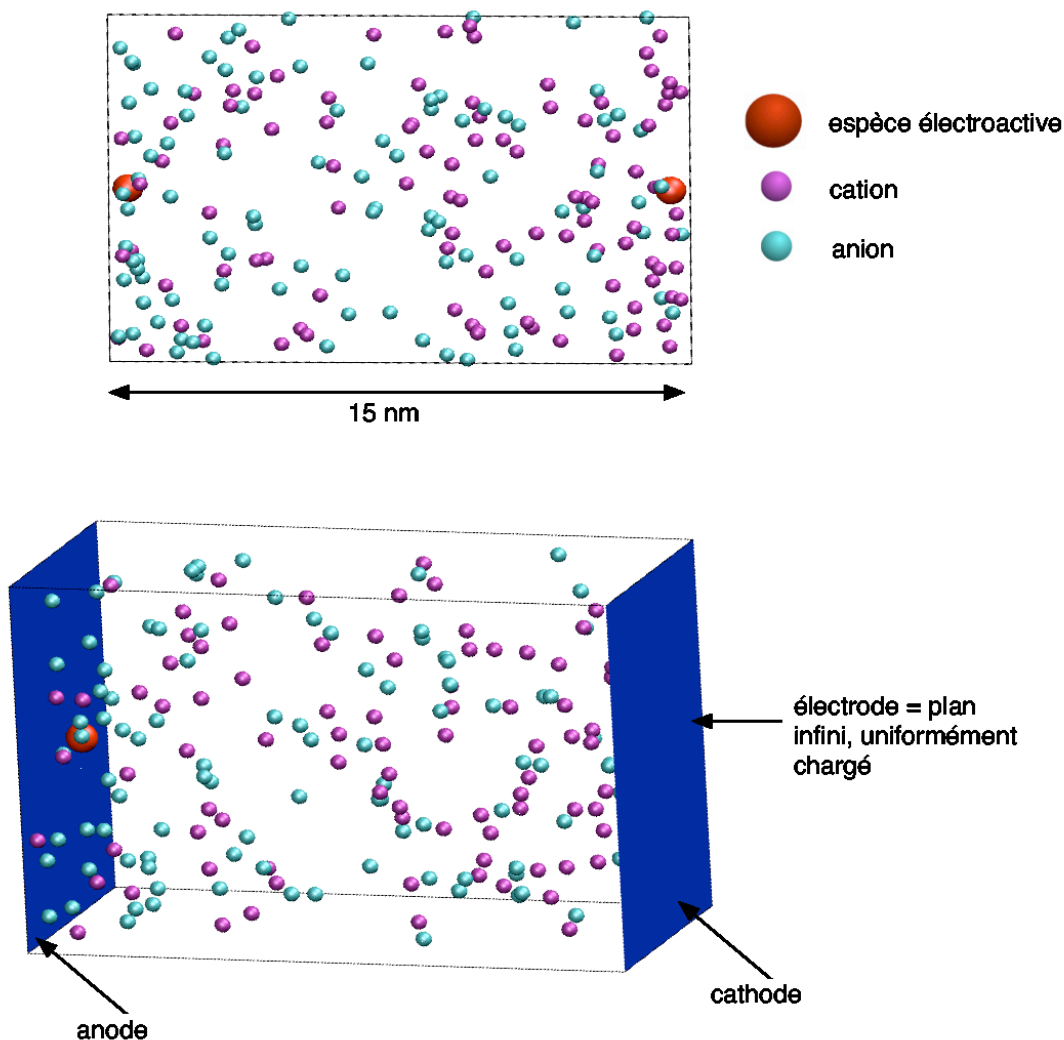


FIG. 15 – Modélisation de la cellule électrochimique utilisée dans les simulations browniennes. En haut, vue perpendiculaire aux plans des électrodes et en bas, vue en perspective. Notons que ces deux représentations ont été obtenues à partir des positions des particules issues des simulations.

expériences d'électrochimie, à savoir comprises entre 0,1 et 1 mol/L. Ceci permet de considérer que les deux doubles couches, au voisinage des deux plans chargés, évoluent indépendamment l'une de l'autre.

- Les espèces mimant les molécules électroactives sont deux fois plus grosses que les ions du sel support. Elles sont maintenues à une distance fixe de l'électrode dans cette étude, afin de découpler le phénomène de relaxation de la double couche du processus diffusif de l'espèce électroactive. La distance aux électrodes est faible (0,5 nm sachant que le rayon est 0,4 nm), afin que la variation brutale de charge ait bien lieu au sein de la double couche.
- La charge surfacique des électrodes est choisie de façon que la différence de potentiel induite soit de l'ordre de celles utilisées en électrochimie classique : elle varie entre 0,032 et

$0,128 \text{ C m}^{-2}$, ce qui correspond à des d.d.p. de l'ordre du volt. Enfin, les électrodes sont supposées être des conducteurs parfaits, dont le caractère métallique n'est pas pris en considération.

- Les simulations menées ne tiennent pas compte des interactions hydrodynamiques, ceci à cause de la géométrie particulière du système, qui rend leur calcul encore plus complexe qu'à l'habitude. Notre expérience de la simulation brownienne des solutions aqueuses de sels simples suggère de plus que ces effets restent faibles dans le domaine de concentration envisagé ici.

Une des principales modifications du code de simulation est liée au changement de géométrie de la boîte de simulation, qui est maintenant répétée périodiquement dans les directions parallèles aux plans uniquement. La sommation d'Ewald, qui permet de calculer les interactions coulombiennes à longue portée, doit être modifiée⁵⁶ pour tenir compte de cette géométrie dite « à 2,5D ». Remarquons enfin que la modélisation du système choisie le rend antisymétrique dans l'espace par rapport à un plan parallèle aux électrodes et qui passerait par le centre de la boîte de simulation. Nous tirerons parti de cette propriété pour moyennner tous les résultats obtenus sur les demi-boîtes de simulation. En particulier, une seule simulation de la relaxation fournit deux résultats, dans chacune des doubles couches.

Résultats concernant la structure de la double couche

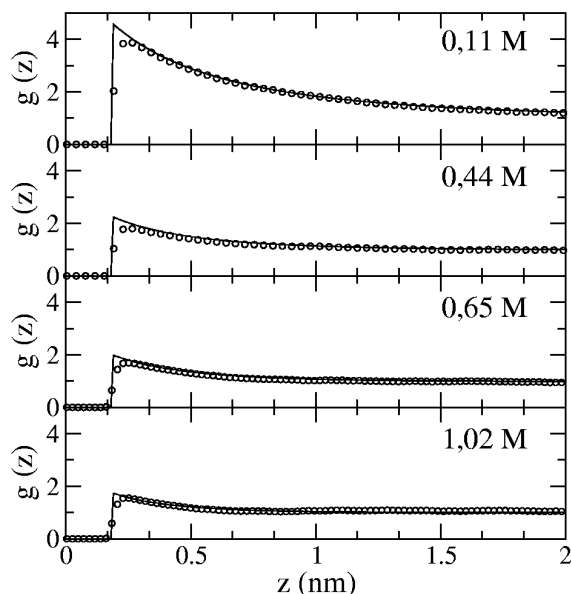


FIG. 16 – Profils de densités longitudinales normalisés des contre-ions en fonction de la distance à l'électrode chargée. La normalisation est effectuée par rapport à la concentration totale en électrolyte. Dans tous les cas, la densité surfacique de charge des électrodes est $0,032 \text{ C m}^{-2}$. Les cercles représentent les résultats obtenus par simulation de dynamique brownienne et les traits continus les résultats issus de la théorie de Gouy-Chapman-Stern.

Le programme de simulation a été validé par la comparaison des résultats concernant la structure de la double couche à ceux fournis par le modèle de Gouy-Chapman-Stern⁵⁷, connu pour conduire à

⁵⁶Spohr, J. Chem. Phys. **107**, 6342 (1997)

⁵⁷Girault, *Électrochimie Physique et Analytique*, presses polytechniques et universitaires romandes (2001)

de bons résultats dans les domaines de concentration en sel et de charges des électrodes considérés ici. On peut en effet constater sur la figure 16 que les distributions des contre-ions en fonction de la distance à l'électrode sont en très bon accord avec les calculs analytiques.

Évaluation du temps de relaxation de la double couche électrochimique

Comme nous l'avons déjà dit, pour étudier la relaxation de la double couche, nous partons d'une situation représentative de l'équilibre, que nous perturbons en chargeant brutalement les deux espèces électroactives. Nous cherchons à déterminer la durée caractéristique que met le système pour retrouver une nouvelle situation d'équilibre. La difficulté de l'étude réside dans le choix de la grandeur dont il faut suivre l'évolution pour déduire cette durée caractéristique, et c'est cette étape du travail qui nous a demandé le plus de temps. En effet, la perturbation engendrée par la variation de charge au sein de la double couche est faible puisqu'il s'agit d'une perturbation *locale*. En témoigne l'évolution de l'énergie totale du système, qui fluctue naturellement autour d'une grandeur moyenne dans l'ensemble (N, V, T) (cf. figure 17) : bien que moyennée sur 100 simulations indépendantes, la variation de l'énergie totale du système due à la perturbation reste faible par rapport aux fluctuations.

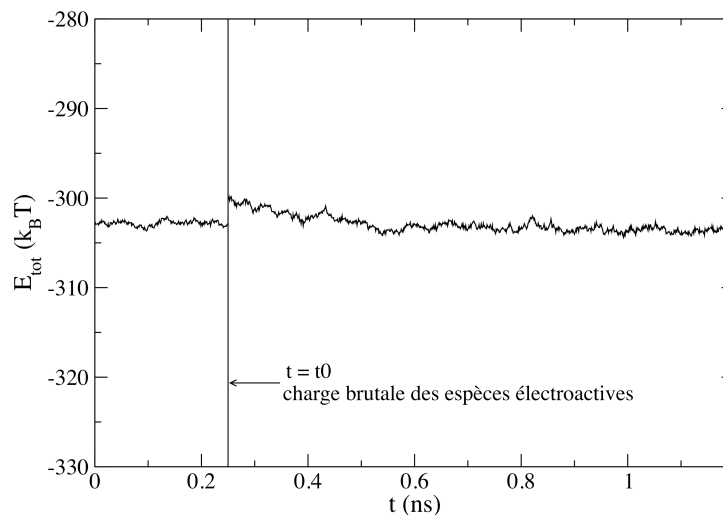


FIG. 17 – Évolution dans le temps de l'énergie totale du système, avant et après la perturbation, calculée par simulation de dynamique brownienne. Le signal présenté est une moyenne effectuée sur 100 simulations indépendantes.

Plusieurs essais nous ont conduits à choisir finalement de suivre l'évolution au cours du temps du potentiel électrostatique, V_{el} , créé au centre de l'espèce électroactive par les autres ions. La figure 18 montre son évolution au cours des simulations, le signal étant encore une fois moyenné sur 100 calculs indépendants. On constate dans ce cas que

- la variation du potentiel électrostatique engendrée par la perturbation est forte,
- l'évolution temporelle du potentiel électrostatique semble suivre le comportement d'une fonction exponentielle décroissante.

Il est donc naturel, pour évaluer le temps de relaxation de la double couche, de faire un ajustement numérique de la courbe donnant V_{el} en fonction du temps par une exponentielle décroissante, ou bien

de tracer les courbes donnant $\log V_{el}$ en fonction du temps, les pentes des droites obtenues fournissant le temps caractéristique de relaxation.

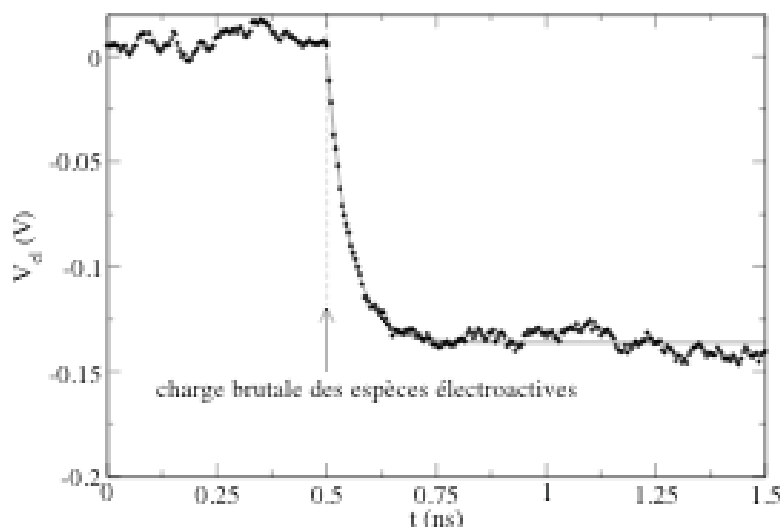


FIG. 18 – Évolution dans le temps du potentiel électrostatique créé au centre de l'espèce électroactive par les autres ions, avant et après la perturbation, calculé par simulation de dynamique brownienne (concentration en électrolyte : 1,02 mol/L pour une densité de charge des électrodes de $0,032 \text{ C m}^{-2}$). Le signal présenté est une moyenne effectuée sur 100 simulations indépendantes.

Résultats

Les temps de relaxation calculés sont regroupés dans le tableau 1 ci-dessous.

C (mol L ⁻¹)	σ (C m ⁻²)	τ (ns)
0,11	0,032	0,40
0,45	0,032	0,11
0,61	0,032	0,09
1,02	0,032	0,05
0,11	0,064	0,41
0,11	0,0128	0,20

TAB. 1 – Temps caractéristiques de relaxation de la double couche électrochimique après un transfert d'électron évalués par simulation de dynamique brownienne, en fonction de la concentration du sel support et de la densité surfacique de charge des électrodes.

Plusieurs conclusions s'imposent au vu des résultats. D'abord, on constate que ces durées sont de l'ordre de grandeur du temps caractéristique de Debye, évalué pour une solution homogène, dans l'hypothèse où les particules seraient ponctuelles. L'évolution du temps calculé est grossièrement celle qui est prévue par le temps de Debye, à savoir que τ diminue quand la concentration en sel augmente. Cependant, la relativement faible évolution du temps de relaxation avec la charge de l'électrode n'était pas évidente, puisque pour une concentration ionique fixée, l'augmentation de σ conduit à un très fort

excès de contre-ions dans la double couche. Des esprits contradicteurs pourraient conclure que cette étude avait un intérêt limité, puisqu'il était prévisible que le temps calculé serait proche du temps de Debye. Pourtant, il faut encore une fois insister sur le fait qu'il n'y a presque aucune raison pour que le temps de Debye donne une information quantitative sur le temps de relaxation de la double couche. Rappelons que le système étudié ici est très inhomogène au voisinage des plans, d'autant plus que la surface des électrodes est chargée et on est donc très loin des conditions du calcul du temps de Debye. Ensuite, les temps de relaxation évalués sont courts, largement plus que l'échelle de temps accessible par les méthodes actuelles d'électrochimie. Ceci doit donc « tranquilliser » les utilisateurs des théories cinétiques traditionnelles de l'électrochimie, pour le moment du moins. Cependant, l'étude menée ici peut être considérée comme restrictive, puisqu'elle concernait les solutions aqueuses. Les solvants non aqueux sont souvent utilisés pour étudier des cinétiques de réaction et le comportement de la double couche dans un solvant de plus faible permittivité que l'eau serait peut être différent.

4.2 Étude de l'interface feuillet d'argile/contre-ions : distribution des contre-ions entre deux plans infinis d'argile

Collaboration avec Frédéric Grün et Virginie Marry, alors doctorants, le premier sous la direction de Christian Amatore et la seconde sous celle de Pierre Turq

– publications [6,7,9]

Au niveau microscopique, les argiles gonflantes se présentent comme des structures lamellaires, constituées par des feuillets composés d'atomes de silicium, d'oxygène, d'aluminium et de magnésium. Certains atomes de silicium et d'aluminium sont substitués par des ions de valence inférieure, ce qui confère une charge globalement négative aux feuillets. Cette charge est compensée par des cations présents naturellement dans le milieu (Na^+ et Ca^{2+} le plus souvent). En présence d'eau, l'argile s'hydrate, et l'hydratation des cations situés entre les feuillets conduit à l'adsorption d'eau dans l'espace interfoliaire. L'écartement entre les feuillets d'argile varie alors avec la quantité d'eau adsorbée. La thèse de Virginie Marry⁵⁸, financée par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA), portait sur l'étude des propriétés structurales et dynamiques de l'eau et des ions dans les argiles peu hydratées. Cette étude a été menée essentiellement à l'aide de simulations numériques au niveau atomique, de type Monte Carlo et dynamique moléculaire. Néanmoins, il a paru intéressant de mener, pour les systèmes argileux relativement hydratés, avec plusieurs couches d'eau dans l'espace interfoliaire, une étude multi-échelle concernant la répartition des contre-ions entre les feuillets d'argile, afin d'avoir une description la plus complète possible du matériau. Ce type d'étude permet en effet de tester la cohérence des diverses approches, dans l'objectif d'affiner le passage d'un niveau de description à un autre. Quand le nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire est assez élevé, on peut en effet se demander si la description discrète de l'eau est encore nécessaire, d'autant plus que les calculs de dynamique moléculaire deviennent alors assez coûteux en temps de calcul.

Notre contribution a été d'adapter la simulation numérique brownienne à l'étude de ces systèmes confinés afin de déterminer la distribution des contre-ions dans les feuillets ; cette étude a été réalisée avec Frédéric Grün, étant donnée la grande similitude de géométrie entre ce système et celui utilisé pour évaluer la dynamique de la double couche électrochimique.

La figure 19 représente schématiquement la modélisation adoptée. Les feuillets d'argile sont assimilés à des plans infinis, portant des charges discrètes, dont la répartition sur les surfaces suit celle des atomes d'oxygène sur les feuillets modélisés par les simulations atomiques, c'est à dire une organisation de symétrie hexagonale. Les charges de ces sites sont toutes égales, et choisies de telle façon que la charge par unité de surface soit la même que dans les modélisations microscopiques. Les contre-ions placés dans l'espace interfoliaire ainsi que les sites de surface interagissent par l'intermédiaire des forces coulombiennes et d'une répulsion à courte portée. Une interaction répulsive supplémentaire s'exerce entre les contre-ions et les plans des feuillets, afin d'éviter la pénétration des ions dans les surfaces d'argile. La boîte de simulation est un parallélépipède avec des conditions aux limites semi-périodiques : la boîte centrale n'est répétée que dans les deux directions de l'espace qui sont parallèles aux plans. Comme dans la modélisation de la cellule électrochimique, la version « à 2,5D » de la sommation d'Ewald permet de tenir compte de la longue portée des interactions coulombiennes.

⁵⁸Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite, soutenue le 30 septembre 2002

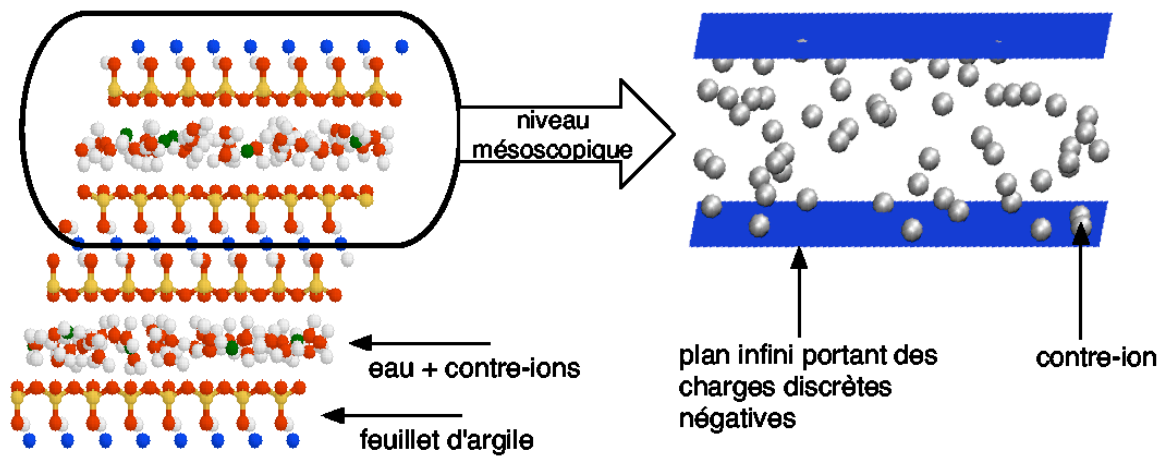


FIG. 19 – Représentation schématique du changement d'échelle microscopique/mésoscopique. À gauche, on donne une configuration instantanée de la boîte de simulation utilisée en dynamique moléculaire et à droite, le modèle utilisé en dynamique brownienne, à savoir une boîte de simulation constituée de deux plans infinis chargés entre lesquels sont placés les contre-ions.

Deux simulations ont été menées, correspondant à deux états d'hydratation différents d'une montmorillonite en présence de contre-ions de type sodium. La première correspond à la présence de 11 à 12 couches d'eau dans l'espace interfoliaire, soit dans notre cas 40 contre-ions pour une distance entre les plans de 3,5 nm et la seconde correspond à 16 à 17 couches d'eau, soit 60 contre-ions, pour une distance entre les plans de 5,2 nm. Les résultats obtenus dans le premier cas sont présentés sur la figure 20, et comparés aux distributions des contre-ions calculés par les simulations de dynamique moléculaire ainsi que par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann. On donne aussi les intégrales de ces distributions en fonction de la distance. Les résultats des simulations atomique et brownienne ont été symétrisés par rapport au centre de la boîte de simulation, qui est aussi le milieu de l'espace interfoliaire, c'est à dire que la fonction représentée est la moyenne de celles obtenues obtenus dans les intervalles $[0, L/2]$ et $[-L/2, 0]$.

Les différences essentielles observées entre les courbes sont les oscillations des distributions de contre-ions obtenues par les simulations atomiques. Celles-ci sont vraisemblablement dues à la nature discrète du solvant dans ce cas, dont les interactions avec les surfaces des feuillets conduisent à une structuration en couches près des plans. Cette structuration induit une organisation particulière des contre-ions. Bien que le rayon des ions sodium de la modélisation brownienne soit de l'ordre du rayon de l'ion hydraté dans les simulations microscopiques, les positions des pics d'intensité maximale des distributions ne sont pas les mêmes par les deux méthodes. La modélisation brownienne ne permet pas plus que le traitement champ moyen de Poisson-Boltzmann de rendre compte des phénomènes dus à la nature discrète du solvant près des bords. En revanche, les distances minimales d'approche des deux simulations sont en bon accord. Les distributions intégrales quant à elles sont en très bon accord, ce qui montre l'intérêt d'une modélisation à solvant continu, beaucoup moins coûteuse en temps de calcul, pour l'étude des systèmes assez hydratés.

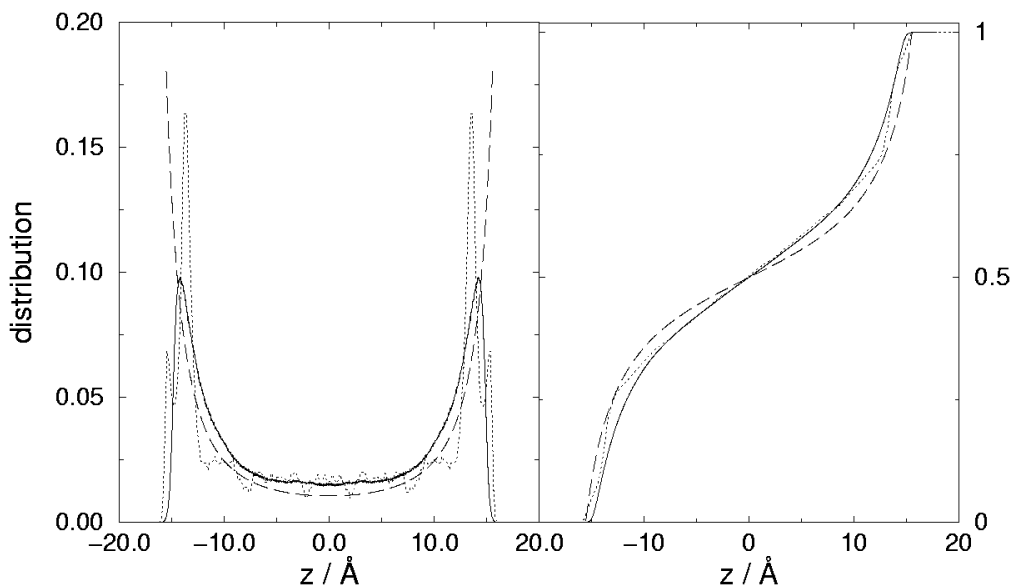


FIG. 20 – Distributions des contre-ions dans l'espace interfoliaire d'une montmorillonite pour un état d'hydratation correspondant à 11-12 couches d'eau dans l'espace interfoliaire (à gauche) et iontégrales de ces distributions (à droite), obtenues par simulation de dynamique brownienne (trait continu), par simulation de dynamique moléculaire (ligne pointillés) et par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann (tirets).

4.3 Dynamique des ions dans une matrice d'ions immobiles

Collaboration en cours avec Vojko Vlachy, professeur à l'université de Ljubljana, Slovénie, dans le cadre du projet européen « PAI Proteus »

– résultats non encore publiés

Les travaux que nous développons actuellement avec le professeur Vojko Vlachy concernent les propriétés structurales et dynamiques d'électrolytes insérés dans des systèmes nanoporeux chargés. De telles interfaces sont mises en jeu dans diverses applications telles que la catalyse hétérogène, les processus de séparation ou les échanges d'ions. Dans ce type de milieu, le désordre à l'échelle microscopique a une grande influence sur les propriétés du fluide adsorbé. Nous nous appuyons sur les travaux publiés récemment par l'équipe slovène, qui a étudié les propriétés structurales et thermodynamique de solutions d'électrolytes adsorbées dans des milieux gelés chargés^{59,60}. Plus précisément, les systèmes étudiés sont constitués par une matrice d'ions immobiles, globalement neutre, ou pas, qui représente le milieu poreux. Une solution d'électrolyte est insérée dans ce milieu. L'équipe du professeur Vlachy a déterminé l'énergie interne, les fonctions de distribution radiales et les coefficients d'activité du sel mobile en fonction de la « nature » du milieu gelé, en utilisant des calculs d'équations intégrales et des simulations numériques de type Monte Carlo. Typiquement, l'influence de la température de préparation de la matrice d'ions gelés est étudiée. Pour notre part, nous proposons d'examiner les propriétés dynamiques des ions mobiles à l'aide de la simulation de dynamique brownienne, sans interactions hydrodynamiques dans un premier temps.

Pour cela, nous procédons en deux étapes :

⁵⁹Hribar *et coll.*, Mol. Phys. **100**, 3093 (2002)

⁶⁰Vlachy *et coll.*, J. Phys. Chem. B **108**, 1046 (2004)

1. nous réalisons des simulations d'un électrolyte donné, et une fois l'équilibre atteint, nous extrayons des configurations indépendantes de ce système, qui formeront la matrice d'ions immobiles,
2. nous insérons un autre électrolyte dans la matrice précédente, dont nous étudions les propriétés d'équilibre et de transport. Les résultats sont moyennés sur les différentes configurations indépendantes de la matrice utilisées.

Dans un premier temps, nous étudions le cas simple où matrice et solution d'ions mobiles sont des électrolytes de même nature, de symétrie 1-1 dans notre cas, la matrice étant préparée à la même température que la solution mobile. Nous avons choisi d'attribuer aux ions des caractéristiques proches des ions potassium et chlorure : le rayon de chacun des ions est égal à 0,2 nm et le coefficient de diffusion à dilution infinie vaut $2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Le potentiel d'interaction entre les ions est du même type que celui utilisé pour les simulations d'électrolytes simples, à savoir une répulsion à courte portée en plus des interactions coulombiennes. Pour une concentration totale en électrolyte donnée (c'est à dire que la somme de la concentration de la matrice et de la solution mobile est fixée), le rapport entre les concentrations du sel mobile et de la matrice prend plusieurs valeurs.

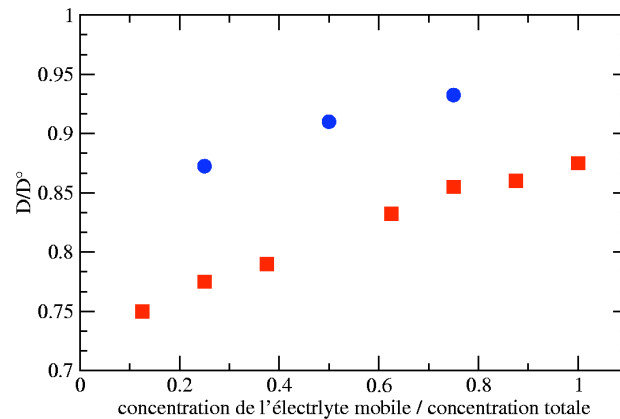


FIG. 21 – Coefficients de diffusion des ions mobiles, rapportés à la valeur à dilution infinie, en fonction de la proportion d'ions mobiles. Électrolyte mobile et matrice ont été équilibrés à 298 K. Deux concentrations totales en électrolyte sont considérées : 0,2 mol/L (cercles bleus) et 1 mol/L (carrés rouges).

Nous avons d'abord vérifié que les fonctions de distribution radiales obtenues par simulation sont identiques à celles calculées par la méthode des équations intégrales. Puis nous avons calculé les coefficients de diffusion des ions mobiles. Nous reportons sur la figure 21 les coefficients de diffusion des ions mobiles, rapportés à la valeur à dilution infinie, en fonction de la proportion d'ions mobiles, pour deux concentrations totales en électrolytes, 0,2 et 1 mol/L. Les points d'abscisse égale à 1 correspondent donc au cas d'un sel « libre » en solution, tandis que ceux d'abscisse 0,2 correspondent au cas d'un sel confiné dans une matrice cinq fois plus concentrée que lui.

Ces résultats préliminaires appellent quelques commentaires :

- Pour une même concentration totale, c'est à dire une même force ionique, le coefficient de diffusion augmente quand la proportion d'ions mobiles augmente, ce qui semble naturel, les ions de la matrice agissant comme des obstacles à la diffusion.

- Pour une même proportion d'ions mobiles, l'électrolyte diffuse d'autant plus vite qu'il est dans un milieu de force ionique plus faible, ce qui est aussi attendu puisque les effets de relaxation électrostatiques augmentent avec la force ionique.

Ces résultats doivent être complétés pour d'autres valeurs de la concentration totale, afin de voir si le comportement en fonction de la proportion d'ions mobiles reste du même type.

Publication n°4 de la liste de publications :

Relaxation of the electrical double layer after an electron transfer approached by Brownian dynamics simulation,

J. Chem. Phys. **120**, 9648, (2004)

Relaxation of the electrical double layer after an electron transfer approached by Brownian dynamics simulation

F. Gr \ddot{u} n

UMR Mixte ENS-CNRS-UPMC 8640 "PASTEUR," 24 rue Lhomond, 75 231 Paris Cedex 05, France

M. Jardat and P. Turq

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR CNRS 7612, Université P. et M. Curie, CC 51, 4 place Jussieu, 75 252 Paris Cedex 05, France

C. Amatore

UMR Mixte ENS-CNRS-UPMC 8640 "PASTEUR," 24 rue Lhomond, 75 231 Paris Cedex 05, France

(Received 23 January 2004; accepted 3 March 2004)

In this paper, the dynamical properties of the electrochemical double layer following an electron transfer are investigated by using Brownian dynamics simulations. This work is motivated by recent developments in ultrafast cyclic voltammetry which allow nanosecond time scales to be reached. A simple model of an electrochemical cell is developed by considering a 1:1 supporting electrolyte between two parallel walls carrying opposite surface charges, representing the electrodes; the solution also contains two neutral solutes representing the electroactive species. Equilibrium Brownian dynamics simulations of this system are performed. To mimic electron transfer processes at the electrode, the charge of the electroactive species are suddenly changed, and the subsequent relaxation of the surrounding ionic atmosphere are followed, using nonequilibrium Brownian dynamics. The electrostatic potential created in the center of the electroactive species by other ions is found to have an exponential decay which allows the evaluation of a characteristic relaxation time. The influence of the surface charge and of the electrolyte concentration on this time is discussed, for several conditions that mirror the ones of classical electrochemical experiments. The computed relaxation time of the double layer in aqueous solutions is found in the range 0.1 to 0.4 ns for electrolyte concentrations between 0.1 and 1 mol L⁻¹ and surface charges between 0.032 and 0.128 C m⁻². © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1718201]

I. INTRODUCTION

Classical electrochemical kinetic theories at the electrode are based on the assumption that the electrical double layer instantaneously relaxes to equilibrium when external electrostatic constraints are modified. Hitherto, this has been sufficient to interpret experimental determinations of kinetic constants obtained, for example, from cyclic voltammetry, even in nanometric length scales.¹ Nevertheless, recent developments in ultrafast cyclic voltammetry allow shorter and shorter time scales (tens of nanoseconds at the moment²) to be reached: one may wonder whether the standard description of the double layer remains relevant in these cases. There is no denying that technological progresses will soon permit direct information on the dynamical behavior of the double layer to be obtained. In the mean time, we propose to investigate theoretically these dynamics after a simple electrochemical process: an electron transfer.

The theoretical study of the double layer has attracted considerable interest over the last few decades. Stated at the beginning of the last century, the Gouy-Chapman (GC) theory^{3,4} provided a framework which enables easy access to the electrical potential, the ionic densities and the equivalent differential capacitance inside an electrolyte solution next to a charged plane. This first model is the reference theory in various domains such as electrochemistry, colloidal science and biology, since it combines simplicity with efficiency as it

provides analytical results, and as it allows the interpretation of either structural or even dynamical results, when, for example, inserted in a kinetic theory.⁵ Naturally, the GC theory underwent several modifications during time, such as the early Stern modification⁶ (GCS theory). However, since GC and GCS theories neglect most of excluded volume effects (no ionic size) and the interionic interactions, they fail in predicting some phenomena quite recently pointed out (*vide infra*); several more accurate theoretical approaches were then developed to study the interface between a charged surface and an electrolyte solution.

The first ones describe the double layer in the framework of the primitive model which treats the ions as charged hard spheres immersed in a continuous solvent. These models are solved either by integral equations (see, for example, Refs. 7 and 8), Monte Carlo simulations,⁹⁻¹⁵ stochastic simulations,¹⁶ statistical mechanics,^{17,18} and density functional theories^{14,19} (DFT). During the last decade, many efforts have been done in improving the description of the solvent part. The latter was first represented as a dense fluid of neutral hard spheres instead of a dielectric continuum, and this model was solved by DFT.²⁰ Subsequently, advances in computational facilities allowed for the description of the double layer at the atomic level, using molecular dynamics simulations²¹⁻²³ (MD). Some dynamical phenomena were also studied by MD such as the residence times of ions and

water molecules in the adsorbate layer near a surface.²⁴ In recent years, the Car–Parrinello simulation method was also used to investigate several water–metal interfaces accurately (see, for example, Refs. 25–27); a review devoted to the recent trends in computer simulations of aqueous double layers may be found in Ref. 24. Most of the latter works illustrated in particular the limits of the initial GC theory under certain particular conditions, for example, low temperature, low ion sizes,¹³ high surface charges of the plane,^{13,15} or the case of asymmetric electrolytes.¹² In such cases, oscillations in the ionic profiles^{20,22} or saturation of the differential capacitance when the surface charge is increased¹⁸ could appear, which GCS was unable to predict. Nevertheless, one conclusion common to these studies is that the GCS theory describes almost correctly systems in the “weak coupling limit,” that is to say for which $\kappa_D d \ll 1$, with κ_D being the Debye–Hückel screening constant, and d the size scale of ions.

In summary, most theoretical investigations of the electrical double layer concern the accurate description of its structural properties and not of its dynamical behavior, even when kinetic considerations are involved. In this work, our aim is to follow dynamical phenomena inside the electrical double layer just after an electron transfer occurred: this theoretical investigation requires resorting to numerical simulations. In this preliminary study, the accurate influence of the solvent is neglected and the double layer is described in the framework of the continuous solvent model, under conditions where the GCS theory and the primitive model are known to be almost pertinent. The dynamical behavior of the electrolyte solution near the electrode is simulated over at least several nanoseconds. From a computational point of view, the Brownian dynamics simulation appears then to be the most appropriate numerical method. Recently, an efficient Brownian dynamics algorithm was proposed²⁸ which allowed the computation of transport coefficients of various electrolyte solutions modelled using a soft-core version of the primitive model; the results were in good agreement with available experimental determinations (see, Refs. 29–31). The same simulation method was also used to obtain the density profiles of counterions between the sheets of a fairly hydrated montmorillonite³² and was compared to other techniques at different scales: a microscopic (molecular dynamics simulation) and another mesoscopic (Poisson–Boltzmann approach). The latter system consisted of an ionic solution enclosed between two infinite charged planes. The present work goes back to this particular geometry adapting it to build a crude model of an electrochemical cell.

More precisely, a supporting electrolyte is placed between two parallel walls carrying opposite surface charges, representing the electrodes. The distance between them is kept large enough so that they behave independently from each other, as in an electrochemical cell. The solution also contains two neutral solutes representing the electroactive species. In this preliminary work, the latter species are maintained at fixed equal distances from the walls. Equilibrium Brownian dynamics simulations of this system are performed. Then, the charge of the electroactive species is suddenly changed (it becomes -1 for the solute placed near

the cathode and $+1$ for the anode), and the subsequent relaxation of the surrounding ionic atmosphere is observed performing nonequilibrium Brownian dynamics simulations, as already employed in the literature.^{33,34} The jump of the charge mimics the electron transfer which occurs during an electrochemical reaction at the electrode, and takes place within the femtosecond time scale, i.e., well below any time scale considered in this study. Parameters describing the system are chosen to be closest to the conditions of standard electrochemical experiments: the supporting electrolyte is a 1:1 electrolyte at concentrations in the range 0.1 to 1.0 mol L⁻¹, surface charges are moderate (≈ 0.05 C m⁻²) and the electroactive species is about 100 times more dilute than the smallest electrolyte concentration (10⁻³ mol L⁻¹). Last, the solvent is supposed to be water at room temperature.

The paper is organized as follows: Methods used in performing equilibrium and nonequilibrium Brownian dynamics simulations are described in Sec. II. This section begins with the simulation algorithm, then the modelling of the system is presented together with technical details. Section III details the results of calculations and the paper ends with some concluding remarks in Sec. IV.

II. SIMULATION METHOD

A. The Brownian dynamics simulation

On the mesoscopic scale of Brownian dynamics, the solvent is treated as a dielectric continuum of viscosity η , and relative permittivity ϵ_r (usually that of the pure solvent). Moreover, since the velocities of the solute are supposed to be in equilibrium with the solvent, the motions of particles are described in the position space only. On this level of description, particles undergo Brownian motions and interact via direct interactions and hydrodynamic interactions mediated by the solvent; in the present study only direct interactions are taken into account. The numerical simulation is based on the following stochastic equation of motion:³⁵

$$\vec{r}_i(t + \Delta t) = \vec{r}_i(t) + \beta D_i^0 \vec{F}_i(t) \Delta t + \vec{\xi}_i, \quad (1)$$

where $\vec{r}_i(t + \Delta t)$ is the position vector of particle i at time $t + \Delta t$, $\vec{r}_i(t)$ the position vector at time t , $\beta = (k_B T)^{-1}$ with k_B being the Boltzmann constant and T the temperature, D_i^0 is the self-diffusion coefficient of particle i at infinite dilution and $\vec{F}_i(t)$ is the force vector acting on particle i at time t . $\vec{\xi}_i$ is a random displacement, chosen from a Gaussian distribution with the following parameters:

$$\langle \vec{\xi}_i \rangle = 0, \quad \langle \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_i \rangle = 2 \Delta t D_i^0, \quad \langle \vec{\xi}_i \cdot \vec{\xi}_j \rangle = 0 \quad \text{for } i \neq j. \quad (2)$$

This equation of motion is used to generate trajectories of N particles included within a simulation box of fixed volume, at fixed temperature. Each displacement obtained from Eq. (1) is accepted according to the smart Monte Carlo acceptance criterion,³⁶ which permits to use relatively large time steps while keeping a realistic dynamics of the particles.²⁸

Equilibrium simulations are performed to compute averaged structural properties of the system (see Sec. III A) and nonequilibrium simulations allows us to follow the relaxation of the double layer (see Sec. III B).

B. Modelling of the system

The ions as well as the electroactive species are assumed to be spherical particles immersed in a continuum solvent interacting via Coulombic interactions and a short-ranged repulsion:

$$V_{ij}^{\text{Coul}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}}, \quad (3)$$

$$V_{ij}^{\text{rep}}(r_{ij}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{1}{12(a_i + a_j)} \left(\frac{a_i + a_j}{r_{ij}} \right)^{12}, \quad (4)$$

where ϵ_0 is the permittivity of the vacuum, e is the elementary charge, a_i is the radius of particle i , q_i its charge, and r_{ij} the distance between particles i and j . The minimum of the total interaction potential for ions of opposite charges corresponds to a distance equal to the sum of their radii: the electrolyte solution is thus modelled by a soft-core version of the primitive model.

The latter solution is hypothesized as being enclosed between two infinite parallel walls carrying opposite surface charges σ and perpendicular to the z direction. The non-Coulombic particle/wall interaction is modelled by a repulsive short-ranged potential. The intensity of the repulsion at contact is equal to the one acting between two spheres at contact:

$$V_{i/\text{wall}}^{\text{rep}}(z_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{e^2}{24a_i} \left(\frac{a_i}{z_i} \right)^{12},$$

where z_i is the distance between particle i and the closest electrode.

Both infinite charged planes induce a constant electrical field $\vec{E} = (\sigma/\epsilon_0\epsilon_r)\vec{u}_z$ perpendicular to the planes so that a further interaction potential between an ion i and the planes appears,

$$V_{i/\text{wall}}^{\text{Coul}}(r_z(i)) = q_i \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} r_z(i), \quad (5)$$

where $r_z(i)$ is the z component of the position vector of ion i and σ the charge surface density. Note that no image charge model is introduced to take into account the metallic nature of the electrodes.

Last, as we are not interested in the electron transfer by itself *per se*, the electroactive species are maintained at a fixed distance d from the electrodes. This position is chosen close to the metallic surface so that a significant tunnelling rate would occur for the electron transfer mechanism, and also so that the resulting perturbation takes place inside the electrical double layer.

In each simulation, 200 ions and two electroactive species are placed in a parallelepipedic box with two square-shaped surfaces ($L_x = L_y$) corresponding to the metallic electrode surfaces facing each other and separated by a constant length $L_z = 15$ nm. For aqueous electrolyte solutions under consideration, the Debye length ranges from 0.4 to 1.0 nm which is widely smaller than L_z . This allows us to assume uncoupling of the two electrodes and between the two double layers. The simulation box is repeated with periodic boundary conditions in the x and y directions (slab geometry). Sev-

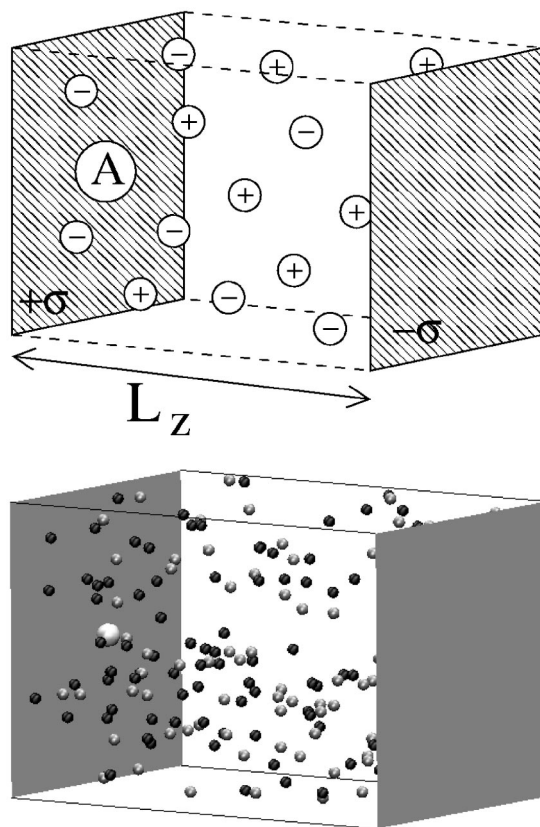


FIG. 1. Sketch of the modeled electrochemical cell (at the top), and perspective 3D view of a typical equilibrium configuration obtained from Brownian dynamics simulation (at the bottom). In both cases, the left plane is positively charged. One electroactive species (the biggest white sphere, called "A" in the sketch) is visible in the middle of the left plane, the other one being hidden by the right plane. In the snapshot (at the bottom), the anions are the darkest small spheres.

eral situations are studied with the concentration of the supporting electrolyte varying between 0.11 and 1.02 mol L⁻¹ and the surface charge between 0.032 and 0.128 C m⁻². The difference of the electrical potential between electrodes is then $\Delta U = |\vec{E}| \cdot L_z = \sigma \cdot L_z / \epsilon_0\epsilon_r$ which is around 1 volt and thus corresponds to the range of standard electrochemical experiments, in absence of ohmic drop.

The supporting electrolyte is a 1:1 KCl-like electrolyte: the radius of each ion is 0.2 nm with a self-diffusion coefficient at infinite dilution $D^0 = 2.0 \times 10^{-9}$ m² s⁻¹. The electroactive species are twice as large as the supporting ions (radius of 0.4 nm), matching the length scale of a ferrocene molecule, for example. Electroactive species are fixed in the middle of each electrode surface at a distance $d = 0.5$ nm. Hence, the surface of the electroactive species is 0.1 nm away from the electrode. The temperature is kept constant at 298 K and the relative permittivity of the solvent is $\epsilon_r = 78.54$ (pertinent, for example, to the modelling of an aqueous solution). A typical configuration of the electrolyte solution enclosed between the charged parallel walls is shown in Fig. 1.

To compute the soft-core interactions we use a cutoff in the x and y directions of half a box length, applying the minimum image convention. The long-ranged Coulombic interaction is computed thanks to a specific Ewald sum-

mation^{37,38} which accounts for the particular geometry of the system (periodic in two directions and of finite size in the third one).

The choice of the simulation time step Δt is a matter of efficiency within certain limits; we have chosen Δt such that the acceptance ratio remains higher than 80%. It ranges from 0.05 to 0.1 ps, depending on the electrolyte concentration and on the surface charge density. Equilibrium Brownian dynamics simulations typically consist of 2 ns equilibrium runs followed by production runs of 50 ns during which structural properties of the electrolyte solution are computed. For the nonequilibrium simulations, 100 statistically independent configurations are selected from the equilibrium runs (typically, two configurations are supposed to be independent if they are separated by at least 0.5 ns). Then, initial conditions are changed by giving a charge +1 to the electroactive species placed near the anode and a charge -1 to the cathode, all other parameters left unchanged (size of the electroactive species and surface charge of the wall especially). This simultaneous change of charges allows us to keep the electro-neutrality of the solution and ensures an antisymmetry between the walls (*viz.* they are of equal and opposite charge), which is used to average the results. The system is then left to recover into a new equilibrated state, the dynamics being followed for 1 to 2 ns and averaged results being produced. Note that this kind of procedure was already used to study the relaxation of some nonequilibrium situations (see, for example, Refs. 33, 34, and 39).

III. RESULTS

A. Density profiles

The structure of the double layer is obtained from equilibrium simulations that allow us to compute the ionic density profiles between the charged planes. These results may be compared to those obtained from the Gouy–Chapman–Stern theory (GCS). Assuming that both planes behave independently, the Poisson equation in one dimension (the z direction here) is solved, using a Boltzmann distribution for the ionic atmosphere.⁴⁰ By introducing a minimal approach distance z_{Stern} , which accounts for the size effects, the electrostatic potential $\Phi(z)$ (ignoring the presence of the electroactive species) is given by the following:

for $z > z_{\text{Stern}}$,

$$\text{th}\left(\frac{e\Phi(z)}{4k_B T}\right) = \text{th}\left(\frac{e\Phi_{\text{Stern}}}{4}\right) \exp(-m(z - z_{\text{Stern}})) \quad (6)$$

and for $z < z_{\text{Stern}}$,

$$\Phi(z) = \Phi_{\text{Stern}} + (z - z_{\text{Stern}}) \left(\frac{\partial\Phi}{\partial z}\right)_{z_{\text{Stern}}},$$

with $m = \sqrt{8\pi L_B c_0}$, c_0 being the 1:1 bulk electrolyte concentration, L_B the Bjerrum length [$L_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T)$] and Φ_{Stern} the potential value at $z = z_{\text{Stern}}$. Moreover, Φ_{Stern} and the constant electrical field $\mathcal{E}_{\text{Stern}}$ between the electrode and the outer Helmholtz plane are linked to the metallic surface charge σ *via* the Gaussian theorem,

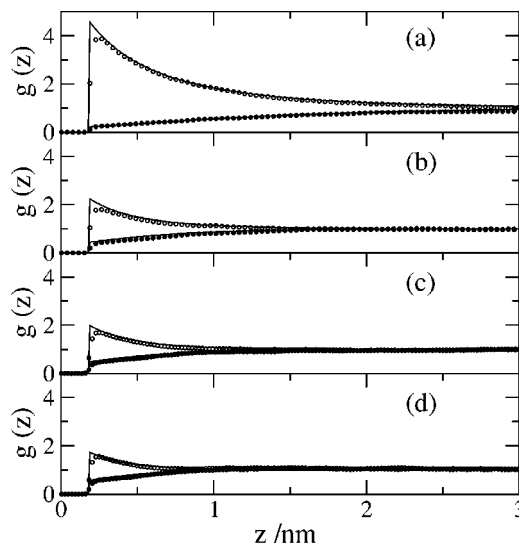


FIG. 2. Reduced density profiles of ions as functions of the distance from the charged plane. The surface charge is 0.032 C m^{-2} in all cases and the electrolyte concentration is varied: (a) 0.11 mol L^{-1} , (b) 0.44 mol L^{-1} , (c) 0.65 mol L^{-1} , (d) 1.02 mol L^{-1} . The density profiles obtained from simulations are averaged over 10^6 simulation time steps and the antisymmetry of the simulation box is used to compute averaged density profiles. Open circles, counterions; filled circles, coions; solid lines, analytical solutions (GCS theory).

$$\mathcal{E}_{\text{Stern}} = \frac{\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} = \sqrt{\frac{8k_B T c_0}{\epsilon_0\epsilon_r}} \text{sh}\left(\frac{e\Phi_{\text{Stern}}}{2k_B T}\right).$$

Figures 2 and 3 present the density profiles obtained from the simulations which are compared to the results of the GCS theory, with z_{Stern} equal to the ionic radius (0.2 nm). We take advantage of the antisymmetry of the simulation box to average the computed density profiles. The density profiles of coions (*i.e.*, whose charge is of the same sign to the one of the wall) are not given in Fig. 3 as their amplitude is negli-

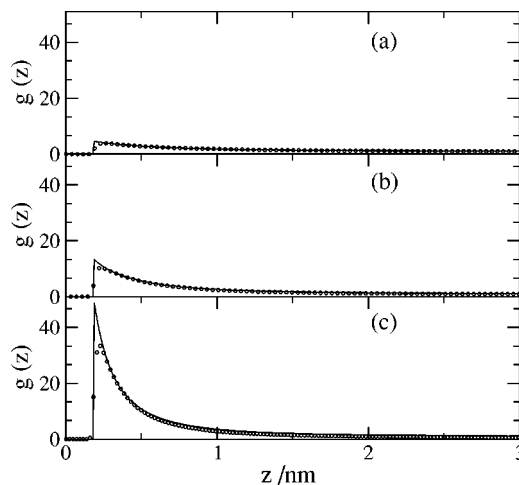


FIG. 3. Reduced density profiles of ions as functions of the distance from the charged plane. The electrolyte concentration is 0.11 mol L^{-1} in all cases, and the surface charge is varied: (a) 0.032 C m^{-2} , (b) 0.064 C m^{-2} , and (c) 0.128 C m^{-2} . The density profiles obtained from simulations are averaged over 10^6 simulation time steps and the antisymmetry of the simulation box is used to compute averaged density profiles. Open circles, counterions; solid lines, analytical solutions (GCS theory).

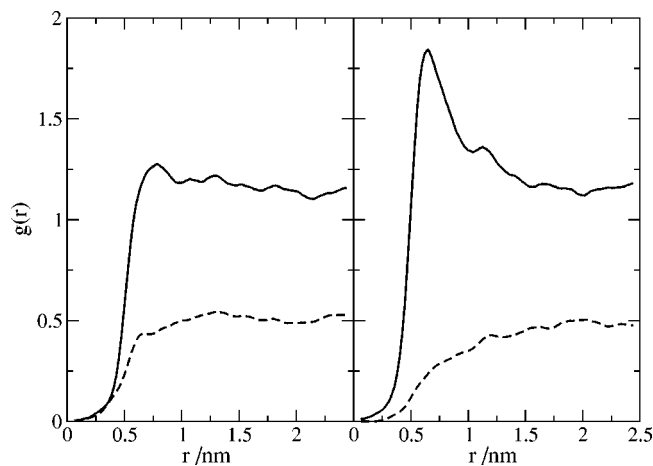


FIG. 4. Radial distribution functions of coions and counterions around the electroactive species in the (x,y) -plane (the signal is averaged over a layer 1 nm thick in the z direction, centered on the electroactive species) obtained from equilibrium simulations before the charge transfer occurred (graph on the left) and after the charge transfer occurred (graph on the right). Here the electrolyte concentration is 0.44 mol L^{-1} and the surface charge is 0.032 C m^{-2} . Solid line, counterions; dashed lines, coions.

gible with respect to the ones of counterions. As is shown in the figures, the electrolyte concentration influences the thickness of the double layer whereas the surface charge strongly affects the excess of counterions (i.e., whose charge is of opposite sign to the one of the wall) near the planes. The agreement between computer simulations and the analytical theory is satisfactory. This was expected as we treat the electrolyte by a soft-core version of the primitive model, the latter being known to yield results comparable to the ones of the GCS theory in the case of a “low coupling” system. Besides, we note that the neutral electroactive species have little influence on the density profiles.

The reduced density profiles, when computed before and after the charge transfer occurred, are very similar: the influence of the charge transfer on the averaged density profiles is very weak, mainly due to the fact that only one further charged species appears in the vicinity of the wall. On the other hand, the ionic density profiles around the electroactive species are strongly modified. This is illustrated in Fig. 4, which gives the radial distribution function of coions and counterions around the electroactive species in the (x,y) -plane averaged over a layer 1 nm thick in the z direction and centered on the electroactive species.

The conclusion of these observations is the necessity to work with local quantities to study the effect of the perturbation induced by the electron transfer.

B. Relaxation time of the double layer

We recall that our aim is to evaluate the relaxation time of the double layer after an electron transfer. One of the main difficulties of this work takes place in determining which physical variable must be followed to study this relaxation phenomenon. Two aspects must be taken into account for the choice of this variable. On the one hand, the variable variations must only reflect the phenomenon we are interested in (note that on the mesoscopic scale of Brownian dynamics the

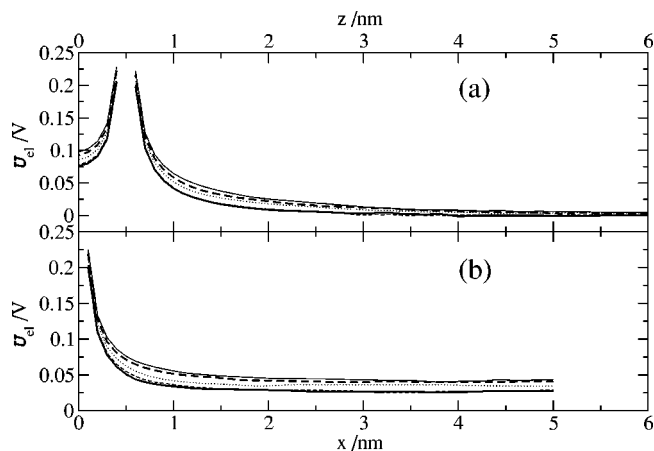


FIG. 5. Electrostatic potential $\mathcal{U}(t)$ created along the longitudinal z direction (passing through the electroactive species) (a), and along the x direction (passing through the electroactive species) (b). For both graphs, $\mathcal{U}(t)$ is given at several dates in the case where $C=0.11 \text{ mol L}^{-3}$ and $\sigma=0.032 \text{ C m}^{-2}$. Note that the quantities are averaged over 100 independent simulations and that antisymmetry properties are taken into account in the average. Thin solid line, $t=0$ (date of the electron transfer); thick dashed line, $t=0.1 \text{ ns}$; thin dotted line, $t=0.25 \text{ ns}$; thin dashed line, $t=1.0 \text{ ns}$; thick solid line, $t=2.0 \text{ ns}$, supposed to be t_∞ , the new equilibrium state.

double layer relaxation due to electrostatic interactions is the only one which occurs on the time scale explored). On the other hand, and from a practical point of view, the variable must account for the effect of the local perturbation, that is to say its variations during the relaxation process must be significant compared to the statistical noise. For both of these reasons, following the total energy of the system is not suitable for our purpose. As already pointed out for the density profiles, quantities averaged over the whole simulation box are slightly affected by the local perturbations.

In order to get more insight into the local phenomena induced by the charge transfer, the electrostatic potential \mathcal{U} created by all charged particles of the system is calculated at several points in the (x,z) -plane perpendicular to the electrode, and passing through the electroactive species, as a function of time. An incongruous divergence may appear if the calculation is performed at a node too close to an ionic position. It is avoided by considering, in these cases, the constant potential inside a perfect metallic sphere with the charge distributed entirely on its surface. In any case, such situations are averaged over 100 independent configurations for each time. Note that \mathcal{U} is not computed in the center of the electroactive species. Figure 5 shows the perpendicular and parallel parts of this electrostatic potential at different times. As shown in the figure, there is a small effect of the charge jump in the middle of the box simulation [in the limit of z equal 7.5 nm on graph (a)], which backs up the assumption that both planes behave independently. In addition, we note a non-negligible impact of the perturbation along the plane, which must be due to the presence of the electroactive replicas (from image boxes). Moreover, these curves indicate us that we effectively reach a new equilibrium state (the thin dashed and thick solid line are quite superimposed) after a transient period in the range of 1 nanosecond. However, the fundamental phenomenon shown by this figure is the strong

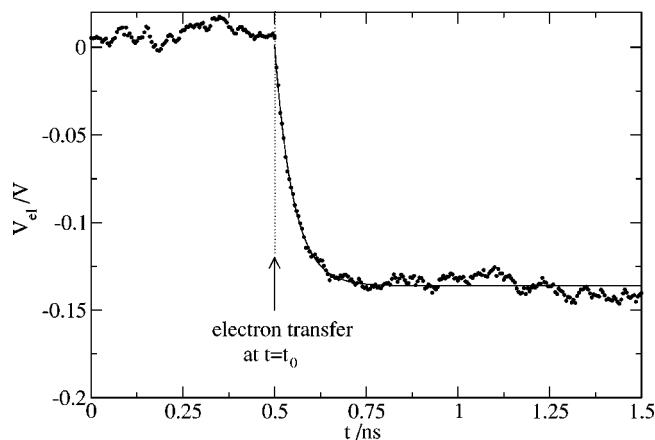


FIG. 6. Electrical potential (in volt) created in the center of the electroactive species by all other ions as a function of time. The electrolyte concentration is 1.02 mol L^{-1} and the surface charge is 0.032 C m^{-2} ; the signal is averaged over 100 simulations. The charges of electroactive species are suddenly changed at $t_0 = 0.5 \text{ ns}$. The fit curve of equation $(V_0 - V_\infty) \times \exp(-(t - t_0)/\tau) + V_\infty$ is also shown (solid line) with in the present case $V_0 = 0.0012 \text{ V}$, $\tau = 0.051 \text{ ns}$, and $V_\infty = -0.1361 \text{ V}$.

modification of the curvature of the electrostatic potential when the relaxation occurs. The value of the electrostatic potential inside the whole double layer will be of prime interest for future works (see Sec. IV). Nevertheless, for the purpose of this paper—determining the relaxation time of the double layer—such graphs are not very convenient. This is the reason why we decided to monitor the system behavior through the electrostatic potential created in the center of the electroactive species by all other charged particles. More precisely, we compute at each time step the electrical potential $V_{el}(t)$ due to all ions of the supporting electrolyte, taking into account the long range of the electrostatic interaction (thanks to an Ewald summation):

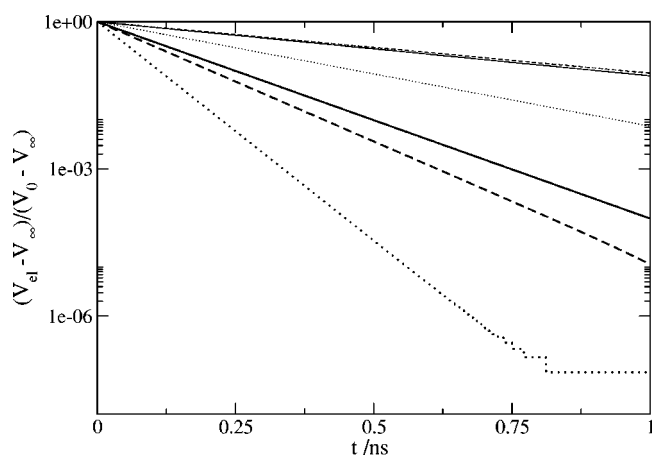


FIG. 7. Exponential fitting curves of the normalized electrostatic potentials $(V_{el} - V_\infty)/(V_0 - V_\infty) = \exp[-(t - t_0)/\tau]$ created in the center of electroactive species as functions of time, in a logarithmic scale (here, $t_0 = 0$). V_0 is the value at equilibrium before the perturbation occurred, and V_∞ is the value at equilibrium after the relaxation occurred. Thin dashed line, $C = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.032 \text{ C m}^{-2}$; thin solid line, $C = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.064 \text{ C m}^{-2}$; thin dotted line, $C = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.128 \text{ C m}^{-2}$; thick solid line, $C = 0.45 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.032 \text{ C m}^{-2}$; thick dashed line, $C = 0.61 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.032 \text{ C m}^{-2}$; thick dotted line, $C = 1.02 \text{ mol L}^{-1}$, $\sigma = 0.032 \text{ C m}^{-2}$.

TABLE I. Parameters of the exponential fit of the electrostatic potential created in the center of electroactive species as functions of time $V_{el} = (V_0 - V_\infty) \exp[-(t - t_0)/\tau] + V_\infty$ for each electrolyte concentration for a surface charge of $\sigma = 0.032 \text{ C m}^{-2}$:

$C \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$V_0 \text{ (V)}$	$V_\infty \text{ (V)}$	$\tau \text{ (ns)}$
0.11	0.03	0.01	0.40
0.45	0.06	-0.06	0.11
0.61	0.01	-0.08	0.09
1.02	0.00	-0.14	0.05

$$V_{el}(t) = \sum_i \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_i(t)},$$

where $r_i(t)$ is the distance at time t between ion i and the center of the electroactive species under consideration. Note that neither the replicas of electroactive species located in other simulation boxes nor the electrodes are taken into account in this calculation: as these entities are fixed, their contribution to the electrical potential is a constant. In order to minimize the statistical noise, the electrical potential $V_{el}(t)$ is averaged over 100 independent runs and the mean between the absolute values of the potential near each electrode is determined.

The time evolution of V_{el} for an electrolyte concentration of 1.02 mol L^{-1} and a surface charge of 0.032 C m^{-2} is given in Fig. 6. We observe an exponential decay for $V_{el}(t)$ that may be fitted by the following equation:

$$V_{el}(t) = (V_0 - V_\infty) \exp\left(-\frac{t - t_0}{\tau}\right) + V_\infty,$$

where t_0 is the time at which the electron transfer occurs, V_∞ is the value of V_{el} after the new equilibrium state is attained, and V_0 its value at equilibrium before the perturbation occurred. This fitting procedure allows us to define a characteristic time τ , which is the relaxation time of the double layer.

The fitting procedure is repeated for several conditions of concentration and surface charges: the results are collected in Fig. 7 and the parameters of the fits are gathered in Tables I (for a constant surface charge) and II (for a constant electrolyte concentration).

In Fig. 7, which shows $(V_{el} - V_\infty)/(V_0 - V_\infty)$ as a function of time t in a logarithmic y scale ($t = 0$ corresponds to the electron transfer), the slope of each straight line is proportional to the characteristic time τ . Most runs last for 1 ns, except in two cases which correspond to the slowest relaxation times (two upper curves in Fig. 7) which last for 2 ns. It is shown that the computed relaxation time decreases when

TABLE II. Parameters of the exponential fit of the electrostatic potential V_{el} created in the center of electroactive species as functions of time $V_{el} = (V_0 - V_\infty) \exp[-(t - t_0)/\tau] + V_\infty$ for each surface charge σ for an electrolyte concentration of $C = 0.11 \text{ mol L}^{-1}$.

$\sigma \text{ (C m}^{-2}\text{)}$	$V_0 \text{ (V)}$	$V_\infty \text{ (V)}$	$\tau \text{ (ns)}$
0.032	0.03	0.01	0.40
0.064	0.05	0.03	0.41
0.128	0.10	0.07	0.20

the electrolyte concentration or the surface charge increases. It is not surprising to find here a behavior similar to the one of the Debye relaxation time, which is the characteristic time of the electrostatic relaxation process after the local electro-neutrality is broken for a moving ion. The Debye relaxation time is given by

$$\tau_D = \left(\frac{1}{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \sum_{\text{ion types}} c_i q_i^2 D_i^0 \right)^{-1}, \quad (7)$$

which scales as the inverse of the ionic bulk concentration c_i . We recall that the Debye time is obtained for point charged particles in an ionic bulk solution. In our simulations, we follow the dynamics of ions mainly located near the electroactive species and near the electrodes, these ions having a finite size. Despite of these major differences, the relaxation times obtained from simulations are very close to the Debye times calculated from Eq. (7): $\tau_D = 0.42, 0.11, 0.08,$ and 0.05 ns for electrolyte concentrations of $c_i = 0.11, 0.45, 0.61,$ and 1.02 mol L⁻¹, respectively. However, we notice a difference between the computed values and the calculated Debye time, especially when the considered surface charge is high (see Table II for $\sigma = 0.128$ C m⁻²). In fact, the ionic concentration which influences the relaxation time of the double layer should be the “local” concentration in the vicinity of the electroactive species instead of the bulk concentration.

IV. CONCLUSIONS

In this paper, we have computed the relaxation time of the electrochemical double layer after an electron transfer by using Brownian dynamics simulations. It is shown that this relaxation time decreases when the electrolyte concentration or the surface charge are increased. The computed relaxation time of the double layer in water is found in the range 0.1 to 0.4 ns for electrolyte concentrations between 0.1 and 1 mol L⁻¹ and surface charges between 0.032 and 0.128 C m⁻². This relaxation time is clearly bound to the Debye time, which gives the time scale of the involved relaxation phenomenon.

These results emphasize the necessity of developing more sophisticated kinetic theories than the ones already established: the relaxation of the double layer around reactive species should be taken into account for the calculation of the kinetic constant in addition to the influence of the solvent (whose effects are already included in the Marcus theory⁴¹). For this purpose, the precise knowledge of the electrostatic potential around the electroactive species, and of its time dependence will be fundamental. Nevertheless, the relative importance of each phenomenon (solvent reorganization and double layer reorganization) strongly depends on the electrochemical system. For example, if the part of the solvent is probably the most important one in the case of an aqueous solution, for which an extremely large permittivity minimizes the initial energy gap, the situation may be different for a solvent of lower relative permittivity. In the present study the case of aqueous solutions was investigated because the input parameters of the Brownian dynamics simulation are well agreed upon. Moreover, the impact of the charge

jump on the double layer relaxation is probably lowered when the distance d towards the electrode is increased. This implies that the activation energy needed for the electron transfer, when influenced by the double layer relaxation, decreases with the distance d . As the probability of the charge transfer also decreases with the distance toward the electrode, an optimum distance should exist for the electron transfer in such a “double layer activation control.” In a future work, we wish to study the influence of the position of electroactive species on the double layer relaxation as well as the case of low dielectric constant solvent.

This paper is a approach to treat the impact of the electron transfer within the framework of a classical approximation. The counterion relaxation effect is properly described by our Brownian model but the solvent relaxation counterparts are missed. Obviously, more precise numerical treatments of the double layer relaxation would require at least atomic simulations (molecular dynamics) or even quantum descriptions. Nevertheless, the interest of Brownian dynamics is that it allows us to study dynamical phenomena under realistic electrochemical conditions (moderate surface charges of the electrode and moderate ionic strength), and for long times. Moreover, this mesoscopic method could be also applied to study the electrochemistry of colloids such as colloid deposition or electrochemical sensors in microfluidics, these latter problems being out of scope for quantum methods and classical molecular dynamics.

- ¹C. Amatore, Y. Bouret, E. Maisonhaute, J. I. Goldsmith, and H. D. Abruna, *Chem.-Eur. J.* **10**, 2206 (2001).
- ²C. Amatore, E. Maisonhaute, and G. Simonneau, *J. Electroanal. Chem.* **486**, 141 (2000).
- ³G. Gouy, *J. Phys. Radium* **9**, 457 (1910).
- ⁴D. L. Chapman, *Philos. Mag.* **25**, 475 (1913).
- ⁵J. O'M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry* (Plenum, New York, 1970).
- ⁶O. Stern, *Z. Elektrochem.* **30**, 508 (1924).
- ⁷S. L. Carnie and D. Y. C. Chan, *J. Chem. Phys.* **75**, 3485 (1981).
- ⁸T. Croxton, D. A. McQuarrie, G. N. Patey, G. M. Torrie, and J. P. Valleur, *Can. J. Chem.* **59**, 1998 (1981).
- ⁹G. M. Torrie and J. P. Valleur, *Chem. Phys. Lett.* **65**, 343 (1979).
- ¹⁰B. Jönsson, H. Wennerström, and B. Halle, *J. Phys. Chem.* **84**, 2179 (1980).
- ¹¹W. Van Meegen and I. Snook, *J. Chem. Phys.* **73**, 4656 (1980).
- ¹²J. P. Valleur and G. M. Torrie, *J. Phys. Chem.* **86**, 3251 (1982).
- ¹³D. Boda, K. Y. Chan, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **109**, 7362 (1998).
- ¹⁴D. Boda, W. R. Fawcett, D. Henderson, and S. Sokolowski, *J. Chem. Phys.* **116**, 7170 (2002).
- ¹⁵S. Lamperski and L. B. Bhuiyan, *J. Electroanal. Chem.* **540**, 79 (2003).
- ¹⁶T. Åkesson and B. Jönsson, *Mol. Phys.* **54**, 369 (1985).
- ¹⁷R. Kjellander and H. Greberg, *J. Electroanal. Chem.* **450**, 233 (1998).
- ¹⁸D. Di Caprio, Z. Borkowska, and J. Stafiej, *J. Electroanal. Chem.* **540**, 17 (2003).
- ¹⁹C. N. Patra, *J. Chem. Phys.* **111**, 9832 (1999).
- ²⁰Z. Tang, L. E. Scriven, and H. T. Davis, *J. Chem. Phys.* **97**, 494 (1992).
- ²¹M. R. Philpott and J. N. Glosli, *J. Electroanal. Chem.* **409**, 65 (1996).
- ²²E. Spohr, *J. Electroanal. Chem.* **450**, 327 (1998).
- ²³P. S. Crozier, R. L. Rowley, and D. Henderson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9202 (2000).
- ²⁴E. Spohr, *Electrochim. Acta* **49**, 23 (2003).
- ²⁵S. Izvekov, A. Mazzolo, K. Van Opdorp, and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **114**, 3248 (2001).
- ²⁶S. Izvekov and G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **115**, 7196 (2001).
- ²⁷P. Vassilev, M. T. M. Koper, and R. A. Van Santen, *Chem. Phys. Lett.* **359**, 337 (2002).

- ²⁸M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999).
- ²⁹M. Jardat, S. Durand-Vidal, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Mol. Liq.* **85**, 45 (2000).
- ³⁰T. Olynyk, M. Jardat, D. Krulic, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7394 (2001).
- ³¹J.-F. Dufrêche, M. Jardat, T. Olynyk, O. Bernard, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **117**, 3804 (2002).
- ³²V. Marry, F. Grün, C. Simon, M. Jardat, P. Turq, and C. Amatore, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 9207 (2002).
- ³³R. Chang and A. Yethiraj, *J. Chem. Phys.* **116**, 5284 (2002).
- ³⁴L. Oroszi, O. Hasemann, E. Wolff, and A. Der, *Bioelectrochemistry* **60**, 97 (2003).
- ³⁵D. L. Ermak, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).
- ³⁶P. J. Rossky, J. D. Doll, and H. L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **69**, 4628 (1978).
- ³⁷D. M. Heyes, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **73**, 1485 (1977).
- ³⁸E. Spohr, *J. Chem. Phys.* **107**, 6342 (1997).
- ³⁹M. Maroncelli and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988).
- ⁴⁰A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods* (Wiley, New York, 2001).
- ⁴¹R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **43**, 679 (1965).

5 Modélisation de suspensions de maghémite

Collaboration avec Guillaume Mériguet, étudiant en thèse (directeur : Pierre Turq)

- publications [1,2,18]
- les publications 1 et 2 sont données à la suite de ce chapitre

Une partie des chercheurs du laboratoire LI2C s'intéresse depuis de nombreuses années à la synthèse et à la caractérisation de suspensions stables de nanoparticules magnétiques, aussi appelées ferrofluides⁶¹, dont les applications sont nombreuses dans des domaines aussi variés que la technologie des disques durs ou les analyses biologiques. Les ferrofluides sont des systèmes particulièrement intéressants car ils combinent les propriétés d'une suspension colloïdale avec celles liées au magnétisme. Parmi ces systèmes, les suspensions aqueuses de maghémite sont des dispersions, stabilisées par les charges, de particules de taille nanométrique (environ 7 nm de diamètre), possédant chacune un moment magnétique permanent. L'étude de leurs propriétés structurales et dynamiques, par les voies simultanées de l'expérience et de la modélisation, a constitué le sujet de la thèse de Guillaume Mériguet, dont la soutenance est prévue le 21 octobre 2005. La réalisation de ce travail nécessitait d'intégrer les contraintes suivantes :

- les systèmes réels doivent être les plus « définis » possibles, en particulier en terme de taille des particules et de nature des interactions, afin qu'une modélisation correcte soit envisageable,
- la modélisation doit pouvoir rendre compte de toute la richesse des comportements du système, observés en l'absence et en présence d'un champ extérieur.

Les suspensions choisies sont constituées de nanoparticules de Fe_2O_3 , en présence de citrate de sodium, et sont stables à pH neutre. Un tri en taille permet d'assurer une polydispersité convenable, avec une variance d'environ 0,3. La méthode de synthèse utilisée⁶² permet aussi, grâce au contrôle de la pression osmotique et de la concentration en citrate de sodium, de maîtriser l'intensité des interactions entre nanoparticules, qui sont globalement répulsives⁶³. Des méthodes expérimentales permettent d'étudier la structure de ces systèmes (diffusion de neutrons) ainsi que la dynamique translationnelle (diffusion quasiélastique de neutrons, diffusion Rayleigh forcée) et rotationnelle (relaxation de biréfringence magnéto-optique), l'effet de la présence d'un champ magnétique extérieur pouvant être examiné dans la plupart des cas. La question posée en introduction de ce mémoire prend ici tout son sens : quels sont les ingrédients minimaux de la modélisation qui suffiront pour décrire le comportement de ce système complexe ?

⁶¹Massart, C. R. Acad. Sci. Paris **291**, 1 (1980)

⁶²Massart et Cabuil, J. Chim. Phys. **84**, 7 (1987)

⁶³Dubois *et coll.*, J. Chem. Phys. **111**, 7147 (1999)

5.1 Modélisation brownienne du système

Étant donnée la grande différence entre les échelles de taille relatives au solvant et aux nanoparticules, il est clair que l'étude théorique des ferrofluides ne peut avoir lieu que dans le cadre du modèle de solvant continu. De plus, la suspension contient non seulement des particules de maghémite, mais aussi des ions citrate et sodium, en quantité très importante. Enfin, la charge structurale, comme la charge effective des particules de maghémite ne pas sont connues précisément. Nous avons donc choisi de ne pas prendre en compte explicitement la présence des petits ions et de décrire la suspension par un potentiel à un composant, traditionnel dans les modélisations des suspensions colloïdales. Le système passe alors d'une solution complexe, contenant des espèces chargées de tailles et charges très différentes, à une solution de particules sphériques, de même taille, portant chacune un moment magnétique permanent. Le principe de cette modélisation est schématisé sur la figure 22.

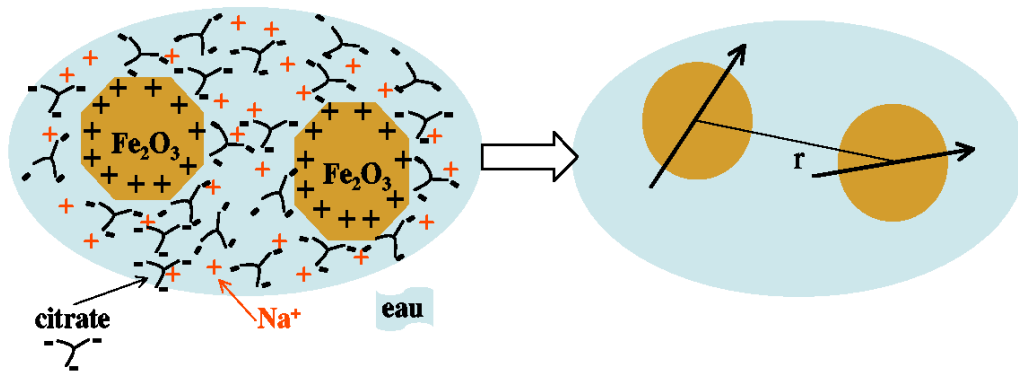


FIG. 22 – Représentation schématique de la modélisation adoptée pour les suspensions aqueuses, stabilisées par les charges, de particules de maghémite.

Plus précisément, le système étudié se réduit donc à une assemblée de sphères de même taille, pouvant effectuer dans le milieu porteur, dont les caractéristiques seront celles de l'eau pure, des mouvements de translation *et* de rotation. Les interactions entre particules, supposées réduites aux interactions de paires, sont de trois types :

- des interactions non dipolaires, isotropes, représentées par un potentiel de Yukawa, de la forme

$$U_{\text{non-dip}}(r) = U_0 \frac{1}{\kappa r} e^{-\kappa(r-d)}, \quad (16)$$

qui représentent les interactions attractives de Van der Waals et les répulsions à courte portée entre les nanoparticules, moyennées sur les configurations des petits ions,

- des interactions magnétiques dipolaires, anisotropes, qui dépendent de l'orientation relative de deux particules i et j , et qui présentent la caractéristique d'être à relativement longue portée ($1/r^3$), dont l'énergie d'interaction est donnée par

$$U_{\text{dip}ij}(r_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (17)$$

- des interactions hydrodynamiques, qui couplent non seulement les mouvements de translation des particules, mais aussi ceux de rotation, et ceux de translation et rotation entre eux.

Ce système, constitué d'un seul type de particules, de schématisation apparemment plus simple que celle utilisée pour modéliser une solution micellaire par exemple, reste quand même relativement complexe. Plusieurs modifications importantes de l'algorithme de simulation et du code informatique ont dû être menées :

- L'algorithme de simulation a été modifié pour intégrer les mouvements de rotation. Pour cela, nous avons utilisé l'algorithme proposé par Jones et Alavi⁶⁴.
- La longue portée des interactions dipolaires a été prise en compte par une sommation d'Ewald spécifique^{65,66}.
- La matrice de diffusion, désormais de dimension $6N \times 6N$, où N est le nombre de particules du système, est calculée en ne gardant que les termes à deux corps du développement en puissances de $1/r$ de Mazur et Van Saarloos⁶⁷. Quand la simulation n'est utilisée que pour évaluer des grandeurs structurales, les interactions hydrodynamiques ne sont pas prises en compte. La matrice de diffusion devient alors diagonale, avec les valeurs du coefficient de diffusion de translation à dilution infinie, D_0^t , sur la moitié supérieure de la diagonale et celles du coefficient de diffusion de rotation à dilution infinie, D_0^r , sur la diagonale inférieure.
- Enfin, la nature anisotrope du système étudié a nécessité la mise au point d'outils d'exploitation de la simulation spécifiques, permettant par exemple le calcul de fonctions de distribution anisotropes et des facteurs de structure correspondants.

Du point de vue numérique, la prise en compte des mouvements de rotation est donc coûteuse, puisqu'elle nécessite une équation du mouvement supplémentaire par particule et surtout, le calcul de la racine carrée d'une matrice $6N \times 6N$ au lieu de $3N \times 3N$. Signalons cependant que, les interactions entre particules étant globalement répulsives ici, nous n'avons pas été obligés de recourir au calcul de la probabilité des déplacements comme c'était le cas pour les solutions d'électrolytes, calcul qui nécessitait l'évaluation de l'inverse de la matrice de diffusion.

En résumé, la modélisation choisie fait intervenir plusieurs paramètres : le rayon des particules, les coefficients de diffusion à dilution infinie, l'intensité du moment dipolaire, et les deux paramètres du potentiel de Yukawa, U_0 et κ . La majorité des suspensions de maghémite dont les propriétés structurales et dynamiques ont été déterminées expérimentalement contiennent des particules de diamètre moyen égal à 13 nm, ce diamètre ayant été estimé à partir de mesures d'aimantation. Les coefficients de diffusion translationnelle et rotationnelle à dilution infinie sont déduits de ce rayon par les lois de Stokes correspondantes. Le moment dipolaire est déduit du rayon pour représenter un échantillon dont on connaît la valeur du paramètre γ/ϕ , déterminé à partir des mesures de susceptibilité magnétique, où $\gamma = \mu_0 \mu^2 / \bar{r}^3 k_B T$ caractérise l'intensité de l'interaction dipolaire, et ϕ est la fraction volumique (on a noté μ_0 la perméabilité du vide et \bar{r} la distance moyenne entre particules). Dans les systèmes réels étudiés, $\gamma/\phi = 34$, d'où l'on a déduit le moment dipolaire des particules du modèle : $\mu = 36 \cdot 10^{-20} \text{ A m}^2$. Il reste à choisir les paramètres du potentiel anisotrope. Ceux-ci ont été ajustés

⁶⁴Jones et Alavi, *Physica A* **187**, 436 (1992)

⁶⁵Smith, *CCP5 Information Quarterly* **4**, 13 (1982)

⁶⁶Wang et Holm, *J. Chem. Phys.* **115**, 6351 (2001)

⁶⁷Mazur et Van Saarloos, *Physica A* **115**, 21 (1982)

afin de reproduire les facteurs de structure expérimentaux obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles, pour une fraction volumique moyenne. La figure 23 montre le facteur de structure expérimental comparé à celui calculé pour une suspension à 9,7%, avec les paramètres ajustés $U_o = 120k_B T$ et $\kappa = 1,4$ nm. Ces paramètres sont utilisées pour modéliser les interactions dans tous les échantillons, quelle que soit leur fraction volumique. Signalons enfin que la modélisation envisagée ici repose sur l'hypothèse d'une liaison rigide entre le dipôle magnétique et l'axe de la particule, ce qui est une approximation pour les particules de maghémite⁶⁸.

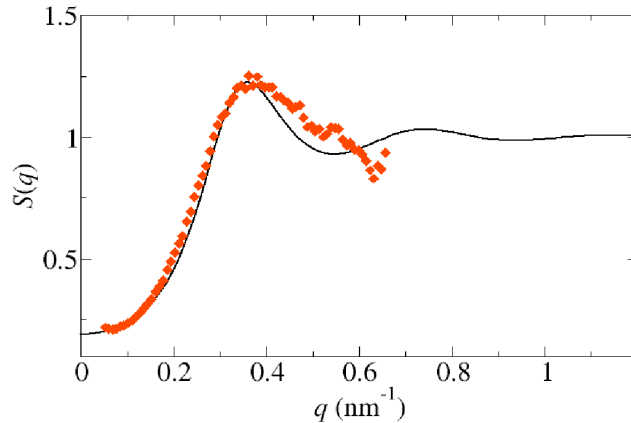


FIG. 23 – Facteurs de structure expérimental (losanges rouges) et calculé (trait continu) pour une suspension de maghémite à 9,7 % (concentration en citrate égale 0,03 mol/L dans l'échantillon réel).

La simulation par dynamique brownienne du modèle de ferrofluide décrit précédemment a permis le calcul de nombreuses grandeurs structurales et dynamiques, en l'absence et en présence d'un champ magnétique extérieur. Selon les cas, 500 ou 1000 particules sont considérées dans la boîte de simulation, dont la taille varie pour rendre de compte de fractions volumiques comprises entre 1 et 20 %. Nous ne présentons ici que quelques résultats marquants, qui illustrent bien les spécificités du système par rapport aux systèmes chargés que nous avons étudiés par ailleurs. L'ensemble des résultats de simulation ainsi que la confrontation précise de ceux-ci avec les résultats expérimentaux sont présentés dans le manuscrit de thèse de Guillaume Méridet⁶⁹. Signalons enfin que la simulation du comportement de suspensions de particules magnétiques suscite un certain intérêt dans la communauté internationale puisque pendant que nous menions ce projet, des simulations des propriétés structurales de ferrofluides un peu différents des nôtres ont été effectuées par une équipe de chercheurs allemands, par une méthode légèrement différente (la dynamique de Langevin)^{70,71,72}. L'intérêt de nos propres travaux par rapport à ceux de cette équipe « concurrente » est double : d'une part nous simulons le comportement d'un système « réel » et d'autre part nous calculons non seulement des grandeurs structurales, mais aussi des grandeurs dynamiques.

⁶⁸Hasmonay *et coll.*, Eur. Phys. J. B **5**, 859 (1998)

⁶⁹« Structure et dynamique des colloïdes magnétiques : détermination expérimentale et modélisation brownienne », thèse de l'université Paris 6, soutenance prévue le 21 octobre 2005

⁷⁰Wang *et coll.*, Phys. Rev. E **66**, 021405 (2002)

⁷¹Wang *et coll.*, Phys. Rev. E **68**, 041401 (2003)

⁷²Wang *et coll.*, Magnetohydrodynamics **39**(1), 59 (2003)

5.2 Structure de la suspension en présence d'un champ magnétique extérieur

Dans les systèmes considérés ici, en l'absence de champ magnétique extérieur, les interactions magnétiques anisotropes ont une influence quasiment négligeable sur la structure de la suspension, qui est dominée par la répulsion isotrope. En témoigne le fait que les facteurs de structure calculés sans et avec les interactions dipolaires sont identiques.

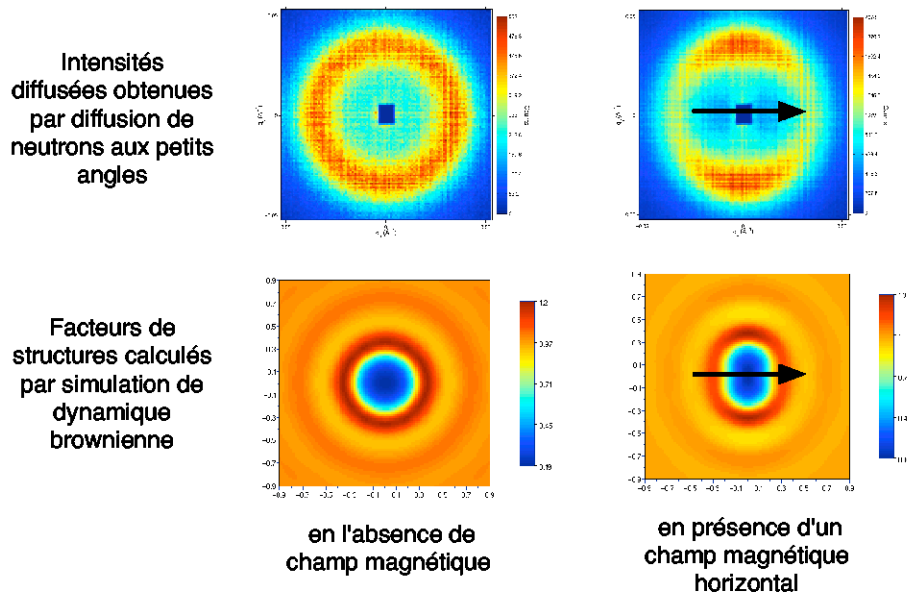


FIG. 24 – Spectres bruts (intensité diffusée) obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles et facteurs de structure calculés pour la suspension à 10 %, sans et avec un champ magnétique appliqué. Le champ appliqué dans les expériences est de 656 kA m^{-1} tandis qu'il vaut 1600 kA m^{-1} dans les simulations. Les expériences de diffusion de neutrons ont été réalisées par G. Mériquet *et coll.* à l'Institut Laue Langevin, à Grenoble.

En revanche, en présence d'un champ magnétique extérieur, les facteurs de structure déterminés par diffusion de neutrons aux petits angles sont anisotropes. Comme on le constate sur la figure 24, qui donne les facteurs de structure calculés par simulation en l'absence et en présence d'un champ magnétique extérieur, comparés aux intensités diffusées expérimentales, la modélisation rend bien compte du phénomène réel :

- une augmentation de l'amplitude du pic de structure est observée dans la direction perpendiculaire au champ extérieur, qui traduit une « structuration » de la suspension dans cette direction,
- une diminution de l'amplitude du pic de structure est observée dans la direction parallèle au champ, qui traduit un « relâchement » de l'organisation dans cette direction.

De plus, la présence d'un champ magnétique extérieur ne conduit pas à la formation de chaînes de particules ou d'agrégats, comme cela a pu être parfois observé pour des suspensions de particules possédant un plus grand moment magnétique⁷³ (cf. figure 25).

Il semble donc que la modélisation, ajustée pour rendre compte de la structure de la suspension en l'absence de champ magnétique extérieur, permet bien de rendre compte des caractéristiques principales de la structure des suspensions sous champ magnétique.

⁷³Huang *et coll.* Phys. Rev. E **71** 061203 (2005)

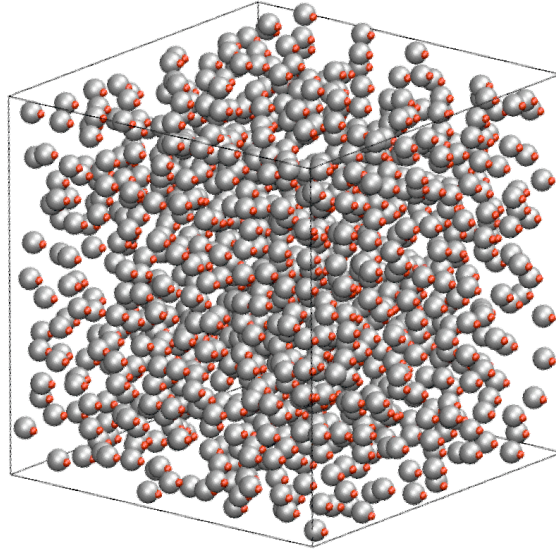


FIG. 25 – Configuration typique obtenue par simulation de dynamique brownienne d’une suspension de fraction volumique 10 % en présence d’un champ magnétique extérieur (projection orthographique). Les points rouges permettent de repérer l’orientation des dipôles des particules

5.3 Simulation des relaxations de la biréfringence magnéto-optique et de l’aimantation

Les particules de maghémite étudiées possèdent une anisotropie optique et de ce fait, l’application d’un champ magnétique, en orientant les particules, conduit à l’apparition d’une biréfringence macroscopique, c’est à dire une différence d’indice optique entre les directions parallèle et perpendiculaire au champ appliqué. Des méthodes de mesure de la biréfringence magnéto-optique ont été développées par l’équipe de R. Perzynski au laboratoire LI2C. La mesure de la relaxation de la biréfringence après que le champ magnétique extérieur a été supprimé renseigne sur la dynamique de rotation des particules en suspension. En effet, dans le cas d’une suspension idéale, la relaxation de la biréfringence suit une loi en exponentielle décroissante, appelée loi de Perrin, avec un temps caractéristique $\tau_{\text{Perrin}} = \frac{1}{6D_0}$. La biréfringence magnéto-optique peut par ailleurs être calculée par simulation numérique, l’expression de la biréfringence réduite étant :

$$\Delta n^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3u_{z_i}^2 - 1}{2}, \quad (18)$$

si le champ magnétique extérieur est dirigé selon l’axe z . Nous avons vérifié que la biréfringence calculée en fonction de l’intensité du champ appliqué suivait bien la seconde loi de Langevin⁷⁴ dans le cas d’une suspension diluée. Nous avons ensuite mimé les expériences permettant de mesurer la relaxation de la biréfringence en utilisant une procédure proche de celle employée pour évaluer le temps de relaxation de la double couche électrochimique après un transfert électronique : nous menons des

⁷⁴Berkovsky, Magnetic Fluids and Applications Handbook, Begell House, New York (1996)

simulations d'équilibre en présence d'un champ magnétique appliqué, suivies de simulations hors équilibre une fois le champ supprimé. En moyennant les résultats obtenus à partir d'une quarantaine de configurations d'équilibre indépendantes, nous avons pu déduire un temps de relaxation caractéristique. Nos calculs fournissent aussi le temps de relaxation de l'aimantation du système, l'aimantation réduite étant très facilement calculée comme la moyenne des projections des vecteurs orientation des particules selon l'axe du champ appliqué. La figure 26 montre l'évolution de l'aimantation et de la biréfringence après qu'un champ magnétique initial de $7,9 \text{ kA m}^{-1}$ a été supprimé, pour une suspension de fraction volumique 11 %. On constate que les deux relaxations suivent des lois exponentielles décroissantes dont il est donc aisé de déduire des temps caractéristiques.

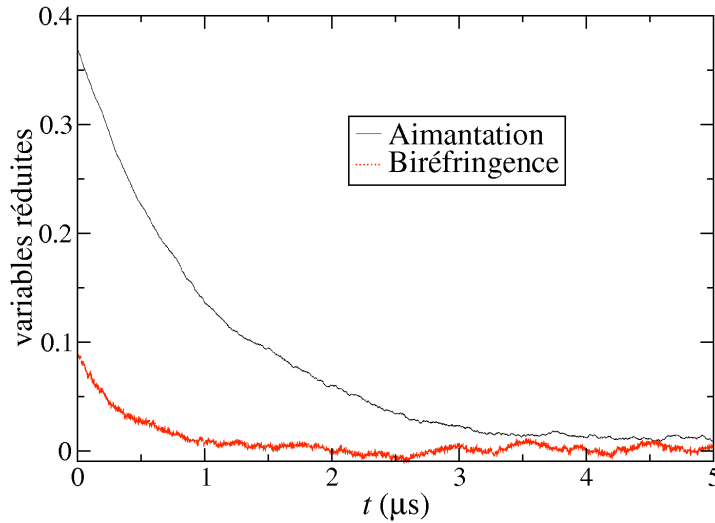


FIG. 26 – Aimantation et biréfringence réduite en fonction du temps calculées par dynamique brownienne hors équilibre, pour une suspension de fraction volumique $\phi = 0,11$ après qu'un champ magnétique $H_o = 7,9 \text{ kA/m}$ a été appliqué selon l'axe z .

Une première série de calculs a été menée avec un champ magnétique extérieur de relativement faible intensité, égale à $7,9 \text{ kA m}^{-1}$, afin de rester proche des conditions expérimentales. Nous avons observé que les temps de relaxation évalués pour des suspensions de fraction volumique comprise entre 1 et 19 % augmentent avec la fraction volumique, et sont toujours plus longs que le temps donné par la loi de Perrin. Les interactions hydrodynamiques (IH) n'ont été prises en compte que pour les suspensions les plus diluées, afin de rester dans le domaine de validité des approximations que nous utilisons pour calculer la matrice de diffusion. Cependant, leur effet sur les relaxations n'est pas net dans ce cas, l'erreur sur la détermination des temps de relaxation étant assez grande, à cause de la faiblesse du champ magnétique initial. Nous avons donc effectué une seconde série de calculs, avec un champ magnétique initialement appliqué d'intensité dix fois plus grande. L'incertitude sur les temps de relaxation est désormais faible, de l'ordre de un pour cent.

Les résultats reportés sur la figure 27 montrent que les interactions dipolaires sont responsables du ralentissement de la dynamique de rotation observé. En effet, même si l'effet des interactions hydrodynamiques est systématique et conduit à une augmentation très légère des temps de relaxation, les IH seules n'ont qu'un effet faible et variant peu avec la fraction volumique, comme l'indiquent les résultats des simulations sans interactions dipolaires.

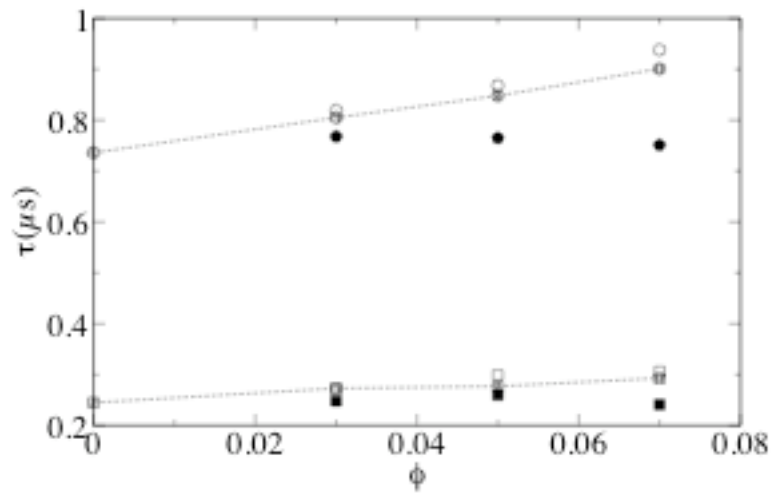


FIG. 27 – Temps de relaxation de l’aimantation (cercles) et de la biréfringence (carrés) en fonction de la fraction volumique pour un champ magnétique initial $H_o = 79 \text{ kA m}^{-1}$. Simulations avec interactions hydrodynamiques (IH) : symboles évidés, simulations sans IH : symboles grisés, simulations avec IH et $\mu = 0$: symboles noirs. Les valeurs à $\phi = 0$ correspondent à $\phi = 0,07$ et $\mu = 0$.

Il convient pour terminer de comparer nos résultats à ceux des expériences menées sur les systèmes modélisés dilués. En fait, l’augmentation du temps de relaxation de la biréfringence observée expérimentalement est beaucoup plus faible que celle nous avons évaluée par le calcul. La polydispersité des suspensions réelles peut expliquer cette différence, ainsi que l’hypothèse de lien rigide entre le moment dipolaire et l’axe de la particule que nous utilisons en simulation. Enfin, les simulations prévoient un léger effet de l’intensité du champ magnétique initial sur les temps de relaxation, qui pourrait être étudié expérimentalement.

En conclusion, la modélisation des suspensions de particules de maghémite proposée a permis de rendre compte des caractères généraux de plusieurs grandeurs mesurables. Des différences sont néanmoins observées, qui sont essentiellement dues à deux approximations de notre modèle : le système simulé est monodisperse et le moment dipolaire est supposé lié d’une manière rigide à l’axe de la particule. L’intérêt de la modélisation utilisée ici réside néanmoins dans le nombre raisonnable de paramètres introduits, qui sont tous déduits d’observations expérimentales.

Publication n°2 de la liste de publications :

Structural properties of charge-stabilized ferrofluids under a magnetic field : a Brownian dynamics study ,

J. Chem. Phys. **121**, 6078, (2004)

Structural properties of charge-stabilized ferrofluids under a magnetic field: A Brownian dynamics study

G. Mériguet, M. Jardat, and P. Turq

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR CNRS 7612, Université Pierre et Marie Curie, case 51, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05, France

(Received 8 June 2004; accepted 25 June 2004)

We present Brownian dynamics simulations of *real* charge-stabilized ferrofluids, which are stable colloidal dispersions of magnetic nanoparticles, with and without the presence of an external magnetic field. The colloidal suspensions are treated as collections of monodisperse spherical particles, bearing point dipoles at their centers and undergoing translational and rotational Brownian motions. The overall repulsive isotropic interactions between particles, governed by electrostatic repulsions, are taken into account by a one-component effective pair interaction potential. The potential parameters are fitted in order that computed structure factors are close to the experimental ones. Two samples of ferrofluid differing by the particle diameter and consequently by the intensity of the magnetic interaction are considered here. The magnetization and birefringence curves are computed: a deviation from the ideal Langevin behaviors is observed if the dipolar moment of particles is sufficiently large. Structure factors are also computed from simulations with and without an applied magnetic field \mathbf{H} : the microstructure of the repulsive ferrofluid becomes anisotropic under \mathbf{H} . Even our simple modeling of the suspension allows us to account for the main experimental features: an increase of the peak intensity is observed in the direction perpendicular to the field whereas the peak intensity decreases in the direction parallel to the field. © 2004 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.1784434]

I. INTRODUCTION

Ferrofluids are colloidal dispersions of nanocrystalline magnetic particles in a carrier liquid.^{1–3} The colloidal stability is usually ensured by two means:⁴ electrostatic repulsions (by charge adsorption on the particle surface) or steric hindrance (by polymer or surfactant grafting) which prevent flocculation caused by attractive van der Waals interactions. In these systems, each nanoparticle is small enough to constitute a magnetic single domain and thus bears a permanent dipole moment. The anisotropic magnetic interaction between particles originates numerous interesting macroscopic properties especially when an external magnetic field is applied.^{1,3} The understanding of these macroscopic properties requires the accurate knowledge of the microscopic structure and of the particles dynamics: as a result, theoretical and experimental studies of ferrofluids have attracted a considerable interest for two decades.

One of the most investigated issues is the possible formation of clusters or chains, which falls within the scope of a more fundamental topic: the microstructure of the suspension with or without an applied magnetic field. For example, spontaneous cluster formation, i.e., without applied magnetic field, has been recently reported in sterically stabilized suspensions⁵ as well as field-induced cluster formation in magnetite suspensions.⁶ In addition, small-angle x-ray scattering (SAXS) results coupled with x-ray photon correlation spectroscopy experiments on maghemite dispersed in silicon oil have been interpreted by the formation of dimers or trimers under field.⁷ The microstructure of latter samples becomes anisotropic if an external magnetic field is applied,

this anisotropy being characterized by an oscillation of the scattered intensity with the angle to the field axis at a fixed wave vector. More recent SAXS observations on manufactured polydisperse samples sterically stabilized, as well as Monte Carlo simulations and dielectric measurements, tend to confirm the formation of clusters even without field, triggered by the largest particles.^{8–10} However, structure factors obtained from small angle neutron scattering (SANS) on ionic ferrofluids dispersed in water¹¹ exhibit neither cluster formation nor a noticeable evolution of the structure peak with the applied field intensity. Yet, the aforementioned anisotropic pattern of the scattered intensity observed in Ref. 7 appears both with the sterically stabilized manufactured samples and the aqueous ionic ferrofluids, at small wave vectors, i.e., before the structure peak in the last case. Recently, for charge-stabilized aqueous suspensions with higher osmotic pressures, that is to say, a more repulsive interparticle potential, a variation of the structure peak amplitude under an applied magnetic field arose which was not observed in former SANS experiments.¹²

As far as the theoretical approach is concerned, the structural properties of model magnetic systems have been already investigated by Monte Carlo simulations and integral equations (see Ref. 13 for a review paper on this subject) or Langevin simulations.^{14,15} In addition, since the pioneering work of de Gennes and Pincus,¹⁶ numerous thermodynamic approaches have been developed to describe the phase coexistence of chains and liquid phases (see, for example, Refs. 17–20). Nevertheless, latter studies, which often predict aggregate formation even in the absence of a magnetic field,

are rarely compared to experimental data. For example, some calculations predict large chain formation without a phase separation whereas such aggregates would probably settle. Yet, as mentioned above, some effort has been recently made to investigate by Monte Carlo the microstructure of *real* sterically stabilized polydisperse ferrofluid samples.⁹

The purpose of the present paper is to theoretically study the field-induced microstructure of repulsive charge-stabilized suspensions, in particular, in order to investigate if the experimental anisotropic structure factor under magnetic field may be reproduced by a simple model of the suspension. As charge-stabilized suspensions of magnetic particles contain large macroion particles, their counterions, an added salt, and solvent molecules, the modeling of these systems requires at least to treat the solvent as a continuous dielectric medium. Moreover, to describe isotropic interactions between nanoparticles, one-component models are usually used which are averaged over small ion configurations. The chosen simulation method is the Brownian dynamics (BD) that is *a priori* able to provide not only the structural properties of the suspension but also the dynamical behavior of solute particles;^{21–23} note that we have already obtained promising preliminary BD results concerning similar systems.²⁴ Indeed, our research group has fruitfully used Brownian dynamics simulations especially to study structural and dynamical properties of ionic solutions.^{23,25–27} One of the main interests of the present study is that we propose to simulate the behavior of aqueous maghemite suspensions, which are synthesized^{28,29} and thoroughly characterized^{30–32} in our laboratory.

The real system consists of γ -Fe₂O₃ nanoparticles coated with citrate molecules that ensure them a negative superficial charge, when dispersed in water at pH 7. The polydispersity of these systems is relatively low, the mean diameter d of particles as well as the intensity of the dipole moment being extracted from magnetization measurements.^{1,33} The diameter varies between 7 and 15 nm depending on the synthesis conditions; the volume fraction ϕ of the suspension is determined from chemical titrations and ranges from 0.1% to 25%. Experimentally, the interparticle magnetic interaction is evaluated through the parameter γ , defined by $\gamma = \mu_0 \mu^2 / \bar{r}^3 kT$ where \bar{r} is the mean interparticle distance, μ_0 the vacuum permeability, μ the dipole moment, and kT the thermal energy. This parameter is the ratio of the energy of the dipolar interaction between two aligned dipoles to the thermal energy, and can be rewritten as

$$\gamma = \mu_0 m_s^2 \frac{\pi d^3}{6} \frac{\phi}{kT}, \quad (1)$$

where m_s is the saturation magnetization of the material. The ratio γ/ϕ is a constant characteristic of the nanoparticles and independent of ϕ , derived from magnetic susceptibility measurements at low volume fractions. The maghemite suspensions we are interested in form fluid dispersions with a high osmotic pressure, imposed by the low salt concentration and high volume fractions, so that no phase separation occurs even under high magnetic field. Two samples of ferrofluid with two different particle diameters are considered here. As a consequence, since γ scales with d^3 , a noticeable discrepancy

exists for this parameter between the two dispersions: the first sample corresponds to $\gamma/\phi = 6.3$ ($d = 7$ nm) and the second one to $\gamma/\phi = 34$ ($d = 13$ nm). Here, we propose to model the magnetic nanoparticles suspension as a collection of monodisperse dipolar spherical particles of diameter d and dipole moment vector $\boldsymbol{\mu}$, interacting via an effective potential whose parameters are fitted so that the computed structure factor is as close as possible to the experimental one.

In the present study, Brownian dynamics simulations of the ferrofluid dispersions are performed for several volume fractions, without and with an external magnetic field. The paper is organized as follows. In Sec. II, we present the simulation method: the Brownian algorithm is given together with the modeling of the system and then, we describe how magnetization, birefringence, and relevant structural properties of the system are computed. This section also contains all the simulation details. Section III is devoted to the simulation results: first the magnetization and birefringence curves are presented and then the microstructural properties with and without applied field are given. Section IV contains a concluding discussion.

II. SIMULATION METHOD

A. Brownian dynamics algorithm

The colloidal suspension considered here is treated as a collection of N spherical particles of diameter d dispersed in a cubic simulation box. The particles bear point dipoles $\boldsymbol{\mu}$ at their centers. At this mesoscopic scale, the solvent dynamics is not taken into account explicitly, so that particles dynamics follows stochastic Langevin equations for both translational and rotational degrees of freedom, which mimic their Brownian motions. The Brownian dynamics simulation is based on the integration of these equations in the configurational space including in the present case both positional and orientational coordinates.²¹ The algorithm for such a system has been derived from the corresponding Smoluchowski equation by Jones and Alavi²² and is used to generate trajectories of interacting dipolar spheres, possibly in the presence of an external permanent magnetic field. In this work, focusing only on the structural properties of the colloidal suspension, indirect hydrodynamic interactions between particles in motion are neglected. The translational and orientational displacements of N particles included in the simulation box from time t to time $t + \Delta t$ are given by²²

$$\begin{aligned} \mathbf{R}_i(t + \Delta t) &= \mathbf{R}_i(t) + \beta \Delta t D_0^t \mathbf{F}_i(\{\mathbf{R}\}_k(t)) + \boldsymbol{\zeta}_i^t(t) \\ \boldsymbol{\mu}_i(t + \Delta t) &= \boldsymbol{\mu}_i(t) + \beta \Delta t D_0^r \mathbf{T}_i(\{\mathbf{R}\}_k(t)) \times \boldsymbol{\mu}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}_i^r(t) \\ &\quad \times \boldsymbol{\mu}_i(t), \end{aligned} \quad (2)$$

where \mathbf{R}_i and $\boldsymbol{\mu}_i$ are respectively, the position and dipolar vectors of particle i , \mathbf{F}_i and \mathbf{T}_i are, respectively, the force and the torque acting on particle i at the beginning of the integration step, $\beta = 1/kT$, and D_0^t and D_0^r are, respectively, the translational and rotational diffusion coefficients at infinite dilution, related to the diameter d of particles by Stokes laws. After each step, the norm conservation of the dipolar

vector $\boldsymbol{\mu}_i$ is ensured by renormalization. $\boldsymbol{\zeta}_i^l$ and $\boldsymbol{\zeta}_i^r$ are independent random displacements with Gaussian distributions with the following moments:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\zeta}_i^l \rangle &= 0, \quad \langle \boldsymbol{\zeta}_i^r \rangle = 0, \\ \langle \boldsymbol{\zeta}_i^l \cdot \boldsymbol{\zeta}_j^l \rangle &= 2\Delta t D_0^l \delta_{ij}, \quad \langle \boldsymbol{\zeta}_i^r \cdot \boldsymbol{\zeta}_j^r \rangle = 2\Delta t D_0^r \delta_{ij}. \end{aligned} \quad (3)$$

The simulation procedure is then the following: the particles are given an initial configuration, the forces and torques acting on them are computed for this configuration, random displacements $\boldsymbol{\zeta}_i^l$ and $\boldsymbol{\zeta}_i^r$ with adequate distributions are generated, then the N particles are moved according to Eqs. (2) and so on.

B. Modeling of the interaction potential

As mentioned in the Introduction, isotropic interactions between particles i and j are taken into account by an effective pair interaction potential which has been shown to be relevant for the charge-stabilized suspensions considered here within the repulsive régime (low salt concentration and high osmotic pressure).^{30,31} Effective macroion-macroion potentials, such as the Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek description, have been developed to model colloidal charged systems by taking into account counterions condensation and electrostatic screening. However, to our knowledge, no model accurately describes as concentrated suspensions as we intend to. The chosen Yukawa-type potential is then written as

$$U(r_{ij}) = U \frac{1}{\kappa r_{ij}} e^{-\kappa(r_{ij}-d)}, \quad (4)$$

where r_{ij} is the distance between the centers of particles i and j , and d the diameter of particles, taken from magnetization measurements. κ^{-1} is a characteristic repulsion length, differing from the Debye length due to the large volume fraction, and $U/\kappa d$ corresponds to the contact value of the energy. The parameters U and κ are derived from SANS experiments:³² for each volume fraction of the dispersions, the isotropic theoretical structure factor of a nondipolar system interacting via this Yukawa-type potential is computed from integral equations in the Percus-Yevick approximation.³⁴ The interaction parameters are fitted such that the position and the intensity of the calculated structure peak coincide with experimental ones. Note that the zero field interparticle magnetic interaction does not alter significantly the shape and intensity of the structure factor obtained with the corresponding nondipolar system as a result of the strength of the isotropic interaction.

The anisotropic dipole-dipole interaction energy is given by

$$U_{\text{dip}_{ij}}(r_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right]. \quad (5)$$

The forces and torques due to this interaction are calculated as follows. First, the energy $U_{\text{dip}_i} = \sum_j U_{\text{dip}_{ij}}$ of the nanoparticle i is computed and gives the magnetic field $\mathbf{H}(i)$ due to other dipoles by the relation $U_{\text{dip}_i} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}(i)$. The force on particle i is then derived from $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U_{\text{dip}_i}$. Last, the

torque exerted by the other dipoles on particle i is obtained via $\mathbf{T}_i = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{H}(i)$. When an external magnetic field \mathbf{H}_{ext} is applied, another angular term arises: $\mathbf{T}_{i,\text{ext}} = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{H}_{\text{ext}}$.

C. Calculated properties

1. Magnetization and birefringence

The magnetization and the birefringence of magnetic suspensions belong to the most relevant macroscopic physical properties of ferrofluids: both allow one to characterize the mean orientational organization of particles if an external magnetic field is applied. Of course, the magnetization of the dispersion is due to the permanent dipole moment of each nanoparticle; moreover, the intrinsic optical anisotropy of each magnetic particle yields a macroscopic birefringence of the dispersion when an external magnetic field is applied.³⁵ Both magnetization and birefringence reach saturation values when the applied magnetic field becomes sufficiently high. These properties may be easily computed from the simulations, by using the following equations.

The equilibrium magnetization \mathbf{M} is defined by

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \left\langle \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i \right\rangle, \quad (6)$$

where V is the volume of the system. The average is a time average computed over a large number of simulation time steps. The reduced magnetization, i.e., the magnetization divided by its saturation value, is then given by

$$M^* = \frac{\langle \mu_{\parallel} \rangle}{\mu}, \quad (7)$$

where μ_{\parallel} is the component of the dipole vector parallel to the field axis.

As a result, the reduced magnetization is a first-rank order parameter, which is equal to 1 when the particles are completely oriented along the field axis and 0 when the orientation distribution is uniform.

Likewise, the reduced value Δn^* of the birefringence is calculated by¹

$$\Delta n^* = \frac{1}{2} \left(3 \frac{\langle \mu_{\parallel}^2 \rangle}{\mu^2} - 1 \right). \quad (8)$$

The reduced birefringence is then a second-rank order parameter.

2. Structural properties

As usual, structural properties of the system may be described by the pair distribution function $g(r)$ or by its counterpart in the reciprocal space, that is to say, the structure factor $S(q)$. Nevertheless, under an external magnetic field, the system is no longer isotropic but has a cylindrical symmetry around the field axis. The (x, y, z) Cartesian coordinates used to describe the positions of particles are then naturally transformed into the $(r, \theta, r_{\parallel})$ cylindrical coordinates with $z = r_{\parallel}$ being the field axis and $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ and θ the angle between the x axis and r . Then, the relevant pair distribution function of particles $g(r, \theta, r_{\parallel})$ does not depend

on the θ angle to the field: as a result $g(r, \theta, r_{\parallel}) = g(r, r_{\parallel})$. The pair distribution function is consequently plotted as a map in the (r, r_{\parallel}) plane.

To compare simulation results with the SANS pattern, the anisotropic structure factor is to be computed from the anisotropic distribution function $g(r, r_{\parallel})$. When the δ -function term centered on $\mathbf{q}=0$ is neglected, with \mathbf{q} being the wave vector, the pair distribution function and the structure factor are linked by the following relation:³⁴

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \int [g(\mathbf{r}) - 1] e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (9)$$

with ρ being the density of the system.

In the present case and for the same reasons as above, the structure factor does not depend on the θ angle. Thus, $S(\mathbf{q}) = S(q, q_{\parallel})$ is given by

$$S(q, q_{\parallel}) = 1 + \rho \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\parallel} \int_0^{\infty} dr \int_0^{2\pi} r d\theta [g(r, r_{\parallel}) - 1] \times e^{-i(q r \cos \theta + q_{\parallel} r_{\parallel})}, \quad (10)$$

which may be rewritten as

$$S(q, q_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho \int_{-\infty}^{\infty} dr_{\parallel} \int_0^{\infty} r dr [g(r, r_{\parallel}) - 1] \times J_0(q r) e^{-iq_{\parallel} r_{\parallel}}, \quad (11)$$

where $J_0(x)$ is the zeroth-order Bessel function of the first kind.

D. Implementation details

In the present study, the colloidal dispersions of magnetic particles are simulated at 298 K for three different volume fractions, very close to the one of real samples: 5%, 10%, 15%. In each simulation, 1000 spherical particles are placed in a cubic box with periodic boundary conditions. The box length varies then between 200 and 280 nm. The first set of samples, which will be referred to as ferrofluid A in the following, is derived from Ref. 30 and contains particles of diameter $d=7$ nm with a dipole moment of 6×10^{-20} A m². This corresponds to a parameter $\gamma/\phi=6.3$. The parameters of the effective interaction potential fitted from SANS experiments are for this system: $\kappa^{-1}=1.4$ nm with $U=70kT$. The second set of samples (referred to as ferrofluid B in the following) consists of larger particles than previous ones ($d=13$ nm) with a dipole moment $\mu=36 \times 10^{-20}$ A m². In that case, $\kappa^{-1}=1.4$ nm and $U=120kT$ allow us to reproduce experimental structure factors without field.³² The γ parameter of these systems is the same as the experimental one: $\gamma/\phi=34$. For both systems, the isotropic repulsive contribution to the interaction is greater than the anisotropic one. The translational and rotational diffusion coefficients at infinite dilution are calculated from the diameter d of particles by using appropriate Stokes laws with sticky boundary conditions:

$$D_0^t = \frac{kT}{3\pi\eta d}, \quad D_0^r = \frac{kT}{\pi\eta d^3}, \quad (12)$$

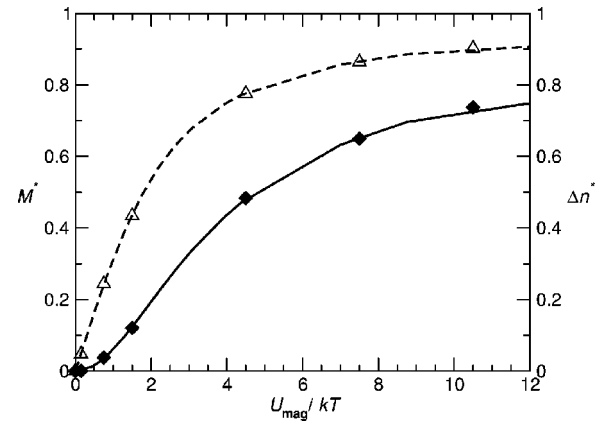


FIG. 1. Reduced birefringence Δn^* (solid diamond) and magnetization M^* (triangles) compared to the Langevin functions (respectively, continuous and dashed lines) for the ferrofluid A at a volume fraction $\phi=5\%$, as functions of the parameter $\alpha = U_{\text{mag}}/kT = \mu_0\mu H/kT$, with H being the magnetic field intensity.

where η is the viscosity of the carrier liquid, taken equal to the one of the pure water at 298 K, i.e., $\eta = 0.89 \cdot 10^{-3}$ Pa s.

For each suspension, two calculations are performed: one without any external magnetic field and the other one with an external magnetic field of 1600 kA m⁻¹. Moreover, the magnetization and birefringence curves of the ferrofluid A at $\phi=5\%$ and of the ferrofluid B at $\phi=10\%$ are obtained from several simulations with external magnetic fields of various intensities between 0 and 1600 kA m⁻¹.

To compute the isotropic interactions, a spherical cutoff of half a box length is used, applying the minimum image convention. To compute the long-ranged dipolar interactions, the Ewald summation technique is used.^{36,37} The boundary conditions of this dipolar Ewald summation are metallic as suggested by Wang *et al.*³⁸

The simulation time step is 0.1 ns in every case and structural properties are averaged over 500 000 time steps after 50 000 time steps equilibration runs.

As numerical cutoff effects appear during the integral transformation of raw data to compute the structure factors, the tails of distribution functions are smoothed by using damped cosine functions, as described in Refs. 39 and 40. The parameters of latter smoothing functions are determined thanks to a Levenberg-Marquardt least square fitting procedure,⁴¹ for the distribution function values corresponding to distances beyond the structure peak.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Magnetization and birefringence

In Fig. 1, we give the magnetization and birefringence curves computed for the ferrofluid A at $\phi=5\%$, by using Eqs. (7) and (8). Both are compared to the Langevin curves. Indeed, when the interparticle magnetic interaction remains negligible, i.e., $\gamma \ll 1$, both the magnetization and the birefringence abide by the Langevin behavior under the influence of an external field. The magnetic energy is compared

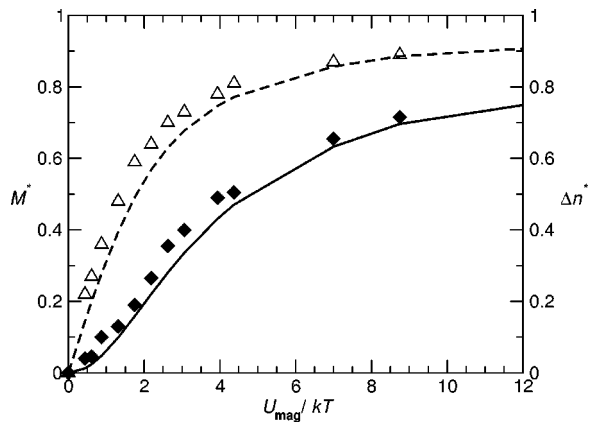


FIG. 2. Reduced birefringence Δn^* (solid diamond) and magnetization M^* (triangles) compared to the Langevin functions (respectively, continuous and dashed lines) for the ferrofluid B at a volume fraction $\phi=10\%$, as functions of the parameter $\alpha = U_{\text{mag}}/kT = \mu_0\mu H/kT$, with H being the magnetic field intensity.

to the thermal energy in the parameter α defined by $\alpha = U_{\text{mag}}/kT = \mu_0\mu H/kT$. The reduced magnetization follows the first law of Langevin

$$M^* = \mathcal{L}_1(\alpha) = \frac{1}{\tanh \alpha} - \frac{1}{\alpha}, \quad (13)$$

whereas the reduced birefringence follows the second Langevin law

$$\Delta n^* = \mathcal{L}_2(\alpha) = 1 - \frac{3\mathcal{L}_1(\alpha)}{\alpha}. \quad (14)$$

For the system A with $\gamma/\phi=6.3$ and $\phi=5\%$, yielding $\gamma=0.315$, both the birefringence and the magnetization follow the ideal Langevin regime as it can be noticed in Fig. 1.

Figure 2 shows the magnetization and birefringence curves for the ferrofluid B at $\phi=10\%$, as well as the Langevin laws. In that case, the interparticle magnetic interaction becomes no longer negligible and a gap between the Langevin curves and the calculated values arises. The difference is small for low and very high external field but reaches a maximum for intermediate field values. Such a departure

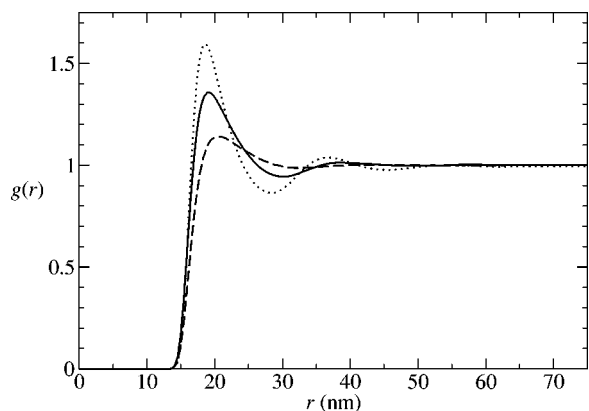


FIG. 3. Radial distribution functions of sample B obtained from simulations without external field. Dashed line: $\phi=5\%$. Solid line: $\phi=10\%$. Dotted line: $\phi=15\%$.

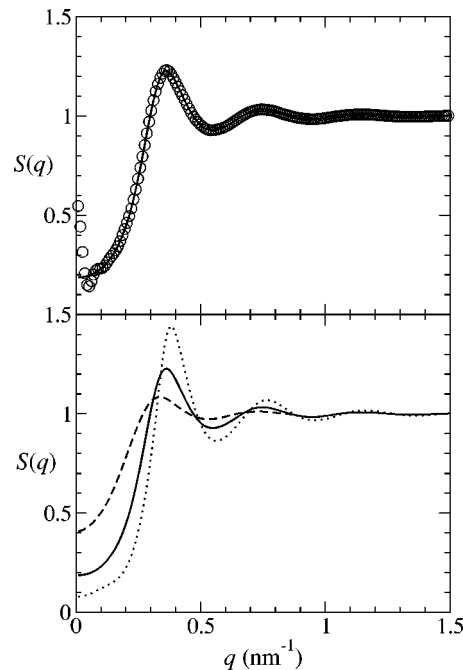


FIG. 4. Structure factor $S(q)$ of sample B obtained from BD simulations without external field. At the top, the structure factor obtained at $\phi=10\%$ from the raw radial distribution function (open circles) and from the smoothed radial distribution function (solid line). At the bottom, the structure factors obtained at $\phi=5\%$ (dashed line), $\phi=10\%$ (solid line), and $\phi=15\%$ (dotted line), from the smoothed radial distribution functions. The q coordinate is given in reciprocal nanometer (nm^{-1}).

from the Langevin law has already been observed for the magnetization curve by Wang *et al.*¹⁴ for a smoothly repulsive Lennard-Jones potential. The gap width observed in the present study is of the same order of magnitude as in the previous work, showing the little role of the isotropic interaction for intermediate magnetic interaction on the orientation process. A very similar departure from the Langevin law appears for the birefringence curve as showed by Fig. 2.

B. Microstructure of the ferrofluid

The aim of this section is to investigate if the main experimental features of the microstructure of repulsive charge-stabilized ferrofluids are accounted for by our simple modeling. Results presented here only concern the ferrofluid B because it exhibits a larger γ/ϕ ratio and more interesting effects under field are thus expected. First, we present simulation results obtained without an applied field and second, the results obtained with an applied magnetic field are discussed.

The radial distribution functions obtained from BD simulations without applied magnetic field are shown in Fig. 3 for the ferrofluid B at the three volume fractions. As expected for this globally repulsive system, the peak intensity increases when the volume fraction increases and the peak position is slightly shifted toward shortest distances when the volume fraction increases. A second small peak is observed at the highest volume fraction. The simulation box is large enough to obtain the radial distribution functions until at least 100 nm and the functions do tend to 1 at this length scale. Nevertheless, the remaining roughness of the tails of

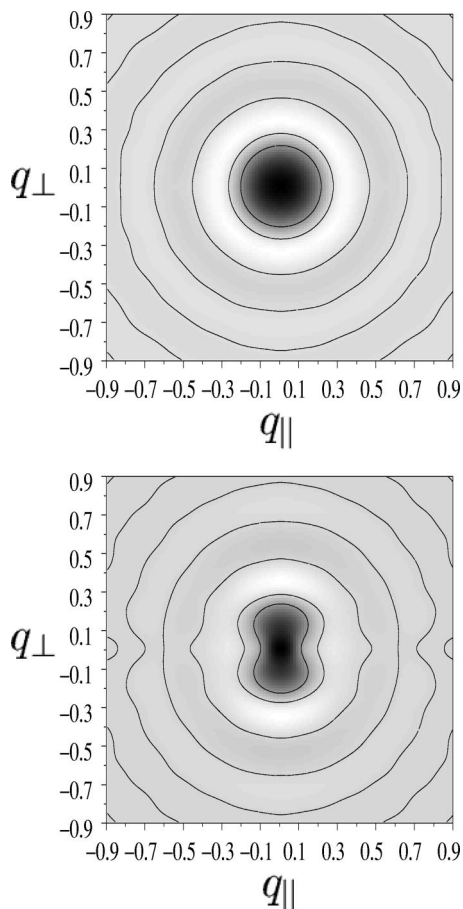


FIG. 5. 2D structure factor $S(q_{\parallel}, q_{\perp})$ of sample B at $\phi=5\%$ obtained from BD simulations: at the top, with no applied magnetic field and at the bottom, with an applied magnetic field $H=1600 \text{ kA m}^{-1}$ parallel to the horizontal axis. Contour lines are plotted for following values: 0.8, 1.0, 1.2, and 1.4. The $(q_{\parallel}, q_{\perp})$ coordinates are given in reciprocal nanometer (nm^{-1}).

these functions leads to coarse values of the Fourier transforms at small wave vectors. The smoothing procedure described in Sec. IID allows us to overcome this, as illustrated in Fig. 4; this does not modify the peak position and its intensity. Once again, we observe from the structure factors that the peak intensity increases when the volume fraction increases and that the structure peak position is shifted toward shortest distances when the volume fraction increases. The compressibility of the system, which is proportional to the initial values $S(0)$, decreases as the volume fraction increases. Nevertheless, our calculations only provide estimates for the compressibility as the Fourier transforms of the smoothed pair distribution functions may alter this initial value.

When an external magnetic field is applied, one expects that the anisotropic dipolar interaction leads to an anisotropy of the ferrofluid microstructure. Indeed, experimental SANS results concerning the repulsive ferrofluid suspension with $\gamma/\phi=34$ (ferrofluid B) show the following.¹² First, the structure factor becomes anisotropic under field with a significant decrease of the structure peak intensity along the field axis and a simultaneous increase perpendicular to the field axis. This leads to an oscillation of the scattered intensity with the angle to the field axis at a fixed wave vector.

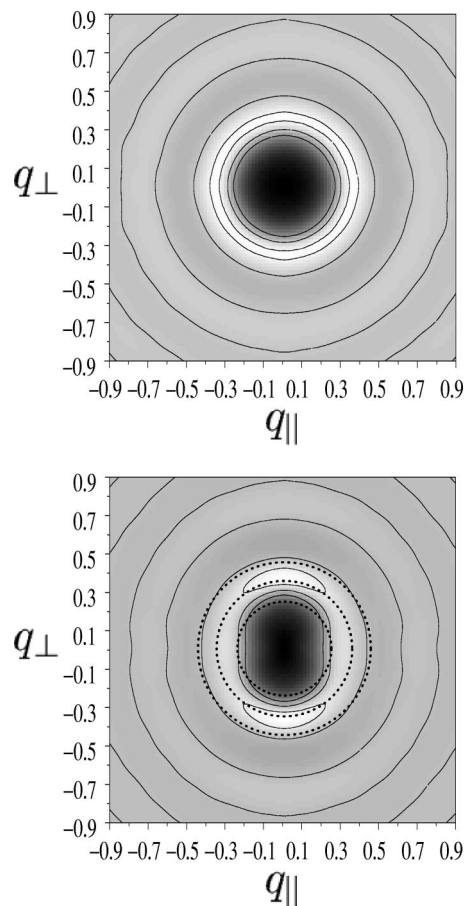


FIG. 6. 2D structure factor $S(q_{\parallel}, q_{\perp})$ of sample B at $\phi=10\%$ obtained from BD simulations: at the top, with no applied magnetic field and at the bottom, with an applied magnetic field $H=1600 \text{ kA m}^{-1}$ parallel to the horizontal axis. Contour lines are plotted for following values: 0.8, 1.0, 1.2, and 1.4. The $(q_{\parallel}, q_{\perp})$ coordinates are given in reciprocal nanometer (nm^{-1}). The dotted lines correspond to the wave vectors examined later on to study the angular dependence of S (see Fig. 8).

Second, no displacement of the structure peak position is observed under field. To investigate the anisotropy of the microstructure, we have to plot two-dimensional (2D) structure factors, as described in Sec. IIC 2. Figures 5, 6, and 7 give the 2D structure factors $S(q_{\parallel}, q_{\perp})$ of sample B , respectively, at $\phi=5\%$, $\phi=10\%$, and $\phi=15\%$, obtained without and with an external magnetic field. Note that functions $S(q_{\parallel}, q_{\perp})$ have been computed using the smoothing procedure of functions $g(r_{\parallel}, r_{\perp})$ described beforehand. First, we observe that without external field, the presence of the dipolar magnetic interaction yields no noticeable effect on the structure, the isotropic interaction being by far dominant: the structure factor remains unchanged compared to the one without interparticle magnetic interactions. As expected, the isotropic structure factors obtained without applied field become anisotropic when a magnetic field is applied. More precisely, we observe an increase of the peak intensity in the direction perpendicular to the field whereas it decreases in the direction parallel to the field. The anisotropy of the microstructure is distinctly noticed if the structure factor is plotted as a function of the angle to the field axis, at fixed wave vectors, represented as dotted lines in Fig. 6. Indeed, as plotted in Fig. 8, the external magnetic field originates a varia-

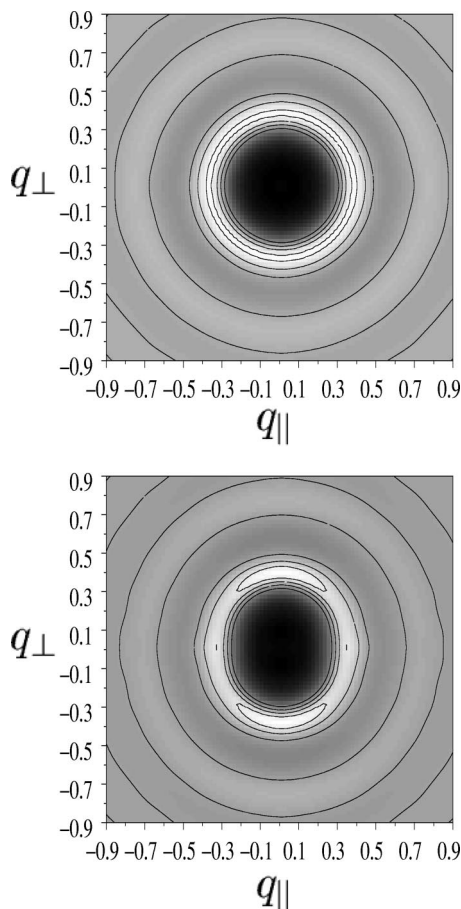


FIG. 7. 2D structure factor $S(q_{\parallel}, q_{\perp})$ of sample B at $\phi = 15\%$ obtained from BD simulations: at the top, with no applied magnetic field and at the bottom, with an applied magnetic field $H = 1600 \text{ kA m}^{-1}$ parallel to the horizontal axis. Contour lines are plotted for following values: 0.8, 1.0, 1.2, and 1.4. The $(q_{\parallel}, q_{\perp})$ coordinates are given in reciprocal nanometer (nm^{-1}).

tion of the structure factor the magnitude of which depends of course on the reciprocal distance investigated. This behavior is akin to the one already observed for ionic ferrofluids dispersed in water.^{11,12} In the first case,¹¹ the oscillation is observed at small wave vectors, only before the structure peak and no significant evolution of the peak itself was noticed. However SANS experiments carried on suspensions

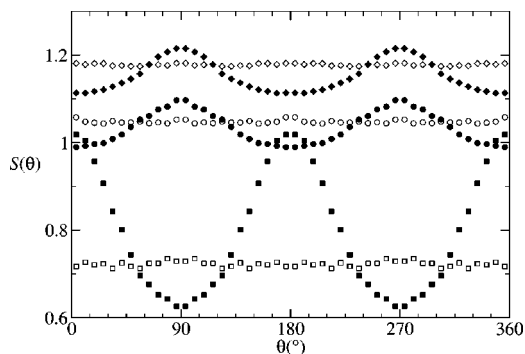


FIG. 8. Structure factors of sample B at $\phi = 10\%$, as functions of the angle to the field axis at several wave vectors \mathbf{q} obtained from BD simulations. The empty symbols correspond to the simulation without external field and the filled symbols to the case with an applied magnetic field. Squares, $q = 0.25 \text{ nm}^{-1}$; diamonds, $q = 0.35 \text{ nm}^{-1}$; and circles, $q = 0.45 \text{ nm}^{-1}$.

with a higher osmotic pressure,¹² modeled by sample B , exhibit changes of the structure peak comparable to the results of the present work. Unfortunately, the small wave vector domain cannot be trustingly analyzed due to the aforementioned integral transform limitations. Besides, one experimental feature is not accounted for by present simulations: no displacement of the structure peak position is experimentally observed under field. This discrepancy should be due to the fact that the real samples are polydisperse whereas we simulate the behavior of monodisperse ferrofluids.

IV. CONCLUSION

In this paper, we have presented Brownian dynamics simulations of real ferrofluids, with and without the presence of an external magnetic field. Isotropic interactions between magnetic particles are taken into account by an effective pair interaction potential which has been shown to be relevant for the charge-stabilized suspensions considered here within the repulsive regime (low salt concentration and high osmotic pressure). The parameters of isotropic and dipolar interactions are derived from experimental results.³² The magnetization and birefringence curves are computed and show departures from the ideal Langevin behaviors if the ratio γ/ϕ is sufficiently high. We also show that the main experimental features of the microstructure of repulsive ferrofluids under applied magnetic field are accounted for by our simple modeling. Mainly, an increase of the peak intensity in the direction perpendicular to the field is observed whereas the peak intensity decreases in the direction parallel to the field. Nevertheless, a displacement of the structure peak position is observed from simulations, which is not detected experimentally. As this discrepancy may be due to the fact that the real samples are polydisperse, we aim at investigating by numerical simulation the influence of the polydispersity on the microstructure under field. Last, as the Brownian dynamics method allows us to compute some dynamical properties of the system, our next work will be devoted to the dynamical aspects of magnetic particles in ferrofluids.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to E. Dubois for helpful discussions and comments and to J. F. Dufrêche for fruitful discussions about integral transforms.

- ¹B. Berkovsky, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House, New York, 1996).
- ²R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).
- ³S. Odenbach, *Ferrofluids: Magnetically Controllable Fluids and Their Applications* (Springer, Berlin, 2002).
- ⁴R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science* (Clarendon, Oxford, 1990).
- ⁵K. Butter, P. H. Bomans, P. M. Frederiks, G. J. Vroege, and A. P. Philipse, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, S1451 (2003).
- ⁶B. R. Jennings, M. Xu, and P. J. Ridler, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **456**, 891 (2000).
- ⁷J. Lal, D. Abernathy, L. Auvray, O. Diat, and G. Grübel, *Eur. Phys. J. E* **4**, 263 (2001).
- ⁸T. Kruse, H.-G. Krauthäuser, A. Spanoudaki, and R. Pelster, *Phys. Rev. B* **67**, 094206 (2003).
- ⁹T. Kruse, A. Spanoudaki, and R. Pelster, *Phys. Rev. B* **68**, 054208 (2003).
- ¹⁰R. Pelster, A. Spanoudaki, and T. Kruse, *J. Phys. D* **37**, 307 (2004).

- ¹¹F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski, *Phys. Rev. E* **65**, 031403 (2002).
- ¹²G. Mériguet, E. Dubois, and R. Perzynski (unpublished).
- ¹³P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares, and M. M. Telo da Gama, *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 411 (2000).
- ¹⁴Z. Wang, C. Holm, and H. W. Müller, *Phys. Rev. E* **66**, 021405 (2002).
- ¹⁵Z. Wang and C. Holm, *Phys. Rev. E* **68**, 041401 (2003).
- ¹⁶P. G. de Gennes and P. A. Pincus, *Phys. Kondens. Mater.* **11**, 189 (1970).
- ¹⁷R. van Roij, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3348 (1996).
- ¹⁸A. O. Ivanov, *J. Magn. Magn. Mater.* **154**, 66 (1996).
- ¹⁹Y. Levin, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1159 (1999).
- ²⁰A. Yu Zubarev and L. Yu Iskakova, *Phys. Rev. E* **65**, 061406 (2002).
- ²¹J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- ²²R. B. Jones and F. N. Alavi, *Physica A* **187**, 436 (1992).
- ²³M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, and G. R. Kneller, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999).
- ²⁴G. Mériguet, F. Boué, F. Cousin, E. Dubois, V. Dupuis, M. Jardat, R. Perzynski, and P. Turq, *Proceeding of the 15th Japanese-French workshop on Magnetic Fluids*, 2003.
- ²⁵P. Turq, F. Lantelme, and H. L. Friedman, *J. Comput. Phys.* **66**, 3039 (1977).
- ²⁶M. Jardat, T. Cartailier, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **115**, 1066 (2001).
- ²⁷M. Jardat, S. Durand-Vidal, N. Da Mota, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **120**, 6268 (2003).
- ²⁸R. Massart and V. Cabuil, *J. Chim. Phys.* **84**, 7 (1987).
- ²⁹R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247 (1981).
- ³⁰E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski, *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999).
- ³¹F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil, *Phys. Rev. E* **68**, 021405 (2003).
- ³²G. Mériguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, and R. Perzynski, *J. Magn. Magn. Mat.* (to be published).
- ³³J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais, *J. Phys. (Paris)* **48**, 1385 (1987).
- ³⁴J.-P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of Simple Liquids* (Academic, San Diego, 1986).
- ³⁵J.-C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, and D. Salin, *J. Phys. (France) Lett.* **46**, 1199 (1985).
- ³⁶W. Smith, *CCP Information Quarterly for Computer Simulation of Condensed Phases* **4**, 13 (1982).
- ³⁷Z. Wang and C. Holm, *J. Chem. Phys.* **115**, 6351 (2001).
- ³⁸Z. Wang, C. Holm, and H. W. Müller, *J. Chem. Phys.* **119**, 379 (2003).
- ³⁹J. Wagner, W. Härtl, and H. Walderhaug, *J. Chem. Phys.* **114**, 975 (2001).
- ⁴⁰P. Linse, *J. Chem. Phys.* **93**, 1376 (1990).
- ⁴¹D. W. Marquardt, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* **11**, 431 (1963).

Publication n°1 de la liste de publications :

Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids,

J. Chem. Phys.**123**, 144915, (2005)

Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids

G. Mériguet,^{a)} M. Jardat,^{b)} and P. Turq^{c)}

Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées, UMR 7612 UPMC-CNRS-ESPI, Université Pierre et Marie Curie, Case 51, 4 Place Jussieu, 75252 Paris cedex 05, France

(Received 7 July 2005; accepted 16 August 2005; published online 12 October 2005)

Brownian dynamics simulations are used to investigate the dynamics of orientational properties of real charge-stabilized ferrofluids, i.e. stable colloidal dispersions of magnetic nanoparticles. The relaxation times of the magnetization and of the birefringence, data accessible by experimental techniques, have been computed at several volume fractions. Besides, the effect of hydrodynamic interactions has been investigated. Equilibrium simulations without field are found to be inadequate to determine the aforementioned relaxation times for the systems under study, the dipolar interaction being too weak. Thus a nonequilibrium simulation procedure that mimics the experimental operating mode has been developed. After equilibrium simulations under a magnetic field, both birefringence and magnetization decays are recorded once the field is suppressed. Birefringence and magnetization decays are markedly impeded as the volume fraction increases, whereas they are barely enhanced when the intensity of the initial magnetic field is increased at a fixed volume fraction. Eventually, hydrodynamic interactions exhibit a slight but systematic lengthening of the relaxation times. © 2005 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2056551]

I. INTRODUCTION

Structural and dynamical studies of colloidal dispersions of nanocrystalline magnetic particles, the so-called ferrofluids, have attracted a considerable interest for the last two decades. The relaxation of the magnetization and of the birefringence induced by an external magnetic field are among the numerous experimentally measured properties. Indeed, each magnetic nanoparticle bears a magnetic dipole moment coupled to an intrinsic optical anisotropy axis, yielding a macroscopic magnetization and birefringence of the ferrofluid dispersion when an external magnetic field is applied.¹ For example, the rate of the magnetization relaxation is a crucial parameter to consider for feasible magnetic data storage applications. Respectively, the birefringence response to an external field pulse has been known to produce efficient magnetocontrolled optical devices.² Moreover, the relaxation of the birefringence is widely used to determine ferrofluid properties.^{3,4} Eventually, late developments of magnetocytolysis^{5–7} treatment of cancerous cells using biocompatible ferrofluids require an accurate knowledge of the rotational properties of the particles. Considering dilute suspensions, when the magnetic field is suppressed, the magnetization and the birefringence decay exponentially with time, according, respectively, to Debye's⁸ and Perrin's laws.^{9,10} The characteristic relaxation times τ_{mag} and τ_{bir} of these phenomena are linked to the rotational diffusion coefficient of the nanoparticles by $\tau_{\text{bir}} = 1/6D_o^r$ and $\tau_{\text{mag}} = 1/2D_o^r$. Neverthe-

less, the complete understanding of experimental results obtained for more concentrated systems requires resorting to a microscopic modeling of the suspension.

The purpose of the present paper is to study the relaxation of the macroscopic birefringence and magnetization once the external magnetic field is switched off. Recently, we have performed Brownian dynamics simulations of real ferrofluids, with and without the presence of an external magnetic field.¹¹ We have shown that the main experimental features of the microstructure of repulsive ferrofluids under applied magnetic field were accounted for by a simple modeling. In these calculations, the magnetic nanoparticle suspension was modeled as a collection of monodisperse dipolar spherical particles of diameter d and dipole moment vector μ , interacting via an effective potential whose parameters are fitted so that the computed structure factor is as close as possible to the experimental one; hydrodynamic interactions between particles were neglected in this work since only static properties were considered. Here, we propose to calculate some dynamical properties of the same systems: Brownian dynamics simulations allow us to evaluate in a straightforward manner the relaxation times of the macroscopic magnetization and birefringence.

A priori, the classical strategy used in simulations to get information on the dynamical properties of a given system is to perform equilibrium calculations and to evaluate appropriate self- and collective-correlation functions. This method has been used successfully when studying the rotational diffusion of molecules and colloidal particles,^{12–14} the dynamical properties of dielectric media,^{15–18} the latter systems showing also dipolar relaxation similar to magnetic suspensions, and more recently ferrofluids.^{19–22} Nevertheless, for a weak magnetic system the influence of the dipolar interac-

^{a)}Electronic mail: meriguat@ccr.jussieu.fr

^{b)}Electronic mail: jardat@ccr.jussieu.fr

^{c)}Electronic mail: pt@ccr.jussieu.fr

tion is not so significant: the relaxation times resulting from our equilibrium simulations without magnetic field exhibit no noticeable deviation from Debye's and Perrin's laws, even for relatively large volume fractions. Yet, for the system under study, the experimental relaxation time of the optical birefringence is usually much longer than the ideal law: as it will be shown in the present work, the influence of an external magnetic field cannot be considered as a small perturbation of the equilibrium state. Then, to evaluate this dynamical quantity, we propose to mimic the experimental procedure³ by performing nonequilibrium simulations. First, equilibrium Brownian dynamics simulations with an external magnetic field are performed. Then, the external field is suddenly suppressed and the subsequent relaxation of both the magnetization and the birefringence are observed performing nonequilibrium Brownian dynamics simulations, as already employed in the literature.²³⁻²⁶

The paper is organized as follows. In Sec. II, we present the simulation method: the Brownian algorithm is given together with the modeling of the system and then, we describe how the dynamical properties of the system are computed. This section also contains all the simulation details. Section III is devoted to the simulation results. Lastly, Sec. IV contains a concluding discussion.

II. SIMULATION METHOD

A. Brownian dynamics algorithm

The simulated ferrofluid consists in N spherical particles of diameter d dispersed in a cubic simulation box. Every particle bears a point magnetic dipole $\boldsymbol{\mu}$ at its center. The solvent dynamics being very fast compared to the characteristic time of this mesoscale system is not taken into account explicitly. As a result, the particle coordinates abide by stochastic translational and rotational Langevin equations, which mimic their Brownian motions. The Brownian dynamics simulation is based on the integration of these equations in the configurational space, including in the present case both positional and orientational coordinates.²⁷ The algorithm for such a system has been derived from the corresponding Smoluchowki equation by Jones and Alavi²⁸ and is used to generate trajectories of interacting dipolar spheres, possibly in the presence of an external permanent magnetic field. The translational and orientational displacements of N particles included in the simulation box from time t to time $t + \Delta t$ are given by

$$\mathbf{R}_i(t + \Delta t) = \mathbf{R}_i(t) + \Delta t \sum_{j=1}^N [\nabla_j \cdot \mathbf{D}_{ji}^t + \beta \mathbf{D}_{ij}^t \cdot \mathbf{F}_j + \beta \mathbf{D}_{ij}^r \cdot \mathbf{T}_j] + \boldsymbol{\zeta}_i^t, \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \mathbf{u}_i(t + \Delta t) = & \mathbf{u}_i(t) + \Delta t \sum_{j=1}^N [\nabla_j \cdot \mathbf{D}_{ji}^r + \beta \mathbf{F}_j \cdot \mathbf{D}_{ji}^t + \mathbf{T}_j \cdot \beta \mathbf{D}_{ji}^r] \\ & \times \mathbf{u}_i(t) + \Delta t [\mathbf{u}_i(t) \times \mathbf{D}_{ii}^r \cdot \mathbf{u}_i(t)] \times \mathbf{u}_i(t) + \boldsymbol{\zeta}_i^r(\Delta t) \\ & \times \mathbf{u}_i(t). \end{aligned}$$

Here, \mathbf{R}_i and \mathbf{u}_i are, respectively, the position vector and the normalized dipole moment $\mathbf{u}_i = \boldsymbol{\mu}_i / \mu$ of particle i , \mathbf{F}_j and \mathbf{T}_j are, respectively, the force and the torque acting on particle i

at the beginning of the integration step, and $\beta = 1/kT$. Hydrodynamic interactions (HIs) between particles are introduced via the configuration-dependent $3N \times 3N$ diffusion tensors \mathbf{D}^t , \mathbf{D}^r , and \mathbf{D}^{tr} : \mathbf{D}^t is the translational diffusion matrix, \mathbf{D}^r is the rotational diffusion matrix, and \mathbf{D}^{tr} is the translational-rotational diffusion matrix, which couples rotational and translational motions. When HIs are neglected, the tensor \mathbf{D}^{tr} is equal to zero, whereas matrices \mathbf{D}^t and \mathbf{D}^r become diagonal and constant, with eigenvalues, respectively, equal to the translational and rotational diffusion coefficients at infinite dilution, D_0^t and D_0^r , related to the diameter d of particles by Stokes's laws.

After each step, the norm conservation of the dipolar vector \mathbf{u}_i is ensured by normalization. $\boldsymbol{\zeta}_i^t$ and $\boldsymbol{\zeta}_i^r$ are independent random displacements with Gaussian distributions with following moments:

$$\begin{aligned} \langle \boldsymbol{\zeta}_i^t \rangle &= 0, \quad \langle \boldsymbol{\zeta}_i^r \rangle = 0, \\ \langle \boldsymbol{\zeta}_i^t \boldsymbol{\zeta}_j^t \rangle &= 2\Delta t \mathbf{D}_{ij}^t, \quad \langle \boldsymbol{\zeta}_i^r \boldsymbol{\zeta}_j^r \rangle = 2\Delta t \mathbf{D}_{ij}^r, \\ \langle \boldsymbol{\zeta}_i^t \boldsymbol{\zeta}_j^r \rangle &= 2\Delta t \mathbf{D}_{ij}^{tr}. \end{aligned} \quad (2)$$

The simulation procedure is then the following: the particles are given an initial configuration, the forces and torques acting on them are computed for this configuration, random displacements $\boldsymbol{\zeta}_i^t$ and $\boldsymbol{\zeta}_i^r$ with adequate distributions are generated, then the N particles are moved according to Eq. (1) and so on. From a computational point of view, the generation of random displacements is the most time-consuming step, as it requires the calculation of the square root of the diffusion matrix.

B. Modeling of the interactions

As mentioned in the Introduction, isotropic interactions between particles i and j are taken into account by an effective pair-interaction potential which proved to be relevant for the charge-stabilized suspensions considered here.^{29,30} The chosen Yukawa-type potential is written as

$$U(r_{ij}) = U_o \frac{1}{\kappa r_{ij}} e^{-\kappa(r_{ij}-d)}, \quad (3)$$

where r_{ij} is the distance between the centers of particles i and j , d the diameter of particles derived from magnetization measurements, κ^{-1} is a characteristic repulsion length, differing from the Debye length due to the large volume fraction, and $U_o / \kappa d$ corresponds to the contact value of the energy. The parameters U_o and κ are the same as those used in Ref. 11 and were derived from small-angle neutron-scattering (SANS) experiments.³¹

The anisotropic dipole-dipole interaction energy is given by

$$U_{\text{dip},ij}(r_{ij}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^5} \right], \quad (4)$$

where μ_0 is the vacuum permittivity. The forces and torques due to this interaction are calculated as follows. First, the energy $U_{\text{dip},i} = \sum_j U_{\text{dip},ij}$ of the nanoparticle i is computed and gives the magnetic field $\mathbf{H}(i)$ due to other dipoles by the

relation $U_{\text{dip}_i} = -\boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{H}(i)$. The force on particle i is then derived from $\mathbf{F}_i = -\nabla_i U_{\text{dip}_i}$. Last, the torque exerted by the other dipoles on particle i is obtained via $\mathbf{T}_i = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{H}(i)$. When an external magnetic field \mathbf{H}_{ext} is applied, another angular term arises: $\mathbf{T}_{i,\text{ext}} = \boldsymbol{\mu}_i \times \mathbf{H}_{\text{ext}}$.

To calculate indirect hydrodynamic interactions, we use the following truncated expansions of the translational and rotational pair mobility tensors between two moving spheres with stick boundary conditions:^{32–34}

$$\mathbf{D}_{ii}^{\text{tt}} = D_o' \mathbf{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^4}\right) = \frac{kT}{3\pi\eta d} \mathbf{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^4}\right), \quad (5)$$

$$\mathbf{D}_{ij}^{\text{tt}} = \frac{kT}{8\pi\eta r_{ij}} \left\{ (\mathbf{I} + \hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}) + \frac{d^2}{6r_{ij}^2} (\mathbf{I} - 3\hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij}) \right\} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^7}\right), \quad (6)$$

$$\mathbf{D}_{ii}^{\text{tr}} = \mathbf{D}_{ii}^{\text{tr}} = 0 + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^7}\right), \quad (7)$$

$$\mathbf{D}_{ij}^{\text{tr}} = -\mathbf{D}_{ij}^{\text{tr}} = -\frac{kT}{8\pi\eta r_{ij}^2} \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^{10}}\right), \quad (8)$$

$$\mathbf{D}_{ii}^{\text{rr}} = D_o'' \mathbf{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^6}\right) = \frac{kT}{\pi\eta d^3} \mathbf{I} + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^6}\right), \quad (9)$$

$$\mathbf{D}_{ij}^{\text{rr}} = \frac{kT}{16\pi\eta r_{ij}^3} (3\hat{\mathbf{r}}_{ij} \hat{\mathbf{r}}_{ij} - \mathbf{I}) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{r_{ij}^9}\right), \quad (10)$$

where d is the particle diameter, η the solvent viscosity, $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$, \mathbf{I} the identity matrix, and $\boldsymbol{\varepsilon}$ the Levi-Civita density defined by $\varepsilon_{123} = \varepsilon_{312} = \varepsilon_{231} = 1$, $\varepsilon_{132} = \varepsilon_{321} = \varepsilon_{213} = -1$, and zero elsewhere.

Within this approximation, some simplifications of the evolution Eq. (1) occur: the term $\mathbf{u}_i \times \mathbf{D}_{ii}^{\text{tr}} \cdot \mathbf{u}_i$ reduces to zero since the particles are isotropic and both divergence terms $\nabla_j \cdot \mathbf{D}_{ji}^{\text{tt}}$ and $\nabla_j \cdot \mathbf{D}_{ji}^{\text{tr}}$ vanish corresponding to an incompressible flow.

C. Calculated properties

1. Magnetization and birefringence

The magnetization and the birefringence of magnetic suspensions belong to the most relevant macroscopic physical properties of ferrofluids: both allow one to characterize the mean orientational organization of particles if an external magnetic field is applied.

The instantaneous magnetization \mathbf{M} of the suspension is defined by

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \boldsymbol{\mu}_i, \quad (11)$$

where V is the volume of the system. The reduced magnetization, i.e., the magnetization divided by its saturation value, is then given by

$$\mathbf{M}^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{u}_i. \quad (12)$$

If we consider z as the magnetic-field axis, the latter expression becomes

$$M^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N u_{zi} = \langle P_1(u_z) \rangle, \quad (13)$$

where P_1 is the first-rank Legendre polynomial, characterizing a first-rank-order orientational parameter, which is equal to 1 when the particles are completely oriented along the field axis and to zero when the orientation distribution is uniform.

Likewise, the reduced birefringence Δn^* between the field axis and the perpendicular one can be calculated by³⁵

$$\Delta n^* = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{3u_{zi}^2 - 1}{2} = \langle P_2(u_z) \rangle, \quad (14)$$

where P_2 is the second-rank Legendre polynomial, characterizing a second-rank-order orientational parameter.

2. Correlation functions

As shown above, both magnetization and birefringence are linked to orientational order. Without field, no preferable orientation arises, but the corresponding orientational correlation functions can be examined. The single-particle orientational correlation function of rank l is defined by³⁶

$$C_l(t) = \frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \langle Y_m^*(\mathbf{u}(0)) Y_m(\mathbf{u}(t)) \rangle, \quad (15)$$

where Y_m are spherical harmonics of rank l . The spherical harmonics addition theorem³⁷ then leads to

$$C_l(t) = \langle P_l(\mathbf{u}(0) \cdot \mathbf{u}(t)) \rangle. \quad (16)$$

The first- ($l=1$) and second- ($l=2$) rank correlation functions are, respectively, related to magnetization and birefringence. The corresponding relaxation times can then be calculated as the integrals over the time of these two correlation functions.³⁶

$$\tau_l = \int_0^\infty C_l(t) dt. \quad (17)$$

For dilute systems, they follow the ideal Debye law and Perrin law: $\tau_1 = 1/2D_o'$ and $\tau_2 = 1/6D_o''$.

The collective magnetization correlation function C_M can also be calculated.¹⁶

$$C_M = \langle \mathbf{M}(t) \cdot \mathbf{M}(0) \rangle. \quad (18)$$

For systems where the interparticle orientational correlation is weak, for dilute suspensions, for example, C_M is proportional to C_1 and then follows Debye's law.

D. Implementation details

In each simulation, 500 or 1000 particles of diameter $d = 13$ nm, bearing a dipole moment of $\mu = 36 \times 10^{-20}$ A m², are placed in a cubic box with periodic boundary conditions

at 298 K. The effective interaction potential between particles is computed using a spherical cutoff, applying the minimum image convention. The parameters of the potential are derived from small-angle neutron-scattering measurements:^{11,31} $\kappa^{-1}=1.4$ nm and $U_o=120kT$. The long-ranged dipolar interactions are computed thanks to a Ewald summation^{38,39} with metallic boundary conditions as suggested by Wang *et al.*⁴⁰ HIs are computed only for relatively dilute systems (volume fractions smaller or equal to 0.07) since the diffusion matrix contains only the two-body contributions [see Eq. (5)]. Moreover, when HIs are taken into account, they are computed only between particles inside the simulation box, in order to have reasonable simulation durations. In this range of volume fraction, the latter approximation is not so strong due to the size of the simulation box: 268 nm for $\phi=0.03$ and 202 nm for $\phi=0.07$.

The translational and rotational diffusion coefficients at infinite dilution are calculated from the diameter d of particles by using appropriate Stokes laws with stick boundary conditions:

$$D_0^t = \frac{kT}{3\pi\eta d}, \quad D_0^r = \frac{kT}{\pi\eta d^3}, \quad (19)$$

where η is the viscosity of the carrier liquid, taken equal to that of the pure water at 298 K, i.e., $\eta=0.89 \times 10^{-3}$ Pa s.

Two types of simulation runs are performed: equilibrium and nonequilibrium ones. Equilibrium runs are performed without field: they typically consist of 5 μ s equilibration runs followed by production runs of 30 μ s during which correlation functions of the magnetization and of the birefringence are computed. The time step is usually about 0.1 ns. The nonequilibrium simulations are performed as follows. After an equilibration run of 5 μ s under an external field \mathbf{H}_o , the parameters of the Ewald summation are optimized. Then, 40 independent configurations are extracted from a 2 000 000 time-step run under field (typically, two configurations are supposed to be independent if they are separated by at least 2 μ s, the structural relaxation time being equal to 1.1 μ s.⁴¹) For these two first stages, HIs are not taken into account since we are only interested in static properties. Finally, for each of the 40 extracted configurations, \mathbf{H}_o is set to zero, all other parameters being unchanged, and the system is let to evolve to a new equilibrated state. Both magnetization and birefringence are recorded every time step during this relaxation process, and results averaged on these independent simulations are finally obtained.

The relaxation of several ferrofluids is simulated, the samples differing only from their volume fraction, between $\phi=0.01$ and $\phi=0.19$, which corresponds to box sizes ranging from 145 to 386 nm. HIs are taken into account only for the three intermediate volume fractions $\phi=0.03, 0.05, 0.07$, the two-body approximation being no longer valid for more concentrated systems.⁴¹

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Equilibrium simulations

Following the usual procedure, the orientational correlation functions corresponding to the magnetization and to the

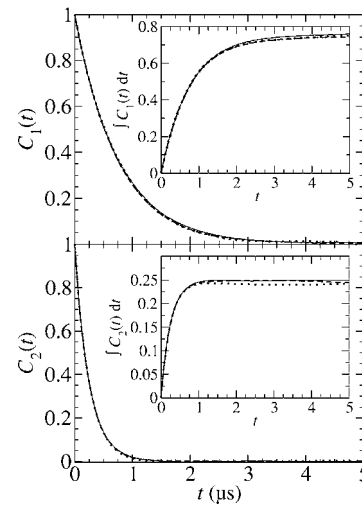


FIG. 1. Correlation functions corresponding to the magnetization [$C_1(t)$] and to the birefringence [$C_2(t)$] obtained from equilibrium Brownian dynamics simulations without field for two volume fractions: $\phi=0.19$ (solid lines) and $\phi=0.07$ (dotted lines: simulation without HIs, dashed lines: simulations with HIs). The integrals over the time t of $C_1(t)$ and $C_2(t)$ are also given in insets as functions of the upper limit t of the integrals.

birefringence are computed from equilibrium simulations without field in order to evaluate the relaxation times of both properties. Simulations are performed for ten ferrofluids of volume fractions varying between $\phi=0.01$ and $\phi=0.19$. Figure 1 shows results obtained for two different samples, one which is moderately concentrated ($\phi=0.07$) and the other one which is the most concentrated ($\phi=0.19$). In the first case ($\phi=0.07$), we compare results obtained from simulations without and with hydrodynamic interactions. For every volume fraction, both characteristic relaxation times cannot be differentiated from Debye's and Perrin's laws calculated with the simulation parameters ($\tau_{\text{mag}}=0.75$ μ s and $\tau_{\text{bir}}=0.25$ μ s) even if these systems are not diluted at all. Likewise, no significant information can be obtained from the collective correlation function of the magnetization, the signal-to-noise ratio being too small in all cases. For the present systems, it seems that anisotropic interactions between particles are too weak to yield a significant decrease of the rotational motions. Indeed, the relevant parameter used to evaluate the interparticle dipolar interaction within a dispersion may be written as⁴²

$$\gamma = \frac{\mu_o \mu^2}{kT\bar{r}^3}, \quad (20)$$

where \bar{r} is the mean interparticle distance. γ is directly proportional to the volume fraction and linked to the initial susceptibility $\gamma=3\chi_o$. Another way to quantify the anisotropic interaction, often preferred in theoretical studies,⁴³ is to consider the energy between particles separated by one diameter d compared to the thermal agitation, by defining

$$\mu^{*2} = \frac{\mu_o \mu^2}{kTd^3}, \quad (21)$$

which is independent of the volume fraction. Hence one can write $\gamma \propto \mu^{*2}\phi$, the constant originating from geometrical calculations. The value of μ^{*2} for the suspensions considered

here is rather small: $\mu^{*2}=1.43$ ($\gamma=34\phi$). Certainly, some theoretical calculations²⁰ of the long-time rotational diffusion coefficient of concentrated ferrofluids have shown significant departures from the value at infinite dilution for this value of μ^{*2} . However, the particles were treated as hard spheres and, in the present case, the isotropic repulsion is far stronger than the dipolar interaction (see Sec. II D), maintaining the particles away from each other and limiting the influence of the dipolar interaction which scales as $1/r^3$. Indeed, if we choose, as diameter equivalent to the hard-sphere one, the distance which corresponds to the maximum of the radial pair distribution functions (18 nm for $\phi=0.19$), we now have $\mu^{*2}=0.54$, which may explain why we do not observe any effect of the anisotropic interactions. Furthermore, a more recent study²² exhibits at $\phi=0.20$ and $\mu^{*2}=1.5$ small effects of the order of 1%–2% on the short-time collective orientational diffusion coefficient and a deviation less than 0.1% for the self-diffusion coefficient.

In conclusion, equilibrium simulations are not able to account for experimental measurements which justifies the resort to nonequilibrium calculations.

B. Nonequilibrium simulations

Nonequilibrium simulations are performed in order to be as close as possible to the experimental operating mode used to evaluate the rotational diffusion coefficients in ferrofluids. Experimentally, the initial field is weak first in order to have a sharp switching-off of the field, minimizing induction current, and secondly, to stay in the linear range of the optical detection system used.^{3,44,45} As a result, we choose in the simulations an external field $\mathbf{H}_o=7.9$ kA/m, leading to $\xi = \mu_o \mu \cdot \mathbf{H} / kT = 0.87$. The expected ideal values, i.e., when interparticle dipolar interactions are neglected, for the reduced magnetization and birefringence are given by the first and the second laws of Langevin:³⁵

$$\mathcal{L}_1(\xi) = \frac{1}{\tanh \xi} - \frac{1}{\xi} \quad (22)$$

and

$$\mathcal{L}_2(\xi) = 1 - \frac{3\mathcal{L}_1(\xi)}{\xi}. \quad (23)$$

Here, we obtain $\mathcal{L}_1(\xi)=0.28$ and $\mathcal{L}_2(\xi)=0.047$, which are comparable to experimental values.

Figure 2 shows the evolution with time of both the magnetization and the optical birefringence after the external field is suppressed. Both quantities are averaged over 40 independent simulations and the decays are found to be purely exponential. A better statistics is observed for the magnetization than for the birefringence, the latter signal being smaller as $\mathcal{L}_1(\xi) \sim \xi/3$ and $\mathcal{L}_2(\xi) \sim \xi^2/15$. Figure 2 shows that the relaxation curves are shifted to higher values of the magnetization and of the birefringence when the volume fraction is increased. This shift indicates a departure from the ideal Langevin behavior, where the initial values of the magnetization and birefringence would be independent of the volume fraction. Indeed, under an external magnetic field, since the dipoles tend to align along the field direction, the dipolar

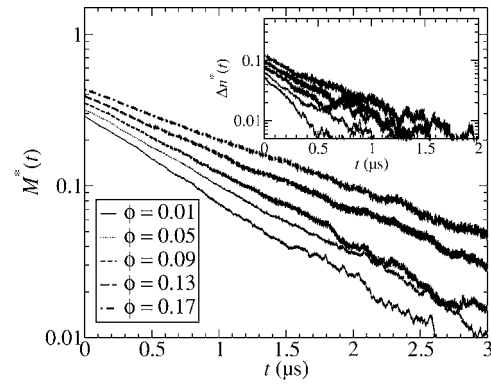


FIG. 2. Magnetization and optical birefringence of the ferrofluids as functions of time after the external magnetic field is suppressed, in a log/linear scale, obtained from nonequilibrium simulations without HIs. The intensity of the initial external magnetic field is 7.9 kA m⁻¹.

interaction between particles is no longer negligible and has to be taken into account. A mean-field approximation, considering the effective contribution of the particle dipole moment to the total magnetic field has been developed^{35,46,47} and successfully used^{42,48,49} to explain some experimental results. It leads to the following self-consistent equation

$$\xi_{\text{eff}} = \xi + \lambda \gamma \mathcal{L}_1(\xi_{\text{eff}}), \quad (24)$$

where ξ is the reduced magnetic energy, γ the aforementioned reduced dipolar energy, and λ the effective field coupling constant. For the ideal Langevin behavior, λ equals zero, whereas the classical derivation leads to the Lorentz value $\lambda=0.33$.⁵⁰ Nevertheless, recent experiments^{42,48,49} on magnetic liquids lead to another value of the coupling constant: $\lambda=0.22$. To interpret the observed shift of the relaxation curves to higher values of the magnetization and the birefringence when the volume fraction is increased, the equilibrium values of both birefringence and magnetization have been evaluated using the self-consistent equation. The results of the simulations are reported in Fig. 3 together with $\mathcal{L}_1(\xi_{\text{eff}})$ and $\mathcal{L}_2(\xi_{\text{eff}})$. A rather satisfactory agreement is obtained between the simulations and the mean-field calculation with a coupling constant derived from experiments, $\lambda=0.22$, without any additional parameters. Dipolar interactions, which are cooperatively increased in the presence of

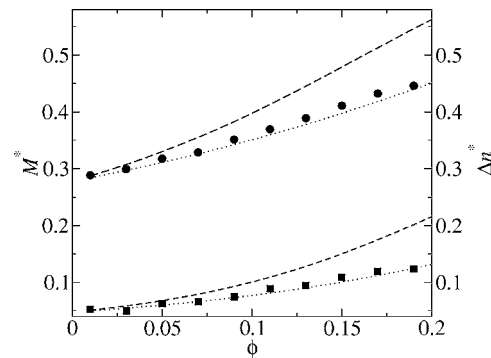


FIG. 3. Magnetization (circles) and birefringence (squares) obtained from equilibrium simulations under an external magnetic field of 7.9 kA m⁻¹, as functions of the volume fraction, compared to the values obtained from the calculation of the self-consistent magnetic field with the λ parameter equal to 0.22 (dotted lines) or 0.33 (dashed lines).

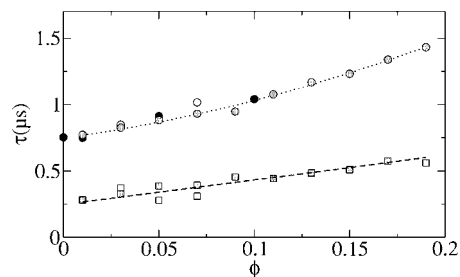


FIG. 4. Relaxation times of magnetization (circles) and birefringence (squares) vs the volume fraction. The filled symbols correspond to $N = 1000$ particles. All other symbols stand for $N = 500$ particles, open ones for simulations with hydrodynamic interactions and shaded ones for simulations without HIs. The intensity of the initial external magnetic field is 7.9 kA m^{-1} . The value plotted at $\phi = 0$ corresponds to $\phi = 0.1$, $N = 1000$, and $\mu = 0$, and is very close to the ideal Debye value.

the external field when the sample becomes more concentrated, originate the shift of the initial values of the magnetization and of the birefringence. They should then also account for the variation with the volume fraction of their relaxation times after the field is suppressed. This may explain why the equilibrium approach is not always sufficient: when no external field is applied, no noticeable orientational order appears apart from large values of the dipolar interaction parameter.^{22,51}

The characteristic relaxation times of both magnetization and birefringence are calculated by exponential fits of these functions and are plotted in Fig. 4. To confirm that the deviation of the relaxation times is caused by dipolar interactions, a simulation was performed with $\mu = 0$ at $\phi = 0.1$ with $N = 1000$. The value is plotted on Fig. 4 at $\phi = 0$ and is, as expected, very close to the ideal Debye value. Calculations are performed with $N = 500$ or 1000 particles in the simulation box and yield results very close to each other. As a result $N = 500$ is preferred especially when applying hydrodynamic interactions, the gain on the calculation duration being appreciable. The uncertainty on the calculated results, derived from the standard error of the 40 simulated relaxations is about 5% for the magnetization and 10% for the birefringence. This rather large uncertainty is due to the faintness of the two orientation signals, both increasing with the external magnetic field. Despite this uncertainty, simulation results show undoubtedly a strong increase of both relaxation times with the volume fraction: a factor of 2 is observed between infinite dilution and $\phi = 0.19$. On the contrary, the effect of hydrodynamic interactions seems to be small compared to the dipolar interaction since no net influence can be noticed within the statistical error bars. Then, in order to increase the signal-to-noise ratio and to be able to quantitatively study the influence of HIs on the relaxation phenomena, we reproduce the previous calculations with a higher initial field. This requires before all to investigate the effect of the intensity of the magnetic field on the subsequent relaxation. The evolution of the relaxation time with the initial applied field is plotted in Fig. 5 for a volume fraction $\phi = 0.05$. The relaxation time is found to slightly decrease with the intensity of the field and tends to plateau for high values. Apart from the difference in intensities, the evolutions of the birefringence and of the magnetization are strikingly similar. The plateau

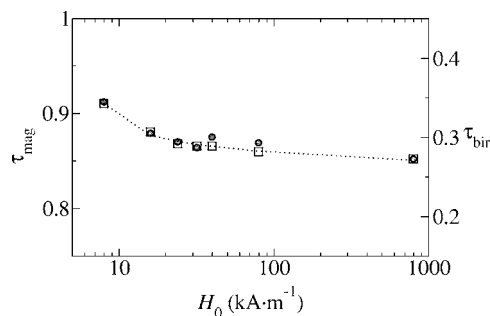


FIG. 5. Relaxation time of the magnetization (circles) and the birefringence (squares) vs the initial magnetic field intensity at $\phi = 0.05$.

behavior is rather expected since at high field both magnetization and birefringence reach saturation, all particles being completely orientated along the field direction: for high fields, the initial state is consequently the same whatever the external field value. Given these results, an initial field $\mathbf{H}_0 = 79 \text{ kA/m}$ is chosen, which is a good compromise between a value not so far from the experiment and a value yielding a significantly better signal-to-noise ratio for calculations. The relaxations are computed for three intermediate volume fractions ($\phi = 0.03, 0.05$, and 0.07) for which the approximated pairwise calculations of HIs remains relevant. The corresponding results are displayed in Fig. 6. The standard error is henceforth lower than 1.5% for both orientational functions.

As observed in Fig. 6, the variation of the relaxation time is similar to the one obtained with $\mathbf{H}_0 = 7.9 \text{ kA/m}$. Now, the effect of HIs is noticeable but weak: HIs slightly increase the relaxation times. To get a better insight into the effect of each type of interaction, we perform some other simulations. Firstly, the relaxation times of magnetization and birefringence are computed from simulations with HIs but without dipolar interactions; the results are collected in Fig. 6. The relaxation times are now much lower than previously, and seem roughly independent of the volume fraction. This confirms the small influence of HIs on the rotational dynamics for the studied systems. Actually, the latter result may be compared to recent experiments and calculations,^{52–54} where the influence of hydrodynamic interactions on the rotational self-diffusion of highly-charged particles has been examined.

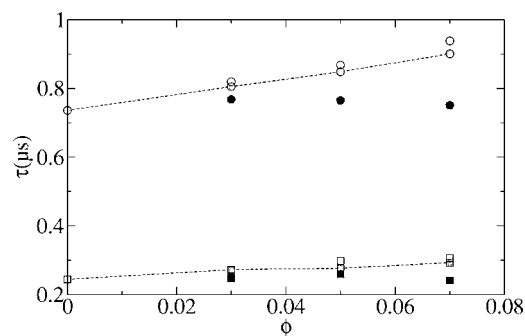


FIG. 6. Relaxation time of magnetization (circles) and birefringence (squares) as functions of the volume fraction for $N = 500$ and $H_0 = 79 \text{ kA m}^{-1}$. The open symbols stand for simulations with hydrodynamic interactions and shaded ones for simulations without HIs. The filled symbols correspond to simulations with HIs and $\mu = 0$ and are very close to the ideal Debye and Perrin values.

For highly repulsive spherical particles, a decrease of the diffusion coefficient by a few percent (1%–2%) was found in the volume fraction range encompassed in the present work. Secondly, simulations with dipolar interactions, but with frozen translational degrees of freedom after the field is switched off, are performed. HIs are not taken into account in these calculations. Indeed, an external magnetic field is known to modify the structural properties of the ferrofluids. For the strong repulsive potentials and weak dipolar interaction used in the present work, the local structure is distorted; however, the particles remain separated even for rather concentrated suspensions.¹¹ On the contrary, for weaker isotropic interaction and larger dipolar coupling, extended chain structures are formed under an external field.⁵⁵ The relaxation of the system after the external field is suppressed should yield, consequently, in both cases not only a rotational reorganization of the particles, but also a reorganization of their positions. As a consequence, since the characteristic diffusion time of both phenomena are of the same order of magnitude ($\sim 1 \mu\text{s}$), one might expect a coupling between the orientational and translational relaxations. Nevertheless, no such effect could be detected: the relaxation times computed without any translational motions remain unchanged. Then, the structural relaxation time when the constraint of the external field disappears may be much smaller than the diffusive time.

Finally, all the last calculations suggest that the evolution of the birefringence and magnetization relaxation time is only governed by orientational correlations.

IV. CONCLUSION

Brownian dynamics simulations have been used to follow the relaxation of orientational properties of suspensions of magnetic nanoparticles after an external magnetic field has been applied. Both isotropic and anisotropic interactions are taken into account, the parameters of the interaction potentials being chosen such that the calculated structural properties are close to the measured ones. The relaxation times of the magnetization and of the birefringence, data accessible by experimental techniques, have been computed at several volume fractions. Moreover, the influence of hydrodynamic interactions (HIs) has been studied. Despite the approximations used to model the system, the present study allowed us to gain several insights in the orientational dynamical behavior of ferrofluids.

Firstly, it is shown that equilibrium simulations are not convenient to determine the aforementioned relaxation times for the systems under study, likely because the dipolar interaction is relatively weak: in every case, the obtained relaxation times are those corresponding to diluted systems. Secondly, a nonequilibrium simulation procedure which mimics the experimental operating mode has been developed. It allows us to notice that both relaxation times increase markedly with the volume fraction, whereas they are slightly decreased when the intensity of the initial magnetic field is increased at a fixed volume fraction. HIs have a small but systematic effect of lengthening the relaxation times. Nevertheless, this effect cannot be observed if HIs are solely taken

into account, which means that the strong dipolar interactions occurring after the magnetic dipoles have been partially or totally aligned are mainly driving the dynamical process.

Finally, as the aim of this study is above all to have insight into the experimental measurements of the relaxation times of the magnetization and the optical birefringence, we shall conclude by a discussion concerning the real systems. Indeed, a parallel experimental study on the effect of the volume fraction has been carried out using magneto-optical birefringence. However, the experimental error and the polydispersity of the suspensions are too large to distinguish any effect in the moderately concentrated range ($\phi=0.05-0.15$). Yet, for more concentrated suspensions, a glass transition is observed^{56,57} for the rotational properties and still under study for translational properties.⁵⁸ The simulation of such concentrated systems are nonetheless difficult to tackle because of the very long time scales involved. Another aspect concerns an approximation which is implicitly used in the present study: the magnetic dipole is supposed to be rigidly fixed to the crystalline axis of the particle. In experimental systems, the corresponding energy E_{ani} , linking the dipole to the axis, may vary from some kT s (soft dipole) to more than tens of kT s (rigid dipole). For example, considering maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) with $d=13 \text{ nm}$, we have $E_{\text{ani}}=3.6kT$, whereas for a particle with the same diameter made of cobalt ferrite CoFe_2O_4 , $E_{\text{ani}}=140kT$.⁴⁴ One improvement of the model would then be the explicit implementation of the coupling between the dipole and the crystalline axes. Last, thanks to the broad overlap between experimental and numerical investigations carried out in our laboratory, new experimental issues have arisen from this numerical study, particularly the effect of the intensity of the initial field on the relaxation time.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to E. Dubois for helpful discussion and comments.

¹R. Rosensweig, *Ferrohydrodynamics* (Cambridge University Press, Cambridge, 1985).

²J. Monin, O. Brevet-Philibert, S. Neveu, L. Delaunay, and H. Gagnaire, *J. Magn. Magn. Mater.* **122**, 403 (1993).

³J.-C. Bacri, J. Dumas, D. Gorse, R. Perzynski, and D. Salin, *J. Phys. (France) Lett.* **46**, 1199 (1985).

⁴J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, and J. Servais, *J. Phys. (Paris)* **48**, 1385 (1987).

⁵J. Roger, J. N. Pons, R. Massart, A. Halbreich, and J. C. Bacri, *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **5**, 321 (1999).

⁶A. Jordan, R. Scholz, P. Wust, H. Föhling, and R. Flix, *J. Magn. Magn. Mater.* **201**, 413 (1999).

⁷A. Halbreich, J. Roger, J. N. Pons, M. F. D. Silva, and J. C. Bacri, *The MML Series*, edited by R. Arshady (Citrus Book, London, 2001), Vol. 3, p. 1461.

⁸P. Debye, *Polar Molecules* (Dover, New York, 1929).

⁹F. Perrin, *Ann. Sci. Ec. Normale Super.* **45**, 1 (1928).

¹⁰F. Perrin, *J. Phys. Radium* **5**, 497 (1934).

¹¹G. Mériquet, M. Jardat, and P. Turq, *J. Chem. Phys.* **121**, 6078 (2004).

¹²P. G. Wolynes and J. M. Deutch, *J. Chem. Phys.* **67**, 733 (1977).

¹³R. B. Jones, *Physica A* **150**, 339 (1988).

¹⁴R. B. Jones, *Physica A* **157**, 752 (1989).

¹⁵B. J. Berne, *J. Chem. Phys.* **62**, 1154 (1975).

¹⁶B. Bagchi and A. Chandra, *Adv. Chem. Phys.* **80**, 1 (1991).

¹⁷H.-X. Zhou and B. Bagchi, *J. Chem. Phys.* **97**, 3610 (1992).

¹⁸S. Ravichandran and B. Bagchi, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 644 (1996).

- ¹⁹B. U. Felderhof and R. B. Jones, Phys. Rev. E **48**, 1084 (1993).
- ²⁰M. Hernández-Contreras, P. González-Mozuelos, O. Alarcón-Waess, and H. Ruíz-Estrada, Phys. Rev. E **57**, 1817 (1998).
- ²¹B. U. Felderhof and R. B. Jones, J. Chem. Phys. **115**, 4444 (2001).
- ²²O. Alarcón-Waess and E. D. Herrera, Phys. Rev. E **65**, 031402 (2002).
- ²³R. Chang and A. Yethiraj, J. Chem. Phys. **5284**, 116 (2002).
- ²⁴L. Oroszi, O. Hasemann, E. Wolff, and A. Der, Bioelectrochemistry **60**, 97 (2003).
- ²⁵F. Grün, M. Jardat, P. Turq, and C. Amatore, J. Chem. Phys. **120**, 9648 (2004).
- ²⁶Y.-G. Tao, W. K. den Otter, J. T. Padding, J. K. G. Dhont, and W. J. Briels, J. Chem. Phys. **122**, 244903 (2005).
- ²⁷J. K. G. Dhont, *An Introduction to Dynamics of Colloids* (Elsevier, Amsterdam, 1996).
- ²⁸R. B. Jones and F. N. Alavi, Physica A **187**, 436 (1992).
- ²⁹E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, and R. Perzynski, J. Chem. Phys. **111**, 7147 (1999).
- ³⁰F. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil, Phys. Rev. E **68**, 021405 (2003).
- ³¹G. Mériguet, E. Dubois, A. Bourdon, G. Demouchy, and R. Perzynski, J. Magn. Magn. Mater. **289**, 39 (2005).
- ³²P. Mazur and W. van Saarloos, Physica A **115**, 21 (1982).
- ³³B. U. Felderhof, Physica A **93**, 465 (1977).
- ³⁴E. Dickinson, S. A. Allison, and J. A. McCammon, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2 **81**, 591 (1985).
- ³⁵B. Berkovsky, *Magnetic Fluids and Applications Handbook* (Begell House, New York, 1996).
- ³⁶B. J. Berne and R. Pecora, *Dynamic Light Scattering* (Wiley, New York, 1975).
- ³⁷A. R. Edmonds, *Angular Momentum in Quantum Mechanics* (Princeton University Press, Princeton, 1957).
- ³⁸W. Smith, CCP Information Quarterly for Computer Simulation of Condensed Phases **4**, 13 (1982).
- ³⁹Z. Wang and C. Holm, J. Chem. Phys. **115**, 6351 (2001).
- ⁴⁰Z. Wang, C. Holm, and H. W. Müller, J. Chem. Phys. **119**, 379 (2003).
- ⁴¹G. Nägele, Phys. Rep. **272**, 215 (1996).
- ⁴²J.-C. Bacri, A. Cebers, A. Bourdon, G. Demouchy, B. M. Heegaard, B. Kashevsky, and R. Perzynski, Phys. Rev. E **52**, 3936 (1995).
- ⁴³P. I. C. Teixeira, J. M. Tavares, and M. M. T. da Gama, J. Phys.: Condens. Matter **12**, R411 (2000).
- ⁴⁴E. Hasmonay, E. Dubois, S. Neveu, J.-C. Bacri, and R. Perzynski, Eur. Phys. J. B **21**, 19 (2001).
- ⁴⁵E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Y. L. Raikher, and V. I. Stepanov, Eur. Phys. J. B **5**, 859 (1998).
- ⁴⁶L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Electrodynamics of Continuous Media* (Pergamon, New York, 1959).
- ⁴⁷A. O. Cebers, Magn. Hidrodin. **2**, 42 (1992).
- ⁴⁸F. Gazeau, E. Dubois, J.-C. Bacri, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski, Phys. Rev. E **65**, 031403 (2002).
- ⁴⁹G. Mériguet, F. Cousin, E. Dubois, F. Boué, A. Cebers, and R. Perzynski (unpublished).
- ⁵⁰C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* (Wiley, New York, 1967).
- ⁵¹O. Alarcón-Waess, E. D. Herrera, and A. Gil-Villegas, Phys. Rev. E **65**, 031401 (2002).
- ⁵²M. Watzlawek and G. Nägele, Physica A **235**, 56 (1997).
- ⁵³G. H. Koenderink and A. P. Philipse, Langmuir **16**, 5631 (2000).
- ⁵⁴G. H. Koenderink, H. Zhang, D. G. A. L. Aarts, M. P. Letting, A. P. Philipse, and G. Nägele, Faraday Discuss. **123**, 335 (2003).
- ⁵⁵J. P. Huang, Z. W. Wang, and C. Holm, Phys. Rev. E **71**, 061203 (2005).
- ⁵⁶G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski, AIP Conf. Proc. **708**, 124 (2004).
- ⁵⁷G. Mériguet, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski (unpublished).
- ⁵⁸E. Wandersman, A. Robert, E. Dubois, V. Dupuis, and R. Perzynski (unpublished).

6 Projets

Je pense avoir montré dans ce mémoire que la dynamique brownienne est un outil unique pour l'étude de la dynamique des objets mésoscopiques en solution. Les travaux dont j'ai présenté les résultats dans les pages qui précèdent illustrent la richesse de son domaine d'application, ainsi que sa grande adaptabilité. J'ai commencé par consolider ses fondements, en particulier en faisant le lien avec les méthodes théoriques utilisées pour étudier le transport dans les solutions d'électrolytes. J'ai ensuite développé ses applications dans le domaine des petits colloïdes, des interfaces et des suspensions, en collaboration avec d'autres équipes du laboratoire ou avec des équipes extérieures. Mes projets de recherche me conduisent tout naturellement à développer de nouvelles collaborations extérieures à mon équipe d'origine (internationales, nationales ou au sein de l'UMR, qui a diversifié et recentré ses activités dans le domaine des colloïdes), tout en maintenant une collaboration forte au sein de cette équipe « mère », sur les problèmes liés aux argiles par exemple. De nombreuses situations existent encore en effet, pour lesquelles la simulation numérique mésoscopique pourra apporter des informations précieuses.

Je présente ici les projets que je compte développer dans les prochaines années, et qui s'orientent principalement selon quatre axes, que j'énonce dans un ordre arbitraire :

- Le premier concerne l'étude des phénomènes dynamiques dans les milieux confinés chargés, tels que la diffusion des ions entre des feuillets d'argile très hydratés, ou la mobilité des colloïdes au voisinage d'une surface chargée par exemple. Il me permettra de continuer à développer des collaborations au sein de l'équipe Liquides Ioniques du laboratoire LI2C, ainsi qu'avec le professeur V. Vlady en Slovénie sur le cas de la diffusion des électrolytes dans des milieux poreux chargés.
- Le second concerne l'étude de suspensions colloïdales de plus en plus complexes, les thématiques du laboratoire s'orientant de plus en plus dans la voie de l'étude des colloïdes. Il s'agit non seulement de raffiner la modélisation des suspensions de nanoparticules magnétiques, mais aussi de développer par exemple des simulations de polyélectrolytes en prenant explicitement en compte la présence des contre-ions. Dans ce dernier cas, les simulations hors équilibre peuvent permettre d'étudier les phénomènes dynamiques de relaxation des contre-ions autour des polyélectrolytes. Ce type de thématique intéresse les chercheurs de l'équipe Colloïdes Inorganiques du laboratoire LI2C.
- Le troisième axe de recherche que j'envisage met en jeu une méthode de simulation brownienne a priori assez différente de celle utilisée jusque là : je propose d'étudier des phénomènes d'agrégation de particules en solution. Ces phénomènes sont mis en jeu dans des situations très variées, telles que les réactions biologiques du type antigène/anticorps ou bien l'évaporation de suspensions de particules de silice en présence de billes de latex. Ce thème de recherche est partiellement envisagé en collaboration avec J. Oberdisse, chercheur CNRS au laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux de l'Université de Montpellier, qui étudie expérimen-

talement la formation d'agrégats dans les suspensions de silice, notamment en utilisant des méthodes de diffusion de rayonnement.

- Enfin, un certain nombre de développements de la dynamique brownienne du type méthodologique sont encore envisageables, tel que le calcul de la viscosité des électrolytes. Ce projet intéresse B. Bagchi, de l'Institut Indien des Sciences à Bangalore (Inde).

Certains aspects de ces projets sont détaillés dans les paragraphes qui suivent, le niveau de détail dépendant de l'échéance à laquelle les projets sont envisagés.

6.1 Phénomènes dynamiques dans les milieux confinés chargés

Effets de taille finie des feuillets dans une argile très hydratée.

Projet en collaboration avec Virginie Marry (MdC au laboratoire LI2C)

- ce projet est envisagé à *court terme*

Les argiles présentent une porosité à diverses échelles, l'espace interfoliaire n'étant pas le seul domaine possible d'adsorption de l'eau. En présence de quantités croissantes d'eau, l'argile passe de l'état nanoporeux décrit dans le paragraphe 4.2, à celui d'une particule colloïdale dispersée dans l'eau. En particulier, si l'on considère des états encore peu hydratés, les feuillets s'organisent en empilements au niveau atomique, ces plaquettes formant ensuite des grains entre lesquels l'eau peut aussi circuler. Il est clair qu'une des faiblesses du modèle d'argile envisagé précédemment est le fait que les feuillets sont traités comme des plans infinis, au niveau de la simulation brownienne comme à celui des simulations atomiques.

Les effets de taille finie des feuillets ont en effet une influence non négligeable sur la capacité de rétention de l'eau et des ions. Des études expérimentales d'argiles de type montmorillonite et hectorite par spectroscopie diélectrique⁷⁵ montrent en effet l'existence de modes de relaxation dont la nature reste inconnue pour le moment, et qui pourraient être liés à des passages des ions d'un feuillet à un autre. Par ailleurs, un modèle schématique du transport des ions entre les feuillets, mettant en jeu une alternance entre diffusion dans l'espace interfoliaire et adsorption sur la surface du feuillet a permis d'interpréter partiellement les résultats de spectroscopie diélectrique⁷⁶. La simulation de dynamique brownienne peut apporter des informations supplémentaires sur les modes de transport des ions dans le cas où le passage d'un espace interfoliaire à un autre est possible.

Pour cela, nous proposons de modéliser les plaquettes d'argile comme des plans semi-infinis, portant des charges discrètes, entre lesquels les ions pourront circuler. La figure 28 présente une modélisation possible pour cette étude. La boîte de simulation contient deux feuillets d'argile en son centre. Les limites de la boîte dans les directions x et z sont placées au delà des feuillets, ce qui permet d'autoriser le passage des ions d'un espace interfoliaire à un autre. En revanche, les feuillets restent infinis dans la direction y . Du point de vue de la longue portée des interactions coulombiennes, cette géométrie du système relève d'une somme d'Ewald classique. La simulation de ce système nécessite cependant la modification d'un certain nombre de points du code : la boîte est parallélépipédique, mais désormais répétée périodiquement dans les trois directions de l'espace, contrairement au cas

⁷⁵Thèse d'Antony Cadène, sous la direction de Pierre Turq, « Étude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argiles », soutenue le 3 octobre 2005

⁷⁶Rotenberg *et coll.*, J. Phys. Chem. B **109**, 15548 (2005)

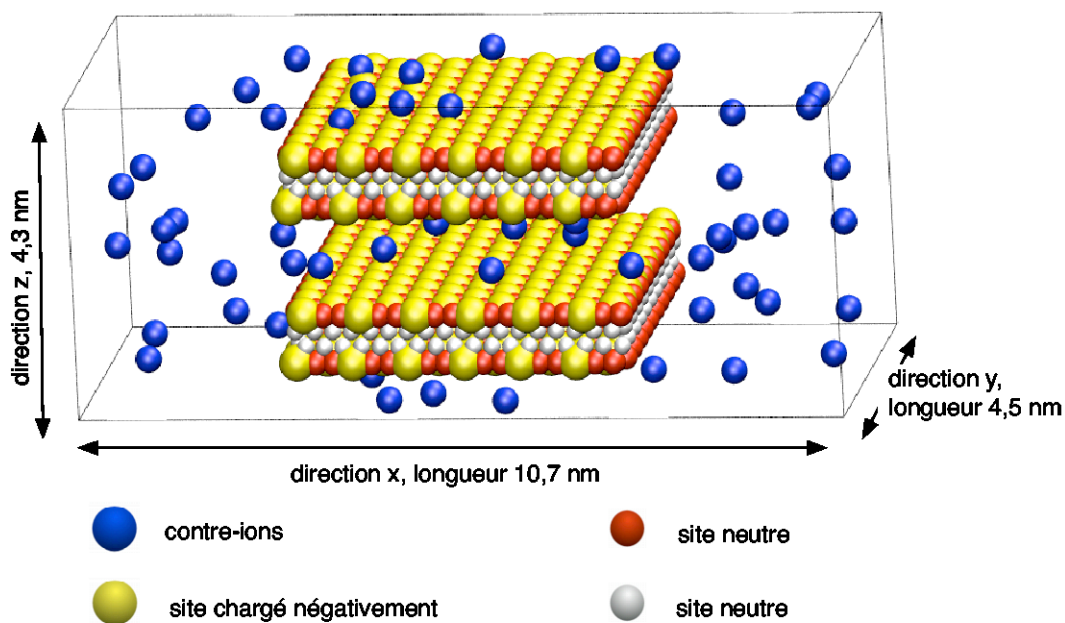


FIG. 28 – Configuration typique de la boîte de simulation qui pourra être utilisée pour l'étude de feuillets d'argiles très hydratés. Les feuillets sont décrits par l'assemblage de sphères, chargées ou non, représentant les sites atomiques de surface. Les sites chargés négativement sont placés de telle manière que la géométrie hexagonale rappelle la structure de la surface des feuillets. Les sites neutres en rouge et en blanc permettent d'éviter toute pénétration des contre-ions dans le feuillet.

envisagé dans le paragraphe 4.2 et un certain nombre de particules (celles qui constituent les feuillets) doivent rester immobiles au cours de la simulation. De plus, des outils d'exploitation spécifiques des résultats doivent être développés afin de répondre aux questions suivantes :

- Quelle est la proportion d'ions situés entre les plans des feuillets par rapport à ceux qui se placent à l'extérieur ?
- Que devient la distribution des ions dans l'espace interfoliaire ?
- Les ions passent-ils effectivement d'un espace interfoliaire à un autre et si oui, avec quel temps caractéristique ?
- Quels sont les coefficients de diffusion globale des ions ?
- Pouvons-nous calculer des grandeurs liées à celles mesurées par spectroscopie diélectrique ?

Nous envisageons de mettre en œuvre ce projet à relativement court terme. Nous pourrions ensuite envisager de passer de ce système au cas encore plus hydraté de la suspension, pour laquelle de nombreuses déterminations expérimentales existent ou devraient être accessibles, afin de vérifier la cohérence de la description depuis l'empilement à l'échelle atomique, jusqu'à la suspension colloïdale à une échelle mésoscopique.

Interaction particule chargée/surface

Collaboration envisagée avec Serge Durand-Vidal (MdC) et Emmanuelle Dubois (CR CNRS)

– ce projet est envisagé à *court et moyen termes*

Dans les suspensions colloïdales stabilisées par les charges, l'état de surface des particules conditionne en grande partie les interactions au sein du milieu et les propriétés macroscopiques du système. L'étude du transport des nanoparticules chargées vers une surface, éventuellement chargée, renseigne sur les propriétés des particules individuelles. Dans le cadre de l'ACI « Jeune chercheur » qu'il a obtenu en 2004, Serge Durand-vidal se propose d'étudier la cinétique et la structure du dépôt de nanoparticules sur des surfaces métalliques, en fonction des paramètres contrôlant les interactions entre les nano-objets et la surface. Il utilise pour cela la microscopie à force atomique qui peut fournir, outre la taille et la forme des nanoparticules, leur coefficient de diffusion et leur charge. Les nanoparticules magnétiques biocompatibles synthétisées au laboratoire, et dont nous avons par ailleurs modélisé les suspensions par un modèle à un composant (cf. chapitre 22), font partie des bons candidats pour cette étude expérimentale.

Une modélisation des interfaces colloïde chargé / surface (chargée ou non) peut apporter une aide précieuse pour interpréter les observations expérimentales. Dans ce cas, la prise en compte explicite de la charge des gros objets et des petits ions qui contribuent à la stabilisation du système est indispensable. Nous proposons donc de mener des simulations browniennes d'un système contenant une surface, chargée ou non, et un nano-objet, chargé, en présence de ses contre-ions et des ions de l'électrolyte support. Nous pourrions alors étudier la structure et la dynamique de ce système en fonction des divers paramètres aisément « contrôlables » par simulation, tels que l'intensité de l'interaction nanoparticule/surface, la charge de la nanoparticule ou la force ionique de la solution, et confronter ces résultats aux investigations expérimentales, afin de déduire des informations quantitatives sur les paramètres inconnus du système.

6.2 Étude de suspensions colloïdales complexes

Modélisation des suspensions de nanoparticules magnétiques

Collaboration envisagée avec Emmanuelle Dubois (CR CNRS) et Régine Perzynski (Pr)

– ce projet est envisagé à *court et moyen termes*

Le modèle développé pour rendre compte des propriétés structurales et dynamiques de suspensions de maghémite (cf. 22) peut être amélioré suivant plusieurs voies.

D'abord, la grande différence qui existe entre la suspension réelle et la modélisation que nous avons menée est la polydispersité. Il semble que l'interprétation quantitative des résultats des mesures de la relaxation de la biréfringence magnéto-optique nécessite en effet la prise en compte de cette caractéristique. A priori, la modification du code de simulation pour tenir compte d'une certaine polydispersité est envisageable à relativement court terme. Cependant, le système que nous aurons alors à simuler sera caractérisé par un nombre de paramètres beaucoup plus grand qu'auparavant (un rayon et un moment dipolaire par particule mais surtout, $n \times n - 1$ potentiels d'interaction à modéliser, où n est le nombre de particules de type différent). De plus, le calcul des facteurs de structure sera

compliqué par le fait que les pondérations par les longueurs de diffusion relatives à chaque particule deviennent alors nécessaires. Cette modification de la modélisation n'est donc pas simple à mener.

La seconde approximation que nous avons utilisée dans la modélisation est que nous avons supposé que le moment dipolaire est lié d'une manière rigide à l'axe de la particule, ce qui est inexact pour les particules de maghémite. Nous pouvons envisager de prendre en compte cette « non-rigidité », en introduisant une équation supplémentaire dans l'algorithme de simulation, qui couplerait, de manière mécanique par exemple, le moment dipolaire à l'axe de la particule. Cette seconde modification est a priori réalisable à plus court terme que la première et permettrait d'étudier par simulation l'influence de l'intensité de ce couplage sur les grandeurs dynamiques rotationnelles.

Solutions de polyélectrolytes

- ce projet est envisagé à *moyen et long termes*

La dynamique brownienne a souvent été utilisée pour la simulation de solutions de polyélectrolytes. Cependant, à cause d'une part des moyens de calculs souvent insuffisants, mais aussi pour des raisons « culturelles », les interactions électrostatiques dans ces solutions sont parfois évaluées d'une manière peu précise, en utilisant des modèles à champ moyen du type Debye-Hückel (voir par exemple, la publication récente de Zhou *et coll.*⁷⁷). Il est clair que l'étude précise des propriétés structurales et dynamiques de tels systèmes nécessite la prise en compte explicite de la présence des contre-ions dans le milieu. Plusieurs équipes s'intéressent déjà à ce type de simulations (voir par exemple les références^{78,79}), cependant ils étudient souvent des systèmes constitués d'un seul polyélectrolyte entouré de ses contre-ions. Nous avons étudié des électrolytes très dissymétriques en taille et en charge, et comme prolongement naturel de ces études, nous souhaiterions décrire des petits polyélectrolytes. La nature atomique des polyions ne serait pas prise en compte, mais la géométrie de ces molécules pourrait être modélisée par des « colliers de perles chargées », ou des batonnets avec une distribution précise de charges par exemple. Ce projet nécessite des modifications importantes du code de simulation, qui devrait être notamment parallélisé afin que les calculs des propriétés dynamiques soient envisageables avec des temps de calcul raisonnables. Une étude préliminaire pourrait concerner la dynamique de relaxation des contre-ions autour des polyélectrolytes, étude qui peut être menée grâce à des simulations hors équilibre.

6.3 Simulation des réactions d'agrégation

Modélisation des réactions biologiques du type antigène-anticorps

Collaboration envisagée avec Jean Baudry (CR CNRS) et Jérôme Bibette (Pr)

- ce projet est envisagé à *long terme*

Au laboratoire et à l'extérieur, des besoins de modélisation des réactions d'agrégation de type antigène/anticorps existent. Récemment, les chercheurs de l'équipe de Jérôme Bibette ont réalisé des antigènes marqués par des colloïdes magnétiques qui sont susceptibles de donner lieu, en présence d'un

⁷⁷Zhou *et coll.* J. Chem. Phys. **122**, 124905 (2005)

⁷⁸Yu *et coll.* J. Phys. Chem **100**, 15280 (1996)

⁷⁹Chang et Yethiraj, J. Chem. Phys. **116**, 5284 (2002)

champ magnétique et d'antigènes qui leur sont spécifiques, à des phénomènes d'agrégation orientés. L'intérêt de former ces agrégats et qu'ils sont facilement détectables par des moyens optiques, grâce aux propriétés de diffraction des chaînes formées. Jérôme Bibette et Pierre Turq se proposent de diriger prochainement conjointement une thèse sur ce sujet. Une modélisation brownienne de la réaction d'agrégation induite par le champ magnétique pourrait donc être envisagée dans ce cadre.

Agrégation des particules de silice en présence de latex dans des suspensions en évaporation

Collaboration envisagée avec Julian Oberdisse (CR CNRS à l'université de Montpellier)

– ce projet est envisagé à *court et moyen termes*

Parmi les matériaux composites d'intérêt industriel, les nanocomposites à matrice de latex renforcés par de particules colloïdales de silice ont des propriétés mécaniques intéressantes. Ils sont préparés à partir de suspensions aqueuses de particules de silice (rayon d'environ 8 nm) en présence de billes de latex (rayon environ deux fois supérieur à celui des particules de silice), stabilisées par les charges. Après évaporation du solvant, les particules de latex se rejoignent et fusionnent pour former une phase continue dans laquelle les particules de silice se regroupent en agrégats de diverses tailles. Les propriétés mécaniques de ces systèmes dépendent fortement du pH de la solution initiale, ce qui semble corrélé à la structure des agrégats^{80,81,82}. En effet, on passe d'agrégats de quelques particules, à pH élevé, à des agrégats de plusieurs centaines de particules à pH faible. Vraisemblablement, cette différence dans le nombre d'agrégation est due à la nature des interactions entre particules. Le mécanisme exact est cependant mal compris et des simulations de ce phénomène pourraient apporter des informations très utiles.

Nous avons donc le projet de modéliser ces suspensions et le processus d'évaporation. La suspension initiale peut être vue comme une assemblée de deux types de particules, représentant les billes de latex et celles de silice, qui sont environ deux fois plus petites que les premières. Les interactions entre ces particules seraient prises en compte par des potentiels effectifs, du type potentiel de Yukawa. Nous pouvons envisager d'étudier l'évolution de la structure de la suspension pendant l'évaporation du solvant, en modélisant le processus d'évaporation par le mouvement d'une des parois de la boîte de simulation, représentant l'interface liquide/gaz, comme cela a déjà été envisagé pour des suspensions de particules magnétiques⁸³. L'interaction spécifique entre les billes de latex qui conduit à leur fusion est trop complexe pour être prise en compte et on peut penser que l'évaporation simulée peut conduire à une « démixtion » du système, avec la formation d'agrégats. Les intensités de interactions pourront être modifiées, afin d'étudier leur influence sur la formation de ces agrégats. La mise en œuvre de ce projet nécessite d'importantes modifications du code de simulation ainsi que la mise au point d'outils d'exploitation des résultats spécifiques, pour confronter notamment les résultats des simulations à ceux des expériences de diffusion de rayonnement.

⁸⁰Oberdisse et Demé, *Macromolecules* **35**, 4397 (2002)

⁸¹Oberdisse, *Macromolecules* **35**, 9441 (2002)

⁸²Oberdisse et Boué, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **126**, 124 (2004)

⁸³Lalatonne *et coll.* *Nature Materials* **3**, 121 (2004)

6.4 Calcul de la viscosité des solutions d'électrolytes

Collaboration envisagée avec Biman Bagchi de de l'Institut Indien des Sciences à Bangalore (Inde) et Jean-François Dufrêche (CR CNRS au LI2C)

– ce projet est envisagé à court et moyen termes

Nous nous proposons également d'utiliser la simulation de dynamique brownienne pour calculer le coefficient de viscosité (dynamique) η de suspensions de particules chargées. L'intérêt de ce projet est qu'à la différence des coefficients de transports ioniques (conductivité, coefficient de diffusion...), il n'existe pas de théorie réellement satisfaisante de la viscosité, qui est une propriété caractérisant l'ensemble de la solution, et pas seulement les ions. Cependant, la dynamique brownienne peut prétendre calculer la contribution à la viscosité relevant des degrés de liberté ioniques. Plus précisément, la formule de Kubo

$$\eta = \frac{1}{3k_B T V} \int_0^{+\infty} \langle \sigma^{xy}(0) \sigma^{xy}(t) \rangle dt \quad (19)$$

relie la viscosité à la fonction de corrélation des termes non diagonaux $\sigma^{xy}(t)$ du tenseur des contraintes défini par :

$$\sigma^{xy}(t) = \sum_i (m_i v_i^x v_i^y + F_i^y x_i) \quad (20)$$

où F_i^y représente la composante y de la force agissant sur la particule i . Dans le cas des liquides⁸⁴, le premier terme, purement cinétique est négligeable (il ne représente que quelques pourcents de la valeurs finale sur η). En distinguant les ions i et le solvant 0, nous obtenons ainsi :

$$\eta = \eta_{00} + \eta_{0i} + \eta_{ii}. \quad (21)$$

La viscosité est donc la somme de trois termes. Le premier correspond au solvant seul, et on peut le considérer constant si les concentrations ioniques restent modérées. Le second représente les couplages ion/solvant et il n'est a priori pas calculable par dynamique brownienne. Le troisième correspond aux couplages entre ions et c'est celui là que nous nous proposons de calculer. Ainsi sera-t-il possible d'estimer la viscosité des suspensions chargées bien au delà du domaine dilué, domaine de validité de l'expression d'Onsager-Falkenhagen⁸⁵. On pourra ainsi déterminer plus précisément pourquoi toutes les tentatives⁸⁶ de généraliser cette loi limite pour la viscosité ont jusqu'à présent échoué pour les électrolytes simples. Si la simulation donne une valeur proche des expériences, cela signifiera que le calcul analytique de ce terme est incorrect ; si en revanche la simulation conduit à la valeur prédite par les théories (et s'écarte donc des valeurs expérimentales), cela signifiera que le terme de couplage ion/solvant η_{0i} n'est pas négligeable et que toute théorie sur la viscosité des électrolytes au delà de la loi limite doit tenir compte explicitement du solvant. Le calcul de la viscosité par simulation sera alors plus pertinent dans le cas des suspensions de polyélectrolytes.

⁸⁴ Bagchi et Bhattacharyya, *Advances in Chemical Physics*, **116**, 67 (2001)

⁸⁵ Onsager, *J. Phys. Chem.* **36**, 2689 (1932)

⁸⁶ Chandra et Bagchi, *J. Chem. Phys.* **113**, 3226 (2000)

Résumé

Résumé de l'Habilitation à Diriger les Recherches de Marie Jardat

Maître de Conférences de l'Université Paris 6,
Laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées,
Case 51, Bâtiment F74, pièce 757
4 Place Jussieu, 75252 Paris Cedex 05
Tél : 01 44 27 32 65, Fax : 01 44 27 32 28, Mél : jardat@ccr.jussieu.fr

Les travaux de recherche que j'ai menés jusqu'à présent concernent les propriétés structurales et surtout dynamiques de solutions de particules, chargées ou non. Ils visent essentiellement à la modélisation de ces systèmes, en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes « microscopiques »⁸⁷ qui pilotent les propriétés macroscopiques mesurables. La méthode d'investigation choisie est une méthode de simulation numérique, appelée dynamique brownienne. Le principe de la simulation de dynamique brownienne est d'intégrer par une méthode itérative les équations du mouvement des particules de soluté d'un système, le solvant étant décrit comme un milieu continu, caractérisé par sa constante diélectrique et sa viscosité. La particularité de la méthode vient du fait qu'au niveau de description choisi, les particules ont des mouvements *browniens*, caractérisés par des équations *stochastiques* du mouvement. Deux types d'interactions sont à l'origine de la partie non aléatoire du mouvement :

- les interactions *directes* entre particules de soluté, telles que les interactions électrostatiques dans le cas des ions et les forces répulsives à courte portée,
- les interactions *indirectes* entre particules, transmises par le solvant, appelées interactions hydrodynamiques, qui couplent les déplacements des particules (une particule en mouvement dans le fluide l'entraîne avec elle, ce qui perturbe les mouvements des particules voisines).

On déduit des trajectoires ainsi construites non seulement des informations moyennées sur l'ensemble du système, correspondant aux grandeurs accessibles à l'expérimentateur, mais aussi des informations locales, au niveau des particules.

Les travaux dont je présente les résultats illustrent la richesse du domaine d'application de la dynamique brownienne, ainsi que sa grande adaptabilité. J'ai commencé par consolider les fondements de la méthode de simulation, en particulier en faisant le lien avec les méthodes théoriques utilisées pour étudier le transport dans les solutions d'électrolytes. J'ai ainsi calculé la conductivité électrique de solutions aqueuses de sels simples et les coefficients de diffusion des ions dans ces solutions. J'ai ensuite développé les applications de la dynamique brownienne dans divers domaines, seule ou en collaboration avec des chercheurs du laboratoire ou extérieurs au laboratoire. On peut regrouper les travaux que j'ai effectués en trois thèmes :

- Le premier concerne la simulation d'électrolytes dissymétriques en charge et en taille. Pour les électrolytes peu dissymétriques tels que les sels de cryptate ou le tungstosilicate de sodium, nous avons confirmé la validité de la méthode de simulation. Nous avons ensuite étudié non

⁸⁷Par le terme microscopique, j'entends ici « au niveau des particules de solutés », car dans toutes nos études, le solvant est traité comme un continuum.

seulement les propriétés structurales et dynamiques d'électrolytes « modèles » 1-10, 1-20 et 2-20, mais aussi celles de solutions micellaires « réelles », pour lesquelles des déterminations expérimentales précises des coefficients de transport sont disponibles. L'intérêt de la modélisation brownienne que nous avons menée pour ces systèmes très dissymétriques en taille et en charge est qu'elle prend en compte explicitement la présence des petits ions aux côtés des macroions. Nous montrons notamment que les interactions hydrodynamiques ont une grande influence sur la diffusion des macroions.

- Le second thème est celui des électrolytes aux interfaces. J'ai notamment développé, en collaboration avec Christian Amatore (UMR PASTEUR de l'ENS) et un de ses étudiants en thèse, Frédéric Grün, une modélisation et une méthode de simulation originales pour évaluer le temps de relaxation de la double couche électrochimique après un transfert d'électron. Ce travail est un exemple pour lequel la simulation est utilisée comme un outil prédictif, permettant d'évaluer des grandeurs difficilement accessibles à l'expérimentateur. Je m'intéresse aussi dans le cadre d'un PAI (Programme d'Action Intégrée) européen à la diffusion des électrolytes dans des matrices d'ions immobiles, en collaboration avec Vojko Vlachy, professeur à l'université de Ljubljana. Enfin, la simulation brownienne a permis de calculer la distribution des contre-ions présents entre deux feuillets d'une argile compactée, mais relativement hydratée, et de faire le lien avec la description microscopique de la dynamique moléculaire.
- Le dernier thème de recherche concerne les ferrofluides, qui sont des suspensions aqueuses stables de nanoparticules de maghémite. Le programme de simulation de dynamique brownienne a été adapté pour tenir compte des propriétés dipolaires des particules et une modélisation a été développée parallèlement à des travaux expérimentaux. Ce modèle permet notamment de rendre compte de l'anisotropie structurale observée expérimentalement en présence d'un champ magnétique extérieur. Ce travail a fait l'objet de la thèse de Guillaume Mériquet, dont la soutenance est prévue le 21 octobre 2005.

La simulation numérique mésoscopique pourra apporter des informations précieuses pour l'étude de nombreuses autres situations réelles. Les projets que je compte mettre en œuvre dans les prochaines années, en développant notamment des collaborations extérieures à mon équipe d'origine s'orientent principalement selon quatre axes :

- Le premier concerne l'étude des phénomènes dynamiques dans les milieux confinés chargés, tels que la diffusion des ions entre des feuillets d'argile très hydratés, ou la mobilité des colloïdes au voisinage d'une surface chargées par exemple.
- Le second concerne l'étude de suspensions colloïdales de plus en plus complexes, les thématiques du laboratoire s'orientant de plus en plus dans la voie de l'étude des colloïdes.
- Le troisième axe de recherche que j'envisage met en jeu une méthode de simulation brownienne a priori assez différente de celle utilisée jusque là : je propose d'étudier des phénomènes d'agrégation de particules en solution.
- Enfin, un certain nombre de développements de la dynamique brownienne du type méthodologique sont encore envisageables, tel que le calcul de la viscosité des électrolytes et des polyélectrolytes.

Curriculum Vitæ

Situation actuelle

Depuis le 1^{er} septembre 1999,

Maître de Conférences au LABORATOIRE LIQUIDES IONIQUES ET INTERFACES CHARGÉES (UMR 7612) à l'Université Paris 6.

Titulaire depuis le 1^{er} septembre 2000.

Bénéficiaire de la Prime d'Encadrement Doctoral et de Recherche depuis le 1^{er} octobre 2004.

Formation

1996-1999 Statut d'Allocataire Moniteur Normalien à l'université Paris 6.

Thèse en Matière Condensée, Chimie et Organisation de l'université Paris 6, *Approche par dynamique brownienne des coefficients de transport de solutions d'électrolytes inorganiques*, soutenue le 22 janvier 1999 et obtenue avec la mention très honorable avec félicitations du jury.

1992-1996 Élève de l'École Normale Supérieure de Cachan. Scolarité comprenant :

1995-1996 Diplôme d'Etudes Approfondies en Matière Condensée, Chimie et Organisation (mention très bien).

Sept. 1994 - Juil. 1995 Préparation à l'agrégation de Sciences Physiques, option Chimie. Obtention de l'agrégation en juillet 1995.

Sept. 1993 - Juil. 1994 Maîtrise de Physicochimie Moléculaire, Université Paris 11 (mention bien).

Sept. 1992 - Juil. 1993 Licence de Physicochimie Moléculaire, Université Paris 11 (mention bien).

REVUES INTERNATIONALES AVEC COMITÉ DE LECTURE

- [1] G. MÉRIGUET, M. JARDAT ET P. TURQ, Brownian dynamics investigation of magnetization and birefringence relaxations in ferrofluids, *J. Chem. Phys.* **123**, 144915 (2005)
- [2] G. MÉRIGUET, M. JARDAT ET P. TURQ, Structural properties of charge-stabilized ferrofluids under a magnetic field : a Brownian dynamics study, *J. Chem. Phys.* **121**, 6078 (2004)
- [3] M. JARDAT ET P. TURQ, Brownian simulations contribution to the study of ionic dynamics in aqueous solutions, *Z. Phys.Chem.* **218**, 699 (2004)
- [4] F. GRÜN, M. JARDAT, P. TURQ ET C. AMATORE, Relaxation of the electrical double layer after an electron transfer approached by Brownian dynamics simulation, *J. Chem. Phys.* **120**, 9648 (2004)
- [5] M. JARDAT, S. DURAND-VIDAL, N. DA MOTA ET P. TURQ, Transport coefficients of aqueous dodecyltriméthylammonium bromide solutions : comparison between experiments, analytical calculations and numerical simulations, *J. Chem. Phys.* **120**, 6268 (2004)
- [6] V. MARRY, J.-F. DUFRÊCHE, M. JARDAT ET P. TURQ, Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite, *Mol. Phys.* **101**, 3111 (2003)
- [7] V. MARRY, J.-F. DUFRÊCHE, M. JARDAT, G. MÉRIGUET, P. TURQ ET F. GRÜN, Dynamics and transport in charged porous media, *Colloid and Surf. A* **222**, 147 (2003)
- [8] J.-F. DUFRÊCHE, O. BERNARD, M. JARDAT ET P. TURQ, Response to "Comment on 'Transport equations for concentrated electrolyte solutions : Reference frame, mutual diffusion' J. Chem. Phys., 2003,118, 8114" *J. Chem. Phys.* **118**, 8116 (2003)
- [9] V. MARRY, F. GRÜN, C. SIMON, M. JARDAT, P. TURQ ET C. AMATORE, Structure and dynamics in colloidal and porous media, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**, 9207 (2002)
- [10] J.-F. DUFRÊCHE, M. JARDAT, T. OLYNYK, O. BERNARD ET P. TURQ, Mutual diffusion coefficient of charged particles in the solvent fixed frame of reference from Brownian dynamics simulation, *J.Chem. Phys.* **117**, 3804 (2002)
- [11] J.-F. DUFRÊCHE, A.-L. ROLLET, M. JARDAT ET P. TURQ, Ionic dynamics in solutions : from models to experimental values, *J. Mol. Liq.* **96-97**, 114 (2002)
- [12] T. OLYNYK, M. JARDAT, D. KRULIC ET P. TURQ, Transport coefficients of an inorganic Brownian particle in solution : the tungstosilicate anion, *J. Phys. Chem. B* **105**, 7394 (2001)
- [13] A.-L. ROLLET, M. JARDAT, J.-F. DUFRÊCHE, P. TURQ ET D. CANET, Multiscale dynamics in ionic media *J. Mol. Liq.* **92**, 5 (2001)
- [14] M. JARDAT, T. CARTAILLER ET P. TURQ, Counterion and polyion dynamics in highly asymmetrical electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.* **115**, 1066 (2001)
- [15] M. JARDAT, S. DURAND-VIDAL, P. TURQ ET G. R. KNELLER, Brownian dynamics simulation of electrolyte mixtures : computation of transport coefficients and comparison with an analytical transport theory, *J. Mol. Liq.* **85**, 45 (2000)

- [16] M. JARDAT, O. BERNARD, P. TURQ ET C. TREINER, Electrical conductance of cryptate solutions : comparison between experiments and simulation results, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8462 (1999)
- [17] M. JARDAT, O. BERNARD, P. TURQ ET G. R. KNELLER, Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993 (1999)

ACTES DE CONGRÈS

- [18] G. MÉRIGUET, F. BOUÉ, E. DUBOIS, V. DUPUIS, M. JARDAT, R. PERZYNSKI ET P. TURQ, Fluid phase structure of ferrofluids under field : experiments and Brownian dynamics simulations, *Proceedings of the 15th Japanese-French seminar on magnetic fluids*, (2003)
- [19] A.-L. ROLLET, M. JARDAT, J.-F. DUFRÊCHE, P. TURQ ET D. CANET, Transport properties in ionic media, *2000 Fall Meeting Symposium Proceeding, Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **T9.5.1**, 651 (2001)
- [20] M. JARDAT, O. BERNARD, C. TREINER, G. R. KNELLER ET P. TURQ, Dynamical properties of electrolyte solutions from brownian dynamics simulations, *J. Phys. IV France* **10**, 113 (Pr5-2000)

COMMUNICATIONS À DES CONGRÈS INTERNATIONAUX

Août 2005 29th IUPAC International Conference on Solution Chemistry, Portoroz (Slovénie), **communication orale**, Brownian simulations contribution to the study of particle dynamics in solution, M. JARDAT, G. MÉRIGUET, F. GRÜN, P. TURQ ET C. AMATORE

Septembre 2002 26th Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2002), Paris, **affiche**, Brownian dynamics simulation of aqueous DTAB solutions, M. JARDAT, S. DURAND-VIDAL, N. DA MOTA ET P. TURQ

Septembre 2000 European Molecular Liquid Group Annual Conference on the Physical Chemistry of Liquids, Regensburg (Allemagne), **affiche (Prix du meilleur poster)**, Structural and dynamical properties of highly asymmetrical electrolyte solutions from Brownian dynamics simulations, M. JARDAT, T. CARTAILLER ET P. TURQ

Août 2000 Gordon Conference on Water and Aqueous Solutions, Holderness NH (USA), **affiche**, Structural and dynamical properties of highly asymmetrical electrolyte solutions from Brownian dynamics simulations, M. JARDAT, T. CARTAILLER ET P. TURQ

Septembre 1999 École d'été "Structure and dynamics of polymer and colloidal systems", Les Houches, **affiche**, Dynamical properties of electrolyte solutions from Brownian dynamics simulations, M. JARDAT, O. BERNARD, P. TURQ ET G. R. KNELLER

Juillet 1998 20th IUPAP International Conference on Statistical Physics, Paris (France), **affiche**, Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations with hydrodynamic interactions, M. JARDAT, O. BERNARD, P. TURQ ET G. R. KNELLER

Août 1997 25th IUPAC International Conference on Solution Chemistry, Vichy (France), **communication orale**, Transport coefficients of electrolyte solutions from Brownian dynamics simulation, M. JARDAT, P. TURQ ET G. R. KNELLER

SÉMINAIRES

8 février 2000 Séminaire invité à l'université de Constance (Allemagne), Fakultät für Physik, Dynamical properties of electrolyte solutions from smart brownian dynamics simulations, M. JARDAT

15 juin 1999 Journées Simulation Numérique, Matière Condensée et Désordre, Jussieu, Propriétés dynamiques des solutions d'électrolytes par dynamique brownienne, M. JARDAT

COMMUNICATIONS EN TANT QUE CO-AUTEUR

Juillet 2005 6th Ferrofluid Workshop, Saarbruecken, **affiche**, Structural anisotropy of charge-stabilized ferrofluids under an external magnetic field investigated by Brownian dynamics, G. MÉRIGUET, M. JARDAT ET P. TURQ

- Juin 2003** Journées d'Électrochimie 2003, Poitiers, **conférence invitée**, Thermodynamique et transport des ions et du solvant en solution et en milieu confiné, P. TURQ, J.-F. DUFRÊCHE, O. BERNARD, V. MARRY ET M. JARDAT
- Juin 2003** Journées d'Électrochimie 2003, Poitiers, **affiche**, Simulation par dynamique brownienne de la relaxation de la double couche après transfert électronique, C. AMATORE, F. GRÜN, M. JARDAT, P. TURQ
- Juin 2002** International Conference on Transport, dissipation and turbulence on the occasion of Lars Onsager's 100th Birthday (Onsager 100), Trondheim (Norvège), **affiche**, Transport of ions in electrolyte solutions : Are ions Brownian particles ? J.-F. DUFRÊCHE, O. BERNARD, M. JARDAT, P. TURQ ET B. BAGCHI
- Avril 2003** Thermodynamics and Statistical mechanics with industrial applications (Thermodynamics 2003), Cambridge (Royaume Uni), **affiche**, Transport of ions in electrolyte solutions : Are ions Brownian particles ?, J.-F. DUFRÊCHE, O. BERNARD, M. JARDAT, P. TURQ ET B. BAGCHI
- Septembre 2002** XVIth Conference of the European Colloid and Interface Society (ECIS 2002), Paris, **communication orale**, Structure and dynamics in colloidal and porous charged media, P. TURQ, V. MARRY, M. JARDAT, F. GRÜN
- Août 2002** Gordon Research Conference Water and Aqueous Solutions, Holderness School, Holderness NH (USA), **affiche**, Dynamics and transport in charged colloidal and porous media, P. TURQ, V. MARRY, C. SIMON, M. JARDAT
- Juillet 2002** Fourth International Congress of the International Society for theoretical chemical Physics (ICTCP-IV), Marly-Le-Roi (France), **affiche**, Dynamics and transport in charged colloidal and porous media, P. TURQ, V. MARRY, C. SIMON, M. JARDAT
- Avril 2002** Conference Liquid State Theory : From white dwarfs to colloids, Les Houches, **conférence invitée**, Dynamics and transport in charged colloidal and porous media, P. TURQ, V. MARRY, C. SIMON, M. JARDAT
- Septembre 2001** SIMU conference (bridging the time scale gap), Konstanz (Allemagne), **affiche**, Investigation of complex media by Brownian dynamics simulation, P. TURQ, M. JARDAT, T. OLYNYK, J.-F DUFRÊCHE, G. MÉRIGUET
- Septembre 2000** European Molecular Liquid Group Annual Conference on the Physical Chemistry of Liquids, Regensburg (Allemagne), **communication orale**, Multiscale dynamics in ionic media, P. TURQ, M. JARDAT, A.-L. ROLLET ET J.-F DUFRÊCHE
- Novembre 2000** MRS (Materials Research Society) fall meeting, Boston (Etats-Unis), **communication orale**, Multiscale dynamics in complex ionic media, P. TURQ, M. JARDAT, A.-L. ROLLET ET J. F. DUFRÊCHE
- Août 2000** Workshop on Modern Problems of Soft Matter Liquids, Lviv (Ukraine), **communication orale**, Multiscale dynamics in ionic media, P. TURQ, M. JARDAT, A.-L. ROLLET ET J.-F DUFRÊCHE
- Septembre 1999** The 1999 International Conference on Strongly Coupled Coulomb Systems, St Malo (France), **communication orale**, Dynamical properties of electrolyte solutions from Brow-

nian dynamics simulations, M. JARDAT, O. BERNARD, C. TREINER, G.R KNELLER, ET P. TURQ

Juillet 1999 26th IUPAC International Conference on Solution Chemistry, Fukuoka (Japon), **affiche**, Dynamical properties of electrolyte solutions from Brownian dynamics simulations, M. JARDAT, O. BERNARD, G. R. KNELLER, C. TREINER ET P. TURQ

Juin 1999 Journées d'Électrochimie 1999, Toulouse, **affiche**, Propriétés dynamiques des solutions d'électrolytes par dynamique brownienne : 1. Principe, M. JARDAT, O. BERNARD, P. TURQ ET G. R. KNELLER

Juin 1999 Journées d'Électrochimie 1999, Toulouse, **affiche**, Propriétés dynamiques des solutions d'électrolytes par dynamique brownienne : 2. Applications, M. JARDAT, O. BERNARD, S. DURAND-VIDAL, P. TURQ, C. TREINER ET G. R. KNELLER

Septembre 1998 European Molecular Liquid Group Annual Conference on the Physical Chemistry of Liquids, Murau (Autriche), **communication orale**, Brownian dynamics revisited, M. JARDAT, P. TURQ, S. DURAND-VIDAL, O. BERNARD ET G. R. KNELLER

Août 1998 Gordon Conference on Water and Aqueous Solutions, Holderness NH (USA), **communication orale**, Smart Brownian dynamics of electrolyte solutions, M. JARDAT, G. R. KNELLER, O. BERNARD ET P. TURQ

Activités d'enseignement

Depuis mon recrutement en septembre 1999, j'ai participé à diverses activités d'enseignement à l'université Paris 6, dans les différents cycles, dans le cadre de mon service statutaire. Je mentionne ici uniquement les activités dans lesquelles j'exerce ou j'ai exercé une responsabilité particulière.

Septembre 1999 - Juin 2000 J'ai participé en 1999-2000 à la création d'un module de Méthodologie en Physico-chimie appliquée à l'environnement, en collaboration avec S. DURAND-VIDAL (MdC). Dans le cadre de la réforme du DEUG, nous proposons ce module aux étudiants de 1ère année de Sciences de la Vie et de la Terre. Dans son contenu scientifique, ce module intervenait comme l'ouverture vers le monde d'une science dont la théorie est traitée ailleurs. Il s'agissait d'utiliser la chimie pour acquérir les techniques de travail et de communication nécessaires à un cursus universitaire. En pratique, nous entraînions les étudiants à la lecture critique de textes scientifiques issus de revues de vulgarisation, ainsi qu'à la présentation orale et écrite des informations tirées de ces documents.

Septembre 2000 - Juin 2003 J'ai été responsable pendant 3 années universitaires d'un enseignement *facultatif* de chimie destiné aux étudiants de 1ère année de DEUG mention MIAS (Mathématiques Informatique et Applications aux Sciences) qui désiraient en seconde année suivre la préparation aux concours ENSI-DEUG de l'université. En effet, les modules obligatoires de chimie en MIAS ne permettaient pas de couvrir l'ensemble du programme des concours ENSI-DEUG de physique. J'assurais à la fois les cours magistraux (1h par semaine) et les séances de travaux dirigés (1h par semaine). Les thèmes enseignés étaient la cinétique chimique et la thermodynamique chimique appliquée en particulier à la chimie des solutions (équilibres chimiques, déplacements d'équilibres, réactions acidobasiques...). Le taux de participation était important (environ 100 étudiants par an sur les 450 du DEUG MIAS première année).

Depuis septembre 2003 J'enseigne la chimie dans le cadre de la préparation aux concours ENSI-DEUG de l'université Paris 6 (65h de cours/TD par an).

Depuis septembre 2005 J'enseigne la thermodynamique des liquides et des mélanges dans le parcours prédoctoral de l'ENS Ulm (20h de cours).

Depuis mai 2005 Je suis **responsable de la préparation à l'agrégation interne de sciences physiques option physique et chimie de Paris 6**, pour la partie chimie. Je gère donc les deux formations correspondantes (préparation à l'écrit et préparation à l'oral) qui sont proposées aux académies de Paris et de Créteil dans le cadre des plans annuels de formation (PAF). J'interviens dans la préparation à l'oral pour les « critiques » de leçons de chimie générale.

Collaborations internationales

janvier 1999 - juillet 1999 Collaboration avec Sauro SUCCI, directeur de recherche au CNR à Rome, portant sur les méthodes de résolution de l'équation de Boltzmann sur réseau (Lattice Boltzmann) pour le calcul des champs de vitesse d'un fluide. Les trajets et séjours en Italie étaient financés par le CINECA (centre de calcul national italien, situé à Bologne).

2004 - 2006 Responsable d'un Programme d'Action Intégrée (PAI) de deux ans avec la Slovénie : action PROTEUS, projet 08668TK intitulé *Structure, dynamique et propriétés d'équilibre d'électrolytes adsorbés dans des milieux désordonnés chargés*. Le financement par l'organisme EGIDE comprend les trajets et séjours des chercheurs français et slovènes impliqués dans le projet. Le responsable slovène du projet est le professeur Vojko VLACHY.

mai 2005 - Collaboration avec Biman BAGCHI, de l'Institut Indien des Sciences à Bangalore (Inde), portant sur le calcul de la viscosité des solutions d'électrolyte par simulation numérique.

Encadrement - Animation de la recherche

- Encadrement partiel de la thèse de Thierry OLYNYK, soutenue le 7 novembre 2001 (directeur de thèse : Pierre TURQ) : *Coefficients de transport de particules browniennes en solution : approche expérimentale et modélisation*.
- Encadrement du stage de DEA de G. MÉRIGUET, en collaboration avec E. DUBOIS, au second semestre 2001 : *Structure et dynamique de suspensions concentrées de colloïdes magnétiques*.
- Encadrement partiel de la thèse de Frédéric GRÜN, soutenue le 30 mars 2005 (directeur de thèse : Christian AMATORE) : *Développement d'outils de simulation numérique dans l'étude des phénomènes diffusifs aux temps courts en milieu nanostructuré ou nanoconfiné*.
- Encadrement partiel de la thèse de Guillaume MÉRIGUET, en collaboration avec EMMANUELLE DUBOIS (directeur de thèse : Pierre TURQ), soutenance prévue le 21 octobre 2005 : *Structure et dynamique des colloïdes magnétiques : détermination expérimentale et modélisation brownienne*.

Tâches administratives et d'intérêt collectif

- Membre suppléant élu de la commission de spécialistes n°31 de l'université Paris 6
- Membre suppléant nommé de la commission de spécialistes mixte n°31-32-62 de l'université de Marne la Vallée
- Co-responsable informatique du laboratoire LI2C avec C. SIMON (MdC).