HAL
open science

Formation spontanée de vésicules dans un système amphiphile chargé

Julian Oberdisse

To cite this version:

Julian Oberdisse. Formation spontanée de vésicules dans un système amphiphile chargé. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 1997. Français. NNT : . tel-00005981

HAL Id: tel-00005981

https://theses.hal.science/tel-00005981

Submitted on 28 Apr 2004

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.

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE MONTPELLIER II

--- SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC ---

THESE

présentée à l'Université de Montpellier II Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le diplôme de DOCTORAT

SPECIALITE : Milieux Denses et Matériaux
Formation Doctorale : Polymères, Interfaces et Etats Amorphes
Ecole Doctorale : Matière Condensée

Formation spontanée de vésicules dans un système amphiphile chargé

par

Julian OBERDISSE

Soutenue le 9 juin 1997 devant le jury composé de :

L. AUVRAY	Directeur de Recherche, LLB, CEA Saclay	Rapporteur
L. BELLONI	Ingénieur-chercheur, SCM, CEA Saclay	Rapporteur
S.J. CANDAU	Directeur de Recherche, Univ. Strasbourg I	Examinateur
M. GALTIER	Professeur, Université Montpellier II	Président
H. HOFFMANN	Professeur, Université de Bayreuth, RFA	Examinateur
G. PORTE	Directeur de Recherche, Univ. Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

Le travail de thèse présenté dans ce mémoire a été effectué au sein du **G**roupe de **D**ynamique des **P**hases **C**ondensées à l'Université de Montpellier II. Je tiens à remercier Michel Galtier pour m'y avoir accueilli, pour son aide contre les moulins à vent de l'administration et pour avoir accepté de participer au jury de thèse.

Grégoire Porte a encadré cette thèse avec beaucoup d'enthousiasme. Il a su me faire profiter de ses grandes compétences scientifiques et humaines, les unes et les autres étant nécessaires au bon déroulement et à la réussite d'une thèse.

Loïc Auvray et Luc Belloni ont accepté de juger cette thèse. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, de leur soutien et de leurs conseils judicieux.

Je tiens également à remercier H. Hoffmann et S. Candau qui m'ont fait l'honneur de participer au jury de thèse.

Il est évident que ce travail aurait été impossible sans l'aide et la gentillesse de nombreuses personnes au GDPC. Ainsi j'ai beaucoup appris en discutant avec Jacqueline Appell de la diffusion de la lumière et des colloïdes en général, avec Monique Brunet de la microscopie optique, avec Jean-François Berret des neutrons et de la rhéologie, et avec Christian Ligoure de tout problème théorique.

Je remercie tous les membres du laboratoire pour leur disponibilité et leurs nombreux coups de main: George Delplanque, Claude Fesquet, Eric Alibert, Anne Allegret pour tout problème informatique et un grand merci à Jean-Pierre Fluxench pour les dessins et graphiques.

Last but not least: les personnes grâce auxquelles mon séjour au GDPC et à Montpellier a été très agréable. Je les remercie pour leur amitié et leurs discussions heureusement pas toujours scientifiques: Denis, Jean-Michel, Marie-Pierre et Yvan, Laurence, Gérard, Lionel, Francisco, Rogelio, Yaëlle, Thomas et Pamela, tous ceux que j'ai oubliés, et bien évidemment Cécile.

"Müdigkeit spürte er keine, nur war es ihm manchmal unangenehm,
daß er nicht auf dem Kopf gehn konnte"

Georg Büchner, "Lenz", 1836

SOMMAIRE

Introduction Générale **1**

Chapitre premier:
Rappels sur les systèmes amphiphiles dilués **4**

I.1 Molécules amphiphiles et concentration micellaire critique 4
I.2 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe et séquence des formes 5
I.2.1 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe 6
I.2.2 Séquence des formes 6
I.3 Séquence des formes et comportement de phase générique des systèmes amphiphiles dilués 8
I.3.1 Phase micellaire 9
I.3.2 Phases diluées de bicouches 9
I.4 Interactions entre membranes: stabilisation du smectique 11

Références **12**

Chapitre deuxième:
Elasticité de courbure et effets électrostatiques **13**

II.1 Position du problème 13
II.2 Elasticité de courbure des bicouches d'amphiphiles 14
II.2.1 Hamiltonien d'Helfrich 14
II.2.2 Instabilité de courbure de la bicouche plane 16
II.2.3 Elasticité de courbure des bicouches mixtes 18
II.3. Elasticité de courbure d'une bicouche chargée 22
II.3.1 Distribution des ions au voisinage d'un agrégat chargé 22
II.3.2 Energie libre de la double couche électrique 26
II.3.3 Elasticité de courbure de membranes chargées 27
II.4 Remarques sur l'approche classique 32

Références **33**

Chapitre troisième:
Diffusion de rayonnement aux petits angles 36

III.1 Généralités sur la technique 36
III.1.1 Diffusion par une particule isolée 37
III.1.2 Diffusion par un ensemble de particules 38
III.2 Analyse des données de la diffusion de rayonnement 39
III.2.1 Diffusion par des agrégats de géométrie simple 39
III.2.2 Facteur de structure d'un gaz de sphères en interaction électrostatique répulsive 41
III.2.3 Effet de la polydispersité 44
III.2.4 Résolution expérimentale 45

Références 46

Chapitre quatrième:
Comportement de phase et caractérisation des agrégats 47

IV.1 Présentation du système expérimental 47
IV.2 Présentation du diagramme de phase du système étudié 49
IV.2.1 Variables de composition 49
IV.2.2 Système neutre: diagramme de phase à $\Gamma=0$ 49
IV.2.3 Système chargé: diagrammes de phase à $\Gamma=3.55\%$ et $\Gamma=10.0\%$ 50
IV.2.4 Evolution du diagramme de phase: sel ajouté et taux de charge 52
IV.3 Caractérisation des agrégats supramoléculaires par diffusion des neutrons aux petits angles 53
IV.3.1 Caractérisation du système neutre par diffusion des neutrons aux petits angles 53
IV.3.2 Caractérisation du système chargé par diffusion des neutrons aux petits angles 63
IV.4 Résultats de la diffusion de la lumière 83
IV.5 Résultats de la conductimetrie 86
IV.6 Conclusion de la partie expérimentale 89

Références 91

Chapitre cinquième:
Modélisation **93**

V.1 Introduction 93
V.1.1 Motivation 93
V.1.2 Cellule de Wigner-Seitz 94
V.2 Microvésicules: Deux modèles simples 95
V.2.1 Modèle du type "loi d'échelle" 96
V.2.2 Modèle à distribution homogène des charges 97
V.3 Modèle Poisson-Boltzmann en cellule 101
V.3.1 Position du problème 101
V.3.2 Mise en œuvre d'un modèle électrostatique 101
V.3.3 Energie libre d'une seule vésicule: cadre général 105
V.3.4 Energie libre d'une seule vésicule: exemples 108
V.3.5 Formalisme pour un ensemble de cellules 112
V.4 Résultats 114
V.4.1 Comparaison avec l'expérience de diffusion des neutrons 114
V.4.2 Comparaison avec l'expérience de conductimétrie 117
V.4.3 Transition petites-grandes vésicules et instabilité de courbure 119
V.4.4 Polydispersité prédite par le modèle 122
V.5 Discussion 123

Références **125**

Conclusion générale **127**

Appendice A: Relation entre les paramètres expérimentaux et les caractéristiques des vésicules **130**

Appendice B: Vérification des algorithmes numériques **132**

Appendice C: Mesure de la longueur des micelles allongées chargées **135**

Appendice D: Approche analytique de la transition petites vésicules - grandes vésicules **139**

INTRODUCTION GENERALE

Les systèmes amphiphiles ont été considérablement étudiés durant les deux dernières décennies. Le développement des méthodes de diffusion de rayonnement et, plus récemment, d'imagerie directe ont d'abord permis la caractérisation précise des différentes morphologies et structures générées spontanément lors du phénomène d'autoagrégation des molécules amphiphiles dans l'eau. Ce polymorphisme ainsi que son évolution avec les paramètres expérimentalement contrôlable a pu être interprété de manière simple à partir de la notion de courbure optimum pour l'interface hydrophile/hydrophobe.

L'étude que nous présentons ici s'inscrit dans un ensemble de travaux sur la caractérisation et la thermodynamique de systèmes amphiphiles mixtes impliquant des molécules amphiphiles et des molécules hôtes: les molécules hôtes ayant pour rôle de modifier les interactions effectives entre les agrégats de molécules amphiphiles. Ces interactions gouvernent d'une part la structure et les propriétés macroscopiques des solutions, d'autre part elles peuvent induire des changements de forme des agrégats.

Une interaction très étudiée en ce moment est celle induite par des polymères. Un nombre important de travaux de thèses à Montpellier et ailleurs s'intéresse aux différents types de polymères hôtes - homopolymères hydrosolubles, polymères fonctionnalisés, copolymères statistiques ou séquencés - qui peuvent conduire à une variété d'interactions répulsives (stériques) ou attractives ("pontage").

Autant la physique des systèmes mixtes amphiphiles/polymères est récente, autant l'importance primordiale de l'interaction électrostatique pour la stabilité des solution colloïdales a été reconnue très tôt. Ainsi, on trouve dans la littérature une quantité impressionnante d'ouvrages traitant des problèmes d'interactions électrostatiques dans les systèmes colloïdaux, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue

expérimental. La liste des références de cette thèse illustre bien que cet intérêt s'est encore accru durant ces dix dernières années.

Lors de ce travail de thèse, nous avons étudié les effets des interactions électrostatiques dans un système amphiphile modèle. Nous nous sommes inspirés d'une idée originale du groupe de Hoffmann [Thunig, références chapitre IV]: pour étudier en détail l'impact des charges électriques, ces auteurs ont considéré un système amphiphile neutre dans lequel ils remplacent d'une façon très contrôlée des molécules amphiphiles neutres par une espèce tensioactive ionique. L'avantage de cette démarche, que nous avons utilisée ici, est que le taux de charge est contrôlé par l'expérimentateur indépendamment des autres paramètres expérimentaux, alors que la portée de l'interaction est facilement contrôlable en modifiant la concentration d'électrolyte. La diffusion des neutrons aux petits angles nous a ensuite permis d'étudier les changement structuraux du système amphiphile.

Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux effets des charges électriques sur la forme des agrégats supramoléculaires et surtout sur les propriétés élastiques des bicouches dans une phase lamellaire. La thermodynamique des phases lamellaires est actuellement bien décrite, aussi bien du point de vue des interactions entre membranes que des propriétés élastiques d'une bicouche isolée. La phase lamellaire neutre constitue donc ici le système de référence. Récemment, de nombreuses prédictions théoriques sur l'éventuelle instabilité de courbure de bicouches amphiphiles chargées ont été publiées. D'un point de vue expérimental, les questions auxquelles nous nous intéressons sont: la mise en évidence de l'instabilité de courbure prédite et le problème de l'existence des vésicules à l'équilibre thermodynamique. Cette démarche nous a conduits à la découverte d'un type d'agrégat original: des vésicules thermodynamiquement stables ayant un rayon d'une centaine d'Ångström typiquement. Nous avons enfin développé une approche théorique nous permettant d'interpréter leur formation spontanée et d'évaluer quantitativement leur domaine de stabilité.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres. Le comportement du système amphiphile neutre qui constitue notre système de référence met en jeu des propriétés thermodynamiques générales des systèmes amphiphiles que nous rappelons dans le premier chapitre. Pour comprendre les effets électrostatiques étudiés dans le système amphiphile chargé, nous résumons dans le deuxième chapitre les outils théoriques développés pour la description des agrégats électriquement chargés. Nous y faisons aussi le point sur les théories décrivant l'élasticité et l'instabilité de courbure des

bicouches chargées. L'étude microscopique des systèmes amphiphiles est effectuée à l'aide de la diffusion des neutron aux petits angles, aussi, dans le troisième chapitre, introduisons nous rapidement les éléments de base de la diffusion de rayonnement et nous posons les équations nécessaires à l'analyse des spectres mesurés en diffusion des neutrons.

Le quatrième chapitre rapporte les résultats expérimentaux obtenus avec le système de référence et le système chargé. Ils permettent la description complète des structures du système amphiphile en fonction du taux de charge. Nous nous intéressons aux diagrammes de phase et caractérisons l'ensemble des agrégats présents en utilisant la diffusion des neutrons aux petits angles. Entre autre, nous mettons en évidence la formation spontanée de très petites vésicules à partir de la phase lamellaire neutre diluée. La fonction de distribution de taille des vésicules est assez monodisperse, et le rayon dépend fortement des paramètres expérimentaux. Nous avons développé un ajustement des spectres des vésicules permettant une mesure très précise de leur rayon moyen en fonction de l'ensemble des paramètres expérimentaux.

L'objectif du cinquième chapitre est la modélisation du comportement de ces vésicules. Pour décrire l'évolution du rayon des vésicules en fonction des paramètres expérimentaux, nous mettons en œuvre un modèle basé sur une évaluation réaliste de l'énergie libre de la double couche électrique. Ce modèle nous permet de dépasser les difficultés et les insuffisances inhérentes aux théories décrites dans le deuxième chapitre. Il est capable de reproduire les résultats expérimentaux d'une façon très satisfaisante.

CHAPITRE PREMIER

Rappels sur les systèmes amphiphiles dilués

Nous rappelons dans ce chapitre les bases de la physique des systèmes amphiphiles en solution [Tanford, Israelachvili, Hunter]. Nous décrivons la séquence classique des formes pour les agrégats que l'on trouve systématiquement dans les systèmes dilués ainsi que la structure des phases formées par ces agrégats.

I.1 Molécules amphiphiles et concentration micellaire critique

Une molécule de tensioactif (ou amphiphile) est une molécule composée de deux entités d'affinités chimiques différentes: d'une part, une ou plusieurs chaînes hydrophobes - en général des chaînes aliphatiques - et d'autre part un groupe hydrophile que l'on appelle la tête polaire.

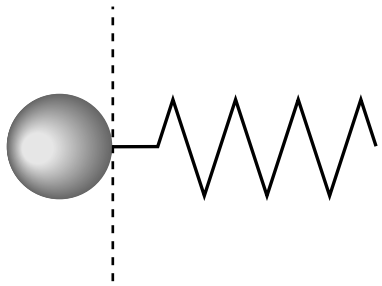


Figure I.1: Schéma d'une molécule amphiphile

Dans un mélange d'eau et d'huile, la phase aqueuse se sépare en général de la phase grasse. Ce comportement est dû à l'effet hydrophobe - une force attractive entre molécules hydrophobes en milieu aqueux - décrit en détail dans la littérature [Tanford]. Si les caractères hydrophile et hydrophobe sont présents dans une même molécule, la physique devient plus complexe: les molécules amphiphiles se placent de préférence à des interfaces hydrophile-hydrophobes, pour fournir un environnement favorable à chacune de leurs deux parties. A partir d'une certaine concentration $\Phi>\Phi_c$, la

concentration micellaire critique (c.m.c.), les molécules en solution s'autoassocient sous la forme d'objets supramoléculaires appelés "micelles". A cette concentration, la perte d'entropie de mélange associée au confinement des molécules à l'intérieur d'un agrégat est compensée par le gain en énergie associé à l'interaction hydrophobe:

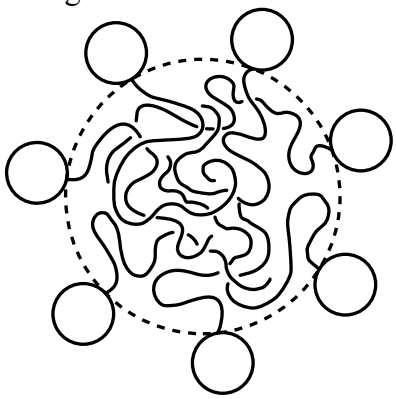


Figure I.2: Schéma d'une micelle globulaire

En résumé, les molécules de tensioactif doivent leur propriétés uniques au caractère d'hydrophobie et hydrophilie de leurs différentes parties. La formation d'agrégats est spontanée, d'où le nom de *systèmes auto-associatifs*. Des modèles d'équilibre multiple ont été élaborés [Tanford, Israelachvili], et leur prédictions correspondent bien à l'image intuitive donnée dans le paragraphe précédent.

On distingue deux grands groupes de tensioactifs, les non-ioniques et les ioniques, selon la nature de la tête polaire. Celle des non-ioniques ne porte aucune charge électrique. Les groupements polaires des tensioactifs ioniques se dissocient en solution aqueuse de leur contre-ion en restant eux-mêmes chargés. Par conséquent, la surface occupée par des têtes polaires chargées porte une densité superficielle de charge électrique non nulle.

I.2 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe et séquence des formes

Dans cette thèse, nous nous intéressons à des mélanges de tensioactif et d'eau, que nous appelons système amphiphile. Même dans un système amphiphile dilué, on observe des morphologies d'agrégats supramoléculaires très variées. Les différentes formes apparaissent systématiquement l'une après l'autre dans les diagrammes de phases, et nous appelons cette succession la séquence de formes. La variation d'un seul paramètre expérimental permet d'explorer toute la séquence: soit la température (pour les systèmes

composés d'amphiphiles neutres), soit la force ionique (pour les systèmes composés d'amphiphiles chargés), soit encore la composition de l'agrégat supramoléculaire (pour les systèmes mixtes impliquant un tensioactif et un cotensioactif).

Nous introduirons d'abord la courbure optimum de l'interface hydrophile-hydrophobe. C'est ce paramètre essentiel qui détermine la forme des agrégats supramoléculaires, puis nous décrirons les structures des différentes phases observées.

I.2.1 Courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe

La forme des agrégats est déterminée par l'ensemble des interactions entre les molécules dans l'agrégat. En général, les chaînes hydrophobes, attirées par l'effet hydrophobe, cherchent à former un cœur dense comme dans un fondu d'hydrocarbures. Les têtes polaires par contre se repoussent mutuellement à cause de l'interaction stérique (tensioactifs non-ioniques), de l'interaction coulombienne et de la contribution de la double couche électrique (tensioactifs ioniques). L'ensemble des interactions de part et d'autre de l'interface définit une courbure optimale de l'interface hydrophile-hydrophobe, appelée "courbure spontanée" c_o. Chaque tête polaire occupe une surface, qui est la surface optimale à l'interface hydrophile-hydrophobe. Cette surface n'est pas la surface géométrique occupée par la tête polaire, mais représente l'équilibre entre les interactions antagonistes.

Lorsque nous parlerons de courbure, nous ferons en général référence à la courbure moyenne, définie par $c = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$, où R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de l'interface. Par convention, la courbure c de la surface d'une micelle ayant les chaînes hydrophobes à l'intérieur est positive. La notion de courbure optimale pour l'interface jointe à la contrainte d'épaisseur maximum de l'ordre de 2 longueurs moléculaires (2 L) pour l'agrégat (absence de vide au cœur de l'objet) détermine la forme de l'agrégat.

I.2.2 Séquence des formes

Pour une longueur L des molécules, on trouve - selon la courbure spontanée c_o de l'interface hydrophile-hydrophobe - les formes suivantes:

- globules quasisphériques: ces objets, aussi appelés micelles globulaires, se forment si la courbure spontanée c_o de l'interface hydrophile-hydrophobe est de l'ordre de $\frac{2}{L}$.

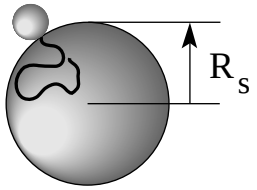


Figure I.3: Schéma d'un globule sphérique (micelle)

- globules localement cylindriques: ils se forment pour une courbure spontanée c_o de l'interface hydrophile-hydrophobe de l'ordre de $\frac{1}{L}$, inférieure à celle des globules sphériques. Les cylindres peuvent être très longs et flexibles: on les appelle aussi micelles allongées flexibles.

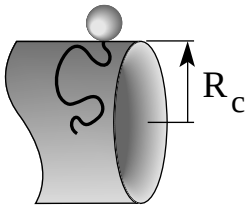


Figure I.4: Schéma d'un globule cylindrique (micelle)

- bicouches (ou membranes): ces objets se forment pour une courbure spontanée c_o de l'interface hydrophile-hydrophobe proche de zéro.

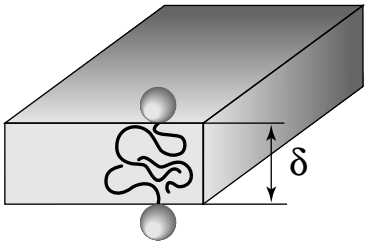


Figure I.5: Schéma d'une membrane (bicouche)

La courbure spontanée c_o peut être contrôlée expérimentalement en modifiant l'interaction entre têtes polaires. Dans le cas de tensioactif ionique elle peut être influencée par la présence d'électrolyte, qui écrante en partie les charges électriques. Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, l'interaction stérique entre têtes polaires est sensible à la température.

Pour les systèmes amphiphiles mixtes, l'utilisation de deux espèces amphiphiles, appelées tensioactif et cotensioactif, permet d'induire des changements de la courbure spontanée c_o de l'interface hydrophile-hydrophobe, à condition que les deux amphiphiles seuls aient des courbures spontanées individuelles différentes. En l'absence d'interactions spécifiques entre les deux types de molécules de tensioactifs, on peut admettre que les deux types de molécules se mélangent d'une façon idéale. Cela conduit pour l'interface à une courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe qui sera la moyenne pondérée des courbures spontanées individuelles.

I.3 Séquence des formes et comportement de phase générique des systèmes amphiphiles dilués

Nous résumons dans cette section les résultats génériques sur les systèmes amphiphiles neutres (ou écrantés) dilués , cf. par exemple [Penders, Porte 91, Porte 92]. Nous nous focalisons sur les systèmes ternaires neutres qui sont constitués de tensioactif, de cotensioactif et d'eau. Les agrégats résultants sont mixtes, et le paramètre expérimental qui contrôle la forme des objets est le rapport cotensioactif sur tensioactif. Dans une coupe du diagramme de phase à pression et température constantes, nous portons en abscisse la concentration totale en amphiphiles Φ, et en ordonnée le rapport cotensioactif sur tensioactif, cf. figure I.6.

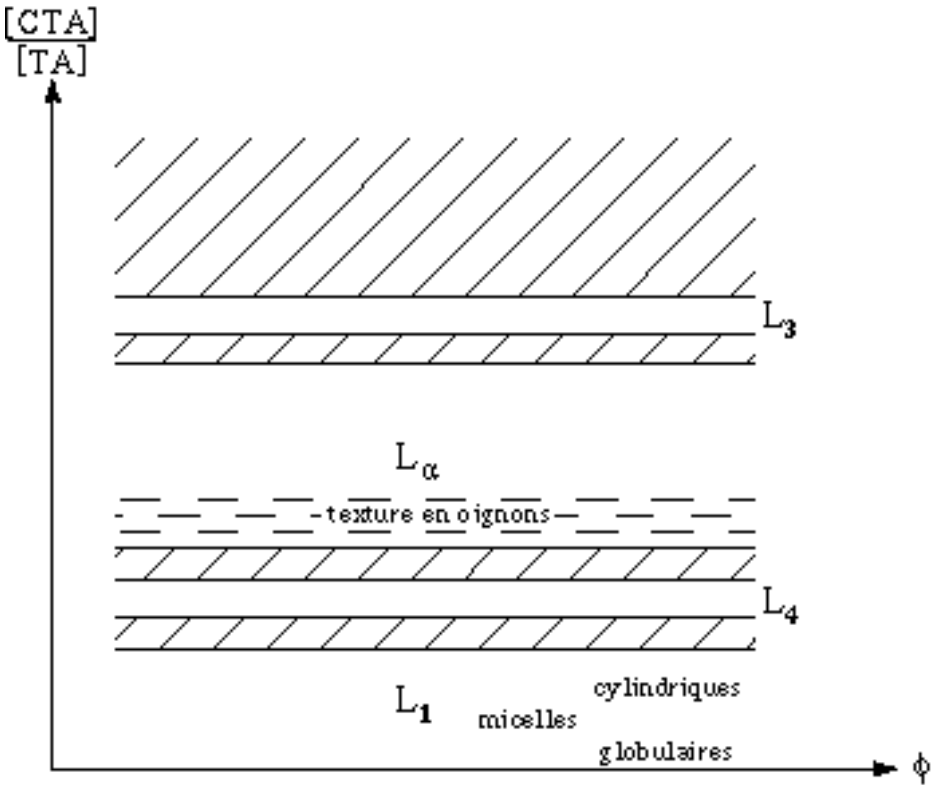


Figure I.6: Diagramme de phase générique d'un système neutre

Un des objectifs de cette thèse est l'étude de l'influence de la charge électrique sur le comportement de phase des systèmes amphiphiles. Un système amphiphile neutre constitue notre système de référence, d'où l'intérêt que nous portons aux diagrammes de phase génériques dans ce chapitre. En figure I.6 on trouve les phases suivantes, séparées par des biphasiques (hachurés):

I.3.1 Phase micellaire

A faible taux de cotensioactif apparaît une phase micellaire dénotée L_1 dans le graphique. Les systèmes à taux de cotensioactif nul sont composés de micelles globulaires uniquement. Lorsqu'on ajoute le cotensioactif, les micelles ont tendance à s'allonger. La transformation globules-cylindres pilotée par l'évolution de la courbure spontanée c_o (qui est elle-même déterminée par le rapport cotensioactif sur tensioactif) est une transformation continue qui ne provoque pas de séparation de phase: les deux morphologies coexistent dans les diagrammes de phase dans un même domaine de stabilité. La phase micellaire est optiquement isotrope. Son comportement rhéologique à haute dilution est pratiquement le même que celui de l'eau, à l'exception des solutions de micelles cylindriques très longues, qui peuvent être plus visqueuses.

I.3.2 Phases diluées de bicouches

Lorsqu'on augmente le rapport cotensioactif sur tensioactif dans le diagramme de phase générique, on passe des micelles aux bicouches, conformément à la séquence de formes présentée en section I.2.2. La première phase que l'on rencontre est la phase des vésicules, suivie d'une phase lamellaire étendue, parfois en texture d'oignon au voisinage de la phase des vésicules, et à taux de cotensioactif très élevé on trouve finalement une phase éponge:

- **phase de vésicules L_4**

Les vésicules sont des objets formés d'une bicouche refermée sur elle-même, enfermant du solvant à l'intérieur. Les propriétés macroscopiques de la phase constituée de vésicules sont analogues à celles d'une phase micellaire.

Un grand effort théorique et expérimental a été consacré à l'explication de la formation spontanée de vésicules. Le sujet est toujours très disputé. Sur le plan expérimental, les

vésicules observées sont souvent très grandes, de rayon plusieurs centaines d'Angström [Hervé, Schomäcker]. Nous présenterons plus loin des résultats démontrant l'existence de microvésicules (R<100Å) dans un système amphiphile chargé.

- **texture en oignons**

Les objets sont des vésicules multilamellaires, c'est-à-dire des vésicules emboîtées les unes dans les autres (principe des poupées russes). Dans le cas de notre système expérimental, la structure interne des oignons est celle d'une phase lamellaire courbée. En ce qui concerne le comportement de phase, c'est souvent celui d'une phase lamellaire. Cependant, il n'est pas clair pour l'instant que les oignons existent à l'équilibre thermodynamique.

- **phase lamellaire L_α**

Les bicouches infinies et en moyenne planes sont empilées parallèlement les unes sur les autres, en alternance régulière avec le solvant aqueux. Cette phase - appelée "phase lamellaire" - est optiquement anisotrope, car l'empilement smectique des bicouches définit à grande échelle des directions préférentielles dans l'espace, et les molécules à l'intérieur d'une bicouche sont - en moyenne - ordonnées. La distance moyenne entre bicouches, notée d, s'appelle aussi "pas smectique" par analogie avec les cristaux liquides thermotropes.

- **phase éponge L_3**

Dans cette phase une seule bicouche occupe la totalité de l'échantillon. Elle est multiconnectée à elle même, et divise l'espace en deux sous-espaces qui s'interpénètrent mutuellement. Au repos, il n'y a pas d'ordre à grande échelle et la phase est optiquement isotrope. Sous écoulement, elle devient anisotrope.

Nous remarquons que les phases lamellaire et éponge sont constituées de bicouches "infinies". Par contre les vésicules et les oignons sont composées de bicouches finies, ils ont une topologie d'objets non connectés.

- **remarques sur la séquence de topologies**

Nous rappelons que la courbure spontanée de l'interface hydrophile-hydrophobe correspond à la courbure optimale résultant de la contrainte de cœur dense formé par

les chaînes hydrophobes et de la répulsion entre têtes polaires. C'est l'évolution de cette courbure spontanée qui engendre la séquence des formes. La membrane peut, elle aussi, se courber et, comme dans le cas d'une vésicule, sa courbure spontanée peut être non nulle. Nous allons voir dans le deuxième chapitre que cela fait partie d'une séquence de topologies de phases de bicouches, qui est elle aussi gouvernée par la courbure spontanée de la monocouche c_o. Cela est expérimentalement observé et nous l'avons reproduit dans le diagramme de phase générique (figure I.6). En effet, en contrôlant la courbure optimum c_o de l'interface, on peut passer d'une phase de vésicules (objets déconnectés, pour des taux de cotensioactif sur tensioactif modérés) à une phase lamellaire (objets simplement connectés, courbure en moyenne nulle, à taux de cotensioactif sur tensioactif plus élevé), et finalement à une phase éponge (une seule bicouche multiconnectée, à taux de cotensioactif sur tensioactif élevé).

I.4 Interactions entre membranes: stabilisation du smectique

Un des comportements expérimentaux surprenants est la grande stabilité de l'ordre smectique à grande dilution. L'ordre smectique est conditionné par les interactions entre membranes.

Dans les systèmes ioniques, l'empilement des bicouches peut être stabilisé par des interactions électrostatiques répulsives. Une expression approchée (valable pour les grands pas smectiques d) de l'énergie d'interaction électrostatique par unité d'aire de membrane s'écrit

$$V_{el}(d) = \frac{\pi K_B T}{4 l_B a}\left(1 - \frac{a}{l_B d} + \ldots\right) \tag{I.1}$$

où l_B est la longueur de Bjerrum (cf. section II.3.1) et a la surface par charge [Roux].

Mais même en l'absence de charges, l'empilement lamellaire de bicouches peut être stable grâce aux ondulations thermiques des bicouches, qui contrebalancent l'attraction de van der Waals en évitant ainsi une séparation de phase. La phase lamellaire neutre gonflée observée dans notre système expérimental est stabilisée par cette interaction. La force résultante due aux ondulations des bicouches a été calculée pour la première fois par Helfrich [Helfrich] et nous ferons référence à cette force sous le nom d' "interaction d'Helfrich" dans ce mémoire. L'énergie d'interaction par unité d'aire de membrane pour cette interaction s'écrit sous la forme:

$$V_{Helfrich}(d) = \frac{3\pi^2}{128}\frac{(K_B T)^2}{\kappa d^2} \tag{I.2}$$

où d est le pas smectique et κ est un module de rigidité caractérisant la "flexibilité" de la membrane que nous définirons plus soigneusement en section II.2.1.

Références

Helfrich W., *Z Naturforsch 1978*, **33 a**, 305-315

Hervé P., Roux D., Bellocq A.M., Nallet F., Gulik-Krzywicki T., *J Phys II France 1993*, **3**, 1255

Hunter R.J., "Foundations of Colloid Science", Vol 1, Clarendon Press, Oxford, 1986

Israelachvili J.N.,"Intermolecular and surface forces", Academic Press, 1992

Penders M.H.G.M., Strey R., *J Phys Chem 1995* , **99**, 6091-6095

Porte G., Appell J., Bassereau P., Marignan J., Skouri M., Billard I., Delsanti M., *Physica A 1991*, **176**, 168-186

Porte G., *J Phys: Condens Matter 1992*, **4**, 8649-8670

Roux D., Safinya C.R., *J de Physique (Paris) 1988*, **49**,307

Schomäcker R., Strey R., *J Phys Chem 1994*, **98** (14), 3908

Tanford C., "The hydrophobic effect", John Wiley & Sons, New York, 1973

CHAPITRE DEUXIEME

Elasticité de courbure et effets électrostatiques

II.1 Position du problème

Le diagramme de phase générique d'un système mixte d'amphiphiles neutres révèle la séquence de formes contrôlée par les contraintes d'empilement moléculaire: en changeant les quantités relatives de deux amphiphiles - le tensioactif et le cotensioactif - , on passe d'une forme à l'autre. En particulier, pour des rapports de cotensioactif sur tensioactif intermédiaires, la bicouche - constituée de deux monocouches identiques - préfère l'état plan, qui représente le minimum d'énergie de courbure. La phase lamellaire est thermodynamiquement stable dans la région correspondante du diagramme de phase. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux mécanismes qui peuvent induire une instabilité de courbure de la bicouche plane.

La variation d'énergie libre associée aux déformations des bicouches autour de leur géométrie moyenne est souvent décrite en termes de constantes phénoménologiques: les modules d'élasticité de courbure. Dans ce cadre, différentes tentatives ont été mises en œuvre pour prédire et décrire l'instabilité de courbure de la bicouche plane: Safran et al [Safran] ont les premiers envisagé les conséquences du couplage entre l'asymétrie de composition des deux monocouches d'une part et la courbure imposée à la membrane d'autre part. D'autres auteurs ont plutôt étudié l'influence des charges électriques [Daicic, Fogden 90,91 et 96, Harden, Higgs, Lekkerkerker, Mitchell, Pincus, Winterhalter 88 et 92] dans le cas d'amphiphiles ioniques. Le formalisme développé par Ligoure et Porte [Porte 95] permet d'unifier ces deux aspects: asymétrie de composition et densité superficielle de charges électriques.

II.2 Elasticité de courbure des bicouches d'amphiphiles

Nous introduisons d'abord une expression générale de cette énergie de courbure, connue sous le nom d'hamiltonien d'Helfrich. Le problème de l'instabilité de courbure de la bicouche isolée plane peut ensuite être traité en cherchant à déterminer les conditions pour lesquelles l'énergie de courbure devient négative.

II.2.1 Hamiltonien d'Helfrich

- énergie de courbure d'une surface isotrope fluide

L'énergie libre $f(c_1,c_2)$ par unité de surface d'une surface isotrope, fluide et incompressible dépend des courbures principales c_1 et c_2. Par un raisonnement très général s'appuyant sur les propriétés de symétrie d'une surface, Helfrich a proposé l'expression suivante pour le développement de cette énergie jusqu'à l'ordre quadratique en courbure [Helfrich]:

$$dF = f(c_1,c_2)\, dA = \left[\frac{1}{2}\,\kappa\,(c_1+c_2-c_o)^2 + \bar{\kappa}\, c_1\, c_2\right] dA \qquad \text{(II.1)}$$

où dF est l'énergie de courbure de l'aire dA à laquelle on impose les courbures principales c_1 et c_2. L'expression de l'énergie fait intervenir les courbures principales d'une façon symétrique, c'est-à-dire sous la forme de la somme (c_1+c_2) - la courbure moyenne - et du produit c_1c_2 - la courbure gaussienne. Les modules d'élasticité de courbure associés sont κ, le module de courbure moyenne, et $\bar{\kappa}$, le module de courbure gaussienne. Les modules sont homogènes à une énergie. La courbure spontanée c_o permet de tenir compte d'une éventuelle asymétrie de la surface par rapport à sa surface neutre. L'absence de termes de cisaillement correspond à la fluidité de la surface.

Il existe une expression équivalente à l'équation (II.1) (à une constante additive indépendante de la courbure près) obtenue par la transformation $\tilde{\kappa} = \kappa + \frac{1}{2}\bar{\kappa}$ et $\tilde{c}_o = \frac{\kappa}{\tilde{\kappa}}\, c_o$:

$$dF = \left[\frac{1}{2}\,\tilde{\kappa}\,(c_1+c_2-\tilde{c}_o)^2 - \frac{1}{4}\,\bar{\kappa}\,(c_1-c_2)^2\right] dA \qquad \text{(II.2)}$$

Il faut insister sur le fait que les expressions (II.1) et (II.2) correspondent à un développement à l'ordre quadratique en courbure de l'énergie élastique: elles ne s'appliquent que dans la limite des petites courbures.

- énergie élastique de courbure d'une bicouche d'amphiphiles

Une bicouche d'amphiphiles est constituée de deux monocouches identiques. Elle est symétrique par rapport à sa surface neutre, sa courbure spontanée est donc nulle:

$$c_o^{bic} = 0 \tag{II.3}$$

Nous réécrivons l'hamiltonien d'Helfrich avec les modules d'élasticité de courbure de la bicouche κ_{bic}, $\bar{\kappa}_{bic}$ et $\tilde{\kappa}_{bic} = \kappa_{bic} + \frac{1}{2}\bar{\kappa}_{bic}$:

$$dF = \left[\frac{1}{2}\kappa_{bic}(c_1+c_2)^2 + \bar{\kappa}_{bic}\, c_1 c_2\right] dA \tag{II.4}$$

ou

$$dF = \left[\frac{1}{2}\tilde{\kappa}_{bic}(c_1+c_2)^2 - \frac{1}{4}\bar{\kappa}_{bic}(c_1-c_2)^2\right] dA \tag{II.5}$$

Les valeurs des modules d'élasticité de courbure sont typiquement de l'ordre de quelques K_BT pour les bicouches de tensioactif.

- $\bar{\kappa}$ et topologie des phases de bicouches

Il est possible d'interpréter la variété des structures des phases de bicouches observées (phase de vésicules ou oignons, phase lamellaire, phase éponge) à partir de l'hamiltonien d'Helfrich exprimé sous la forme de l'équation (II.4). Selon le théorème de Gauß-Bonnet, l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface sans bords est un invariant topologique, cf. par exemple [David]:

$$\int_A c_1 c_2\, dA = 4\pi\cdot(N_e - N_p) \tag{II.6}$$

où N_e est le nombre d'éléments de surface déconnectés (fermés sur eux-mêmes) et N_p est le nombre de poignées. Ainsi dans l'expression (II.4) le module de courbure gaussienne $\bar{\kappa}_{bic}$ joue le rôle du potentiel chimique pour la topologie. Pour $\bar{\kappa}_{bic}<0$, une topologie avec $N_e >> N_p$, c'est-à-dire beaucoup d'objets déconnectés (oignons, vésicules), est thermodynamiquement stable, si la contribution due à la courbure gaussienne compense le coût dû à la courbure moyenne, proportionnel à κ_{bic}. Par contre, pour $\bar{\kappa}_{bic} >0$, une seule bicouche multiconnectée, avec beaucoup de poignées, peut être stabilisée énergétiquement. L'exemple classique en est la "phase éponge", cf. section I.3.

De plus, on peut expliciter [Porte 89] la dépendance du module d'élasticité de courbure gaussienne $\bar{\kappa}_{bic}$ de la bicouche en fonction des modules d'élasticité de la monocouche, κ

et $\bar{\kappa}$, et de la courbure spontanée de la monocouche c_o au premier ordre en épaisseur de la bicouche δ:

$$\bar{\kappa}_{bic} = 2\left(\bar{\kappa} - \delta\, c_o\, \kappa\right) \tag{II.7}$$

Ainsi un changement de courbure spontanée de la monocouche c_o change le module d'élasticité de courbure gaussienne $\bar{\kappa}_{bic}$. Pour des c_o fortement positives, des structures déconnectées (vésicules, oignons) forment les phases énergétiquement les plus favorables. En diminuant c_o (augmentant $\bar{\kappa}_{bic}$), on évolue continûment vers la phase lamellaire L_α (où les bicouches sont simplement connectées) et finalement vers la phase L_3 , qui est constituée d'une seule bicouche multiconnectée (avec beaucoup de poignées).

La combinaison du théorème de Gauß-Bonnet et de l'hamiltonien d'Helfrich permet ainsi une interprétation de la séquence de topologies systématiquement observée dans les systèmes amphiphiles neutres ou écrantés. De plus, l'équation (II.7) met en évidence que la variation de la courbure spontanée de la monocouche est à l'origine de toutes les transformations géométriques et topologiques des phases de bicouches.

II.2.2 Instabilité de courbure de la bicouche plane

Nous disposons avec l'hamiltonien d'Helfrich d'une expression pour l'énergie de courbure qui nous permet de considérer les conditions de stabilité de la bicouche plane.

- critères de stabilité de la bicouche plane

On évalue l'énergie de courbure pour un élément de surface de bicouche auquel on impose soit une déformation sphérique, c'est-à-dire $c_1=c_2=c/2$, où c est la courbure moyenne, soit une déformation en "selle de cheval", $c_1=-c_2=c'/2$, avec une courbure moyenne nulle. L'énergie associée à la déformation sphérique d'une surface dA vaut :

$$dF_{sphérique} = \frac{c^2}{2}\left(\kappa_{bic} + \frac{\bar{\kappa}_{bic}}{2}\right) dA = \frac{c^2}{2}\,\tilde{\kappa}_{bic}\, dA \tag{II.8}$$

L'intégration sur une surface sphérique de l'expression précédente donne l'énergie de courbure d'une vésicule:

$$F_{c,vés} = 8\pi\tilde{\kappa}_{bic} \tag{II.9}$$

Nous remarquons qu'elle est indépendante du rayon. Cette expression est obtenue dans l'approximation harmonique et n'est strictement applicable que pour de grands rayons.

L'énergie associée à la déformation "selle de cheval" vaut

$$dF_{\text{selle de cheval}} = -\frac{\bar{\kappa}_{bic}\, c'^{\,2}}{4}\, dA \tag{II.10}$$

L'état plan a évidemment une énergie de courbure nulle. Il est stable si les deux déformations élémentaires choisies ont un coût énergétique positif. On obtient ainsi les conditions de stabilité:

$$\tilde{\kappa}_{bic} = \kappa_{bic} + \frac{\bar{\kappa}_{bic}}{2} > 0$$
$$\bar{\kappa}_{bic} < 0 \tag{II.11}$$

Une instabilité de courbure se produit si une des inégalités est violée. Si $\tilde{\kappa}_{bic}$ devient négatif, la phase évolue vers une phase de vésicules, car l'énergie de formation d'une vésicule devient alors négative. Selon la discussion du théorème de Gauß-Bonnet en section II.2.1, la violation de la deuxième inégalité par $\bar{\kappa}_{bic}$ positif entraînera une évolution vers une phase éponge.

La question de la stabilisation énergétique d'une phase de vésicules est donc liée au signe de $\tilde{\kappa}_{bic}$. Nous allons voir plus loin que l'interaction électrostatique introduite par des tensioactifs ioniques peut modifier $\tilde{\kappa}_{bic}$ et le rendre négatif.

- effet de l'entropie de mélange à grande dilution

La densité d'énergie libre d'une dispersion très diluée de vésicules (approximation gaz parfait) s'écrit [Safran]:

$$\sum_N K_B T\, n_N\, [\ln(n_N V_m) - 1] + n_N F_{c,vés} + \mu\, n_N N \tag{II.12}$$

où V_m est le volume moléculaire du tensioactif, μ le multiplicateur de Lagrange associé à la conservation de tensioactif (au signe près le potentiel chimique), et n_N le nombre de vésicules de nombre d'agrégation N par unité de volume. La conservation de la quantité de tensioactif s'écrit:

$$\sum_N V_m\, n_N\, N = \Phi \tag{II.13}$$

où Φ est la fraction volumique de tensioactif. La minimisation de l'énergie libre par rapport à n_N donne la distribution de taille suivante:

$$n_N = \frac{1}{V_m} \exp\left(-\frac{F_{c,vés} + \mu N}{K_B T}\right) \tag{II.14}$$

On peut montrer que le nombre d'agrégation moyen $\bar{N}$ des vésicules augmente exponentiellement avec $F_{c,vés}$:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N\, n_N}{\sum_{N=0}^{\infty} n_N} \propto \left(\Phi \exp\left(\frac{F_{c,vés}}{K_B T}\right)\right)^{\frac{1}{2}} \tag{II.15}$$

Bien sûr, ce modèle ne s'applique que pour les solutions diluées de vésicules: approximation de gaz parfait pour l'entropie de mélange. Si les vésicules sont grandes le domaine dilué est très limité: la fraction volumique de l'échantillon effectivement occupée par les vésicules comporte la fraction du solvant qui s'y trouve enfermé; elle est donc beaucoup plus grande que la fraction volumique occupée par la membrane seule. Formellement, cela s'exprime par la fraction volumique Φ_{int} de solvant à l'intérieur des vésicules, qui approche 1 quand les vésicules s'empilent d'une façon compacte. Safran et al estiment Φ_{int}: la surface de la vésicule $(\propto r^2)$ est proportionnel au nombre d'agrégation, le volume inclus $(\propto r^3)$ est donc proportionnel à $N^{3/2}$. Ils montrent:

$$\Phi_{int} \propto \sum_N N^{3/2}\, n_N \propto \Phi\, \bar{N} \tag{II.16}$$

On voit que Φ_{int} approche 1 même pour des concentrations en tensioactif Φ modérées si la taille moyenne (et le nombre d'agrégation) des vésicules est grande. La phase des vésicules ne peut donc être stabilisée par l'entropie translationnelle qu'à très faible concentration, ce qui explique les larges gammes (en concentration) occupées par la phase lamellaire dans les diagrammes de phase.

II.2.3 Elasticité de courbure des bicouches mixtes

Dans un système mixte - tensioactif et cotensioactif dans de l'eau - les modules élastiques mesurés sont inférieurs à ceux que l'on mesure pour les systèmes constitués d'un seul tensioactif [Gelbart, Jonströmer, Safinya]. Safran et al ont été les premiers à construire un modèle qui explique cette propriété par un couplage entre l'asymétrie de composition entre les monocouches et la courbure imposée à la bicouche [Safran], et Kozlov et Helfrich ont proposé une théorie thermodynamique [Kozlov].

Dans un formalisme plus général, Porte et Ligoure [Porte 95] étudient l'élasticité de courbure de la bicouche mixte. A partir d'une expression générale de l'énergie libre des monocouches, ils déduisent les modules élastiques à potentiel chimique fixé. Cette

contrainte autorise l'échange de molécules entre les monocouches, et permet une asymétrie de composition éventuellement induite par la courbure imposée.

- modules élastiques d'une bicouche mixte: cadre général

Pour caractériser l'état d'une monocouche mixte, il faut non seulement introduire les courbures principales c_1 et c_2, mais aussi une variable supplémentaire Ψ de composition. Nous noterons $f_m(\psi,c_1,c_2)$ la densité d'énergie libre par unité de surface d'une monocouche mixte, où Ψ est la fraction superficielle d'un des tensioactifs, $1-\Psi$ celle de l'autre. Les caractéristiques mécaniques de la monocouche *à composition Ψ constante* - les modules d'élasticité de courbure - s'écrivent:

$$\tilde{\kappa}_\psi = \left.\frac{\partial^2 f_m}{\partial c^2}\right|_\psi \quad \text{à } c=0$$

$$\tilde{c}_{o,\psi} = -\frac{1}{\tilde{\kappa}_\psi}\left.\frac{\partial f_m}{\partial c}\right|_\psi \quad \text{à } c=0 \qquad \text{(II.17a)}$$

où l'on impose $c_1 = c_2 = c/2$ (déformation sphérique) et:

$$\bar{\kappa}_\psi = -2\left.\frac{\partial^2 f_m}{\partial c'^2}\right|_\psi \quad \text{à } c'=0 \qquad \text{(II.17b)}$$

où $c_1 = -c_2 = c'/2$ (déformation du type "selle de cheval"). Par une transformation de Legendre on peut faire disparaître la contrainte "composition fixée" dans les monocouches:

$$g_m(\mu_e,c_1,c_2) = f_m(\psi,c_1,c_2) - \mu_e\psi \qquad \text{(II.18)}$$

La répartition des tensioactifs entre les monocouches est maintenant gouvernée par le potentiel chimique associé μ_e. Les modules élastiques de la monocouche *à potentiel chimique constant* sont définis d'une façon analogue aux équations (II.17).

$$\tilde{\kappa}_\mu = \left.\frac{\partial^2 \tilde{g}_m}{\partial c^2}\right|_{\mu_e} \quad \text{à } c=0$$

$$\tilde{c}_{o,\mu} = -\frac{1}{\tilde{\kappa}_\mu}\left.\frac{\partial \tilde{g}_m}{\partial c}\right|_{\mu_e} \quad \text{à } c=0$$

$$\bar{\kappa}_\mu = -2\left.\frac{\partial^2 \tilde{g}_m}{\partial c'^2}\right|_{\mu_e} \quad \text{à } c'=0 \qquad \text{(II.19)}$$

Ligoure et Porte étudient aussi l'effet de l'épaisseur finie δ de la bicouche. Les modules élastiques de la bicouche constituée de deux monocouches sont les sommes des modules de la monocouche. On obtient les modules élastiques d'une bicouche *à potentiel chimique fixé* en fonction de $f_m(\psi, c_1, c_2)$:

$$\begin{aligned}
\kappa_\mu^{bic} &= 2\left[\kappa_\psi - \left(\frac{\partial^2 f_m}{\partial c \partial \psi}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 f_m}{\partial \psi^2}\right)^{-1}\right] \\
\bar{\kappa}_\mu^{bic} &= 2\left[\bar{\kappa}_\psi - \delta\, c_{o,\psi}\kappa_\psi\right] \\
\tilde{\kappa}_\mu^{bic} &= 2\left[\tilde{\kappa}_\psi - \left(\frac{\partial^2 f_m}{\partial c \partial \psi}\right)^2 \left(\frac{\partial^2 f_m}{\partial \psi^2}\right)^{-1} - \frac{\delta}{2}\, c_{o,\psi}\kappa_\psi\right] \\
c_o^{bic} &= 0
\end{aligned}$$

(II.20)

Le résultat remarquable ici est que le degré de liberté de composition affecte uniquement le module de courbure moyenne et l'effet de l'épaisseur finie de la membrane se reflète seulement dans la modification du module de courbure gaussienne.

- élasticité de la bicouche mixte: un modèle simple

Il reste à construire une expression raisonnable pour l'énergie libre d'une monocouche mixte composée d'un tensioactif noté (1) et d'un cotensioactif noté (2). Puis nous calculons les modules élastiques de la bicouche mixte avec degré de liberté de composition en appliquant les formules (II.20). Nous notons $\tilde{c}_{01}$ la courbure spontanée du tensioactif et $\tilde{c}_{02}$ la courbure spontanée du cotensioactif.

Nous nous intéressons uniquement aux déformations sphériques et utilisons l'hamiltonien d'Helfrich sous la forme donnée par l'équation (II.2). L'énergie libre de la monocouche dépend donc uniquement de la courbure moyenne $c=c_1+c_2$ et de la composition, caractérisée par Ψ. Elle comprendra trois contributions. L'énergie d'empilement f_c associée à la formation d'une bicouche de courbure moyenne c avec une fraction en surface Ψ du tensioactif et une fraction complémentaire $(1-\Psi)$ du cotensioactif est donnée par :

$$f_c = \left.\frac{dF}{dA}\right|_{Helfrich} = \frac{1}{2}\tilde{\kappa}\left(c - \tilde{c}_{0\psi}\right)^2 \qquad \text{(II.21)}$$

où la courbure spontanée à composition fixée est la moyenne pondérée des courbures spontanée que préférerait individuellement chacun des deux amphiphiles:

$$\tilde{c}_{o\psi} = \psi\, \tilde{c}_{01} + (1-\psi)\, \tilde{c}_{02} \qquad \text{(II.22)}$$

La contribution f_{mix} à l'énergie libre par unité d'aire due à l'entropie de mélange des deux espèces dans la bicouche est donnée par:

$$f_{mix} = \frac{K_B T}{a} \left[\psi \ln(\psi) + (1-\psi) \ln(1-\psi)\right] \tag{II.23}$$

où a est la surface par tête polaire, supposée identique pour les deux types de tensioactif. Finalement, il peut y avoir une interaction spécifique f_{int} entre les deux types de molécules. Dans une approche du type "champ moyen" on l'écrira:

$$f_{int} = \frac{1}{2} A\, \psi\, (1-\psi) \tag{II.24}$$

La constante d'interaction A, homogène à une énergie par unité de surface, est positive si les molécules préfèrent avoir des voisines identiques à elles même, ce qui est le cas pour la plupart des molécules de tensioactifs.

Au total, l'énergie libre de la monocouche par unité de surface vaut:

$$f_m = f_c + f_{mix} + f_{int} \tag{II.25}$$

Nous notons la différence des courbures spontanées:

$$\Delta c_o = \tilde{c}_{01} - \tilde{c}_{02} \tag{II.26}$$

et nous négligeons pour l'instant la correction due à l'épaisseur finie. L'application directe des équations (II.20) donne les modules élastiques de la bicouche, celui de la monocouche - $\tilde{\kappa}_\mu$ - en étant simplement la moitié. Le module de référence est $\tilde{\kappa}_\psi$, donc celui de la monocouche mixte, mais à composition fixée:

$$\tilde{\kappa}_\psi = \tilde{\kappa} \tag{II.27}$$

A potentiel chimique fixe, les échanges de molécules entre les monocouches, donc les interactions entre elles, entrent en jeu et le nouveau module vaut:

$$\tilde{\kappa}_\mu = \tilde{\kappa} \left(1 - \frac{\tilde{\kappa}(\Delta c_o)^2 \psi(1-\psi)}{\frac{K_B T}{a} + \left[\tilde{\kappa}(\Delta c_o)^2 - A\right] \psi(1-\psi)} \right) \tag{II.28}$$

Une discussion approfondie du comportement de $\tilde{\kappa}_\mu$ implique l'analyse de la constante d'interaction A.

Pour A=0, c'est-à-dire en l'absence d'interactions spécifiques (mélange idéal entre tensioactif et cotensioactif dans la couche), $\tilde{\kappa}_\mu$ reste positif mais inférieur à $\tilde{\kappa}$. Pour des bicouches initialement très rigides $(\tilde{\kappa} >> K_B T)$ on obtient pour $\tilde{\kappa}_\mu$:

$$\tilde{\kappa}_\mu = \frac{K_B T}{a \Delta c_o^2 \Psi(1-\Psi)} \tag{II.29}$$

ce qui est de l'ordre de quelques K_BT pour des valeurs typiques ($\Delta c_o \approx 0.1$ Å^{-1}; $a \approx 50$Å^2; $\Psi \approx 0.5$) et indépendant de la valeur initiale exacte du module de rigidité.

Pour A>0, le quotient de l'expression (II.28) peut en principe être beaucoup plus grand que 1: $\tilde{\kappa}_\mu$ devient négatif et la bicouche se courbe spontanément. Physiquement, ce comportement correspond à une asymétrisation spontanée de la composition entre les deux monocouches - liée à l'interaction entre les différents tensioactifs constituant la monocouche - qui est couplée à l'énergie de courbure. Le tensioactif, qui préfère une courbure positive, se concentre sur la face externe de la vésicule tandis que le cotensioactif, qui préfère une courbure opposée, se concentre sur la face interne.

Ce point de vue de Porte et Ligoure sur le couplage entre l'asymétrie de composition et la courbure d'une bicouche correspond aux résultats de Safran et al [Safran], qui furent les premiers à envisager ce couplage et à en proposer une approche théorique cohérente.

II.3. Elasticité de courbure d'une bicouche chargée

Dans les sections précédentes, nous avons vu que les conditions de stabilité de courbure de la bicouche plane peuvent être formulées en termes des modules d'élasticité de courbure. Il s'avère que les effets électrostatiques, introduits par des molécules de tensioactif ionique qui s'incorporent dans la bicouche, contribuent à l'élasticité de courbure des bicouches. Les têtes polaires des tensioactifs ioniques s'ionisent au contact de l'eau de telle façon que les agrégats supramoléculaires portent une densité superficielle de charge électrique en équilibre avec les contre-ions libres en solution.

Dans ces conditions, la morphologie des agrégats ainsi que la stabilité des phases observées ne dépendent pas seulement des contraintes géométriques locales d'empilement des molécules amphiphiles mais également de la distribution spatiale des charges et des contre-ions et de l'énergie électrochimique correspondante. Dans la mesure où, dans ce travail, nous considérons spécifiquement un système chargé, nous rappelons ici quelques notions élémentaires de la théorie des ions en solution. Les éléments de base en sont:

- la distribution spatiale des ions autour des agrégats chargés
- l'énergie libre de la double couche électrique en fonction de la courbure des agrégats

II.3.1 Distribution des ions au voisinage d'un agrégat chargé

Les bases de la théorie de la distribution spatiale des ions et de l'énergie qui y est associée peuvent être trouvées en référence [Verwey]. Une molécule de tensioactif ionique se sépare en solution aqueuse en une molécule chargée et ses contre-ions. La molécule de tensioactif chargée s'incorpore à l'intérieur des agrégats supramoléculaires, comme des vésicules ou des bicouches, et les contre-ions se distribuent autour de ces objets. En présence de sel il y a bien évidemment aussi des co-ions en solution. D'habitude on appelle cette configuration la *double couche électrique*. On se propose d'étudier le problème de la distribution spatiale des ions en solution, entourant les agrégats chargés. Nous appelons z_i la valence des ions en solution qui, dans notre cas, vaut -1 pour les contre-ions de chlorure et +1 pour les co-ions dus au sel ajouté.

- équation de Poisson-Boltzmann

Dans toute la suite, on étudiera la distribution moyenne des ions autour des objets supramoléculaires supposés fixes dans l'espace, ce qui se justifie par la grande différence de masse. Les ions en solution se trouvent **a.**) dans le champ électrique créé par les objets chargés (c'est-à-dire les molécules de tensioactif ionique) et **b**.) dans leur propre champ électrique. L'énergie électrique d'un ion dans ce champ vaut $z_i e\Psi(\vec{r})$, où e est la charge du proton et $\Psi(\vec{r})$ le potentiel électrique. A l'équilibre, le potentiel électrochimique des contre-ions doit être uniforme dans toute la solution. Dans l'approximation "gaz parfait" pour l'entropie de mélange des ions, on obtient:

$$\mu_i(\vec{r}) = \mu_i^o + z_i e\psi(\vec{r}) + K_B T \ln\left(\frac{n_i(\vec{r})}{n_i^o}\right) = \mu_i \qquad \text{(II.30)}$$

où K_B est la constante de Boltzmann, T la température, n_i^o une constante qui peut être choisie égale à la densité numérique moyenne des ions, et μ_i^o caractérise le potentiel chimique standard de l'espèce ionique i. n_i est la densité numérique de l'espèce ionique i. Nous absorbons toutes ces constantes en une seule:

$$N_i^o = n_i^o \exp\left(\frac{\mu_i - \mu_i^o}{K_B T}\right) \qquad \text{(II.31)}$$

On en déduit la distribution des ions en solution:

$$n_i(\vec{r}) = N_i^o \exp\left(-\frac{z_i e\psi(\vec{r})}{K_B T}\right) \qquad \text{(II.32)}$$

qui est donc une distribution de Boltzmann. Comme toutes les énergies sont définies à des constantes additives près, Ψ est définie à une constante additive près et N_i^o à une

constante multiplicative près. La densité ionique reste invariante par ces transformations, ce qui relie les deux constantes.

Les co- et contre-ions sont de plus à l'origine du champ électrique. L'équation de Poisson relie le potentiel électrique à la densité de charge totale ρ:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\varepsilon\,\varepsilon_o}$$
$$\rho(\vec{r}) = \sum_i z_i\, e\, n_i(\vec{r}) \tag{II.33}$$

où Δ désigne l'opérateur différentiel de Laplace, ε_o est la permittivité électrique du vide, et ε la constante diélectrique du milieu. En combinant les deux équations (II.32) et (II.33), on arrive à l'équation de Poisson-Boltzmann:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon\,\varepsilon_o}\sum_i z_i\, n_i(\vec{r}) = -\frac{e}{\varepsilon\,\varepsilon_o}\sum_i z_i\, N_i^o \exp\left(-\frac{z_i e\psi(\vec{r})}{K_B T}\right) \tag{II.34}$$

C'est une équation différentielle non-linéaire du 2e ordre. On connaît des solutions analytiques dans le cas plan et dans le cas de symétrie cylindrique en présence de contre-ions uniquement. Par contre on ne connaît de solution analytique exacte pour la symétrie sphérique qui nous intéressera dans ce travail.

L'équation de Poisson-Boltzmann est une bonne approximation uniquement pour les cas où les ions sont monovalents. Elle ne décrit pas les effets des corrélations ion-ion. Ceci provient de l'approximation "gaz parfait" dans le potentiel électrochimique. Cependant, des comparaisons avec des méthodes "a priori" (dynamique moléculaire, Monte Carlo) ont montré qu'elle est fiable dans les cas auxquels nous nous intéressons, cf. par exemple [Guldbrand, Dubois, Jönsson, Wennerström].

Nous explicitons l'équation de Poisson-Boltzmann dans deux situations fréquemment rencontrées et qui correspondent aux situations expérimentales qui nous intéresseront par la suite. Dans le cas "sans sel", l'équation se réduit pour des ions monovalents (z=-1) à:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = \frac{e}{\varepsilon\,\varepsilon_o}\, N_-^o \exp\left(\frac{e\psi(\vec{r})}{K_B T}\right) \tag{II.35}$$

et dans le cas d'une solution fortement salée (1-1 électrolyte) , l'équation de Poisson-Boltzmann peut s'écrire:

$$\Delta\psi(\vec{r}) = \frac{2e\,N^o}{\varepsilon\,\varepsilon_o}\,\mathrm{sh}\left(\frac{e\psi(\vec{r})}{K_B T}\right) \tag{II.36}$$

où

$$N^o = N^o_+ = N^o_- \tag{II.37}$$

- longueurs caractéristiques: longueurs de Bjerrum, de Debye et de Gouy-Chapman

En analysant les interactions électrostatiques entre membranes chargées, on s'aperçoit que le régime électrostatique peut être caractérisé par les valeurs de quelques longueurs typiques du problème. Mises à part les longueurs géométriques (distance entre lamelles, rayons de courbure etc.), il y a notamment les longueurs de Bjerrum, de Debye et de Gouy-Chapman.

La longueur de Bjerrum est définie comme la distance entre deux charges élémentaires pour laquelle l'énergie potentielle électrique est égale à l'énergie thermique K_BT:

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o K_B T} \tag{II.38}$$

Elle vaut environ 7.2Å dans l'eau à température ambiante. Pour des distances supérieures à l_B, l'énergie électrique devient négligeable devant K_BT.

- longueur de Debye λ_D

Pour les potentiels de surface faibles, l'équation de Poisson-Boltzmann peut être linéarisée en développant l'exponentielle ce qui donne par exemple dans le cas "fortement salé":

$$\Delta\psi(\vec{r}) = \frac{2e^2 N^o}{\varepsilon\varepsilon_o K_B T} \cdot \psi(\vec{r}) \tag{II.39}$$

où N^o est la densité de paires de charges. L'équation (II.39) dite de Debye-Hückel est valable dans l'approximation du même nom:

$$\psi(\vec{r}) \ll \frac{K_B\,T}{e} \tag{II.40}$$

ce qui correspond à des potentiels inférieurs à 25mV à température ambiante. La linéarisation de l'équation de Poisson-Boltzmann permet de trouver des solutions analytiques avec une décroissance exponentielle en fonction de la distance de l'objet chargé. La longueur typique de décroissance est la longueur de Debye λ_D définie par:

$$\frac{1}{\lambda_D^2} = \frac{2e^2 N^o}{\varepsilon\varepsilon_o K_B T} \tag{II.41}$$

C'est une mesure de la portée de l'interaction électrostatique, c'est-à-dire de l'épaisseur de la double couche électrique en présence de sel.

- longueur de Gouy-Chapman Λ

La solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas d'une plaque infinie chargée en présence de ses contre-ions uniquement permet de définir la longueur caractéristique de la décroissance du potentiel et de la densité ionique. Cette décroissance n'est qu'algébrique. On appelle longueur de Gouy-Chapman cette longueur caractéristique, définie par:

$$\Lambda = \frac{2\varepsilon\varepsilon_o K_B T}{e|\sigma|} \tag{II.42}$$

où σ est la densité superficielle de charges.

II.3.2 Energie libre de la double couche électrique

La double couche électrique est constituée d'une couche de charges à la surface de l'objet supramoléculaire et d'un nuage de co- et contre-ions en solution entourant cet objet chargé. Sa thermodynamique peut être décrite dans le cadre de l'ensemble canonique, avec la température T constante et imposée par un réservoir extérieur. Le potentiel thermodynamique associé est l'énergie libre F,

$$F = U - TS \tag{II.43}$$

avec une contribution énergétique U provenant de l'énergie du champ électrique, et une contribution entropique S provenant de l'entropie de mélange des ions.

- expressions de l'énergie électrostatique libre

On peut en principe résoudre l'équation de Poisson pour une distribution de charge ρ donnée, c'est-à-dire trouver le potentiel électrique Ψ. L'énergie électrostatique associée vaut alors:

$$U = \frac{1}{2}\int \psi\, \rho\, dV = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{2}\int |\nabla\psi|^2\, dV \tag{II.44}$$

L'identité est fondée sur l'équation de Poisson, cf. par exemple [Jackson]. Ces expressions sont strictement correctes dans le cas d'ions ponctuels. Dans le cas des ions en solution, la distribution de charge ρ n'est pas a priori connue. Il faut d'abord résoudre

l'équation de Poisson-Boltzmann pour trouver ρ et Ψ en tenant compte des conditions limites, puis on peut déterminer l'énergie électrostatique U.

Dans notre modèle (cinquième chapitre) nous utilisons une combinaison de l'équation (II.44) et d'une expression pour l'entropie de mélange pour construire l'énergie libre F selon l'équation (II.43):

$$F = U - T\,(S - S_{id}) \qquad \text{(II.45)}$$

On peut estimer S par l'entropie d'un gaz parfait inhomogène. S_{id} sert de référence, et peut être choisie comme l'entropie de mélange d'un gaz parfait homogène. Nous utiliserons l'expression suivante [Andelman]:

$$S - S_{id} = -K_B \int \left[n_+(\vec{r}) \ln\left(\frac{n_+(\vec{r})}{\bar{n}_+}\right) + n_-(\vec{r}) \ln\left(\frac{n_-(\vec{r})}{\bar{n}_-}\right) - \left(n_+(\vec{r}) + n_-(\vec{r}) - \bar{n}_+ - \bar{n}_-\right)\right] d^3r \qquad \text{(II.46)}$$

où $\bar{n}_+$ et $\bar{n}_-$ sont les densités de référence. Vous remarquerez qu'il y a d'autres façons de calculer l'énergie libre de la double couche électrique [Goldstein, Verwey, Marcus].

II.3.3 Elasticité de courbure de membranes chargées

Revenons maintenant au problème initial de la contribution électrostatique à l'énergie de courbure. Nous reproduirons d'abord un résultat pour les contributions aux modules élastiques en approximation de Debye-Hückel, puis en Poisson-Boltzmann non linéarisé, tous deux à densité de charge superficielle fixe. Il s'avère que le résultat dépend fortement du régime électrostatique. Dans la deuxième partie, nous appliquerons le formalisme général développé en section II.2.3 pour tenir compte simultanément de l'effet électrostatique et du degré de liberté de composition.

- évaluation de la contribution électrostatique à densité superficielle des charges fixe

La densité de charge superficielle est décrite par un paramètre Ψ_c. A l'intérieur de la bicouche, il y a deux types de tensioactifs: une fraction en surface Ψ_c de molécules chargées et une fraction en surface $(1-\Psi_c)$ de molécules neutres. La densité de charges est $\sigma = \Psi_c \frac{e}{a}$, où a est la surface par tête polaire supposée de nouveau identique pour les deux types de tensioactif. A notre connaissance, Winterhalter et Helfrich [Winterhalter 88] furent les premiers à évaluer la contribution électrostatique dans l'approximation de

Debye-Hückel. Ils calculent l'énergie électrostatique libre dans un développement limité en courbure[1]. Ils obtiennent pour une déformation sphérique:

$$f_{el} = f_{DH}^{sphère} = 2\pi\ K_B T\ l_B \lambda_D \left(\frac{\Psi_c}{a}\right)^2 \left(1 - \lambda_D \frac{c}{2} + \lambda_D^2 \frac{c^2}{4}\right)$$
$$= K_B T \frac{p^2}{2\pi l_B \lambda_D} \left(1 - \lambda_D \frac{c}{2} + \lambda_D^2 \frac{c^2}{4}\right) \tag{II.47}$$

où nous avons fait apparaître la charge réduite p:

$$p = 2\pi\ l_B\ \lambda_D \frac{\psi_c}{a} = \frac{\lambda_D}{\Lambda} \tag{II.48}$$

Ensuite, ils obtiennent les contributions électrostatiques aux modules d'élasticité de courbure d'une monocouche par identification des coefficients:

$$\Delta\kappa_\Psi^{DH} = K_B\ T \left(\frac{3\lambda_D}{8\pi l_B}\right) p^2$$
$$\Delta\bar{\kappa}_\Psi^{DH} = -\ K_B\ T \left(\frac{\lambda_D}{4\pi l_B}\right) p^2$$
$$\Delta\tilde{\kappa}_\Psi^{DH} = K_B\ T \left(\frac{\lambda_D}{4\pi l_B}\right) p^2 \tag{II.49}$$

L'indice Ψ rappelle que les calculs ont été effectués à composition constante. Nous concluons que dans l'approximation de Debye-Hückel, la modification $\Delta\tilde{\kappa}_\Psi^{DH}$ due à la contribution électrostatique à l'énergie de courbure est toujours positive. Il n'y a donc pas d'instabilité de courbure provoquée par les interactions électrostatiques pour les faibles densités de charge superficielles.

Lekkerkerker [Lekkerkerker] et Mitchell et Ninham [Mitchell] ont calculé l'énergie libre électrostatique par monocouche dans le cadre de la théorie de Poisson-Boltzmann non linéarisée. L'expression trouvée par Lekkerkerker est:

$$f_{el} = f_{sphère}^{PB} = \frac{K_B T}{\pi \lambda_D l_B}$$
$$\left[\left\{p \ln(p+q) - q + 1\right\} - 2\lambda_D \frac{c}{2} \ln\left(\frac{q+1}{2}\right) + \lambda_D^2 \frac{c^2}{4} \left\{\frac{(q-1)(q+2)}{(q+1)q} - \mathrm{dilog}\left(\frac{2}{1+q}\right)\right\}\right] \tag{II.50}$$

avec $\mathrm{dilog}(x) = \int_{z=1}^{z=x} \frac{\ln z}{1-z}\, dz$ et $q = \sqrt{1+p^2}$.

[1] Ils tiennent aussi compte de l'épaisseur finie de la membrane et d'une asymétrie de densité de charges fixe entre les monocouches. Pour des raisons de simplicité, nous négligeons ces contributions dans cette discussion.

Lekkerkerker a obtenu le résultat suivant pour les contributions électrostatiques aux modules élastiques de courbure d'une monocouche:

$$\begin{aligned}
\Delta\kappa_{\Psi}^{PB} &= K_B\,T\left(\frac{\lambda_D}{2\pi l_B}\right)\frac{(q-1)(q+2)}{(q+1)q} \\
\Delta\bar{\kappa}_{\Psi}^{PB} &= -\,K_B\,T\left(\frac{\lambda_D}{\pi l_B}\right)\mathrm{dilog}\left(\frac{2}{1+q}\right) \\
\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}^{PB} &= K_B\,T\left(\frac{\lambda_D}{2\pi l_B}\right)\left[\frac{(q-1)(q+2)}{(q+1)q} - \mathrm{dilog}\left(\frac{2}{1+q}\right)\right]
\end{aligned} \tag{II.51}$$

En figure II.1 nous avons tracé $\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}$ en fonction de la charge réduite p dans les deux régimes électrostatiques, c'est-à-dire Debye-Hückel et Poisson-Boltzmann. $\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}^{PB}$ a une évolution non-monotone en fonction de la densité de charge réduite p: pour les petites valeurs de p la contribution de la double couche électrique rigidifie la membrane, et à partir d'une densité de charge critique $\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}^{PB}$ devient négatif. Il apparaît clairement qu'une instabilité de courbure peut être déclenchée uniquement dans le régime de validité de l'équation de Poisson-Boltzmann. La valeur limite de $\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}^{PB}$ vaut:

$$\lim_{p\to\infty}\Delta\tilde{\kappa}_{\Psi}^{PB} = K_B T\,\frac{\lambda_D}{2\pi l_B}\left(1-\frac{\pi^2}{6}\right) < 0 \tag{II.52}$$

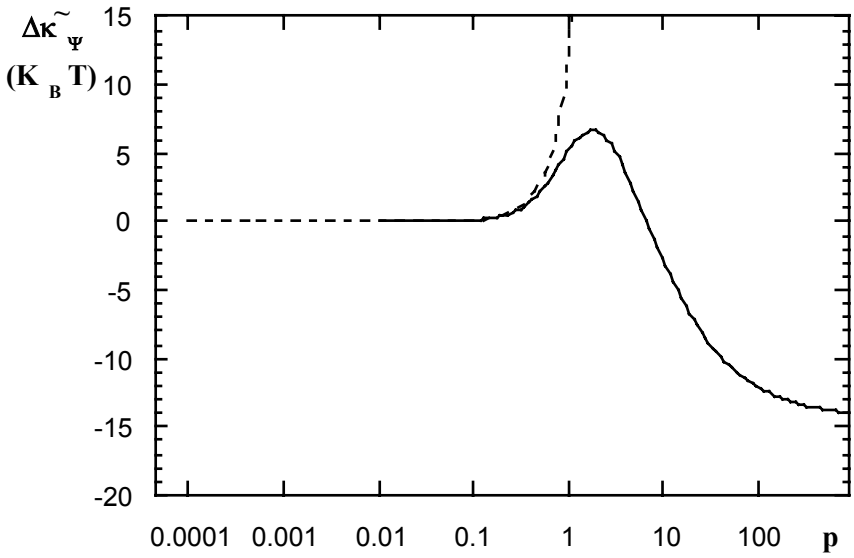


Figure II.1: Modification du module élastique à composition fixée en fonction de la charge réduite p. Le résultat en régime de Debye-Hückel est en pointillés, celui en régime de Poisson-Boltzmann en ligne continue.

A faible concentration d'électrolyte λ_D peut atteindre quelque milliers d'Angström. Une application numérique avec λ_D=1000 Å donne une valeur limite pour $\Delta\tilde{\kappa}_{\psi}^{PB}$ de 15 K_BT, ce qui peut être suffisant pour effectivement rendre la bicouche plane instable[2].

- Elasticité de courbure de membranes chargées avec degré de liberté de composition

Dans un système mixte, la situation physique correspond plutôt au cas où les molécules chargées peuvent s'échanger entre les deux monocouches. La densité de charge superficielle n'est donc plus fixée. Elle est maintenant gouvernée par le potentiel chimique des molécules chargées. Nous avons vu comment on peut déterminer les caractéristiques mécaniques de courbure d'une bicouche mixte à partir de la densité d'énergie libre de la monocouche f_m (section II.2.3). Nous allons maintenant construire une telle énergie libre pour décrire le cas de la déformation sphérique d'une bicouche chargée.

Il y a plusieurs contributions à la densité d'énergie libre: l'énergie d'empilement moléculaire f_c donnée par l'hamiltonien d'Helfrich, un terme entropique f_{mix} et une énergie d'origine électrostatique f_{el}:

$$f_m = f_{el} + f_{mix} + f_c \tag{II.53}$$

Nous postulons f_c en supposant que les molécules chargées ont les mêmes propriétés d'empilement que les molécules neutres:

$$f_c = \frac{dF}{dA}\bigg|_{Helfrich} = \frac{\tilde{\kappa}}{2}\left(c-\tilde{c}_o\right)^2 \tag{II.54}$$

L'entropie de mélange des molécules à l'intérieur de la monocouche par unité de surface peut être estimée par l'entropie d'un gaz parfait bidimensionnel (sur réseau):

$$f_{mix} = \frac{K_BT}{a}\left[\psi_c \ln\left(\psi_c\right) + \left(1-\psi_c\right)\ln\left(1-\psi_c\right)\right] \tag{II.55}$$

où a est la surface par tête polaire.

En ce qui concerne la contribution électrostatique à l'énergie libre de la monocouche, nous utilisons les deux expressions calculées par Winterhalter et Helfrich en régime de Debye-Hückel [Winterhalter 88] et par Lekkerkerker en régime Poisson-Boltzmann [Lekkerkerker].

En régime de Debye-Hückel, la modification résultante $\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}^{DH}$ des modules d'élasticité de courbure à potentiel chimique constant vaut:

---

[2] Nous remarquons que la limite p-> ∞ est un peu illusoire dans la mesure où la valeur maximale de Ψ_c est 1. Cependant, on peut atteindre la valeur limite avec des densités de charges expérimentales.

$$\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}^{DH} = K_B T \frac{\lambda_D}{4\pi l_B}\ p^2 \left[1 + 2\,p\left(1 - \frac{a\,p}{2\pi\lambda_D l_B}\right)\right]^{-1} \tag{II.56}$$

et elle est tracée pour des valeurs typiques (λ_D=1000Å) en figure II.2. Nous conclurons que même en tenant compte de l'effet ramollissant du degré de liberté de composition, la contribution de la double couche électrique rigidifie toujours les modules d'élasticité de courbure dans le régime Debye-Hückel. Cette conclusion reste vraie même si l'on inclut la correction d'épaisseur finie de la bicouche.

Nous nous intéressons maintenant au régime de Poisson-Boltzmann. En utilisant le formalisme exposé en section II.2.3, Porte et Ligoure obtiennent la modification électrostatique $\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}^{PB}$ du module élastique $\tilde{\kappa}$ à potentiel chimique fixé:

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\kappa}_{\mu}^{PB} &= K_B T \frac{\lambda_D}{2\pi l_B}\ H(p) \\ H(p) &= \frac{(q-1)(q+2)}{(q+1)q} - \frac{4p^3}{q(q+1)^2(2p+q)} - \mathrm{dilog}\left(\frac{2}{q+1}\right) \end{aligned} \tag{II.57}$$

L'évolution de $\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}$ en fonction de la charge réduite p est tracée en figure II.2. Il apparaît clairement que le degré de liberté de composition supplémentaire ramollit davantage la bicouche, car $\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}^{PB}$ est toujours majoré par $\Delta\tilde{\kappa}_{\psi}^{PB}$.

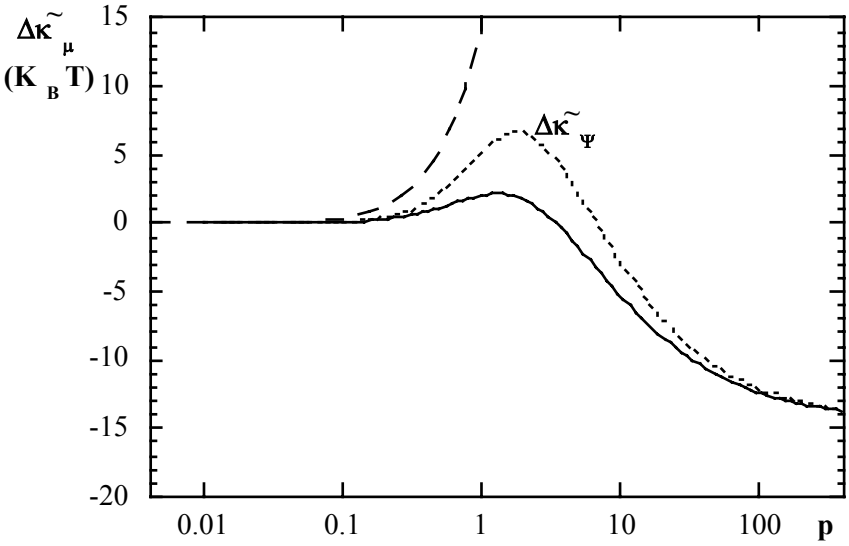


Figure II.2: Modification du module élastique à potentiel chimique fixé en fonction de la charge réduite p. Debye-Hückel en traits, Poisson-Boltzmann en ligne continue. Pour comparaison, le module à composition fixée en pointillés.

Comme dans le cas à composition fixée, la contribution de la double couche électrique peut donc déclencher une instabilité de courbure de la bicouche plane. D'ailleurs, la superposition de $\Delta\tilde{\kappa}_{\psi}$ et de $\Delta\tilde{\kappa}_{\mu}$ montre que cet effet est dominé par l'effet purement électrostatique pour des densité de charges p importantes.

II.4 Remarques sur l'approche classique

Dans les sections II.2 et II.3 nous avons rappelé les approches théoriques "classiques" de l'instabilité de courbure de la bicouche plane. Ces approches fournissent le cadre théorique du calcul de l'élasticité de courbure de bicouches mixtes et électrostatiquement chargées. Cependant, il y a deux limitations graves à ces modèles:

Tout d'abord, ils ne traitent qu'une bicouche isolée. Ceci est particulièrement inadéquat dans le cas électrostatique, car les ions en solutions n'ont accès qu'à un volume restreint par la présence d'autres bicouches ou agrégats chargés. De plus, aucun effet de concentration - comme nous l'observons dans l'expérience, cf. chapitre IV - ne peut être décrit par ce type de théorie.

Le deuxième problème est que les théories d'élasticité de courbure s'arrêtent à l'ordre quadratique en courbure et donc ne peuvent pas se prononcer sur une éventuelle fonction de distribution de taille des vésicules, car l'énergie de courbure d'une sphère est indépendante du rayon.

En chapitre V nous proposerons un modèle qui surmonte ces deux problèmes particuliers.

Références

Andelman D., chapitre 12 dans "Handbook of Physics of Biological Systems", Vol 1, Elsevier Science B.V., 1989

Daicic J., Fogden A., Carlsson I., Wennerström H., Jönsson B., *Phys Rev E 1996*, **54**, 3984-3998

David F., dans "Jerusalem Winter School of Theoretical Physics: Statistical Mechanics of Membranes and Surfaces", vol **5**, ed. Nelson D., Piran T., Weinberg S., World Scientific, 1989

Dubois M., Zemb Th., Belloni L., Delville A., Levitz P., Setton R., *J Chem Phys 1992*, **96** (3), 2278-2286

Fogden A., Ninham B.W., *Langmuir 1991*, **7**, 590

Fogden A., Mitchell D.J., Ninham B.W., *Langmuir 1990*, **6**, 159-162

Fogden A., Daicic J., Kidane A., *J Phys II 1997*, **7**, 229-249

Gelbart W., Ben-Shaul A., Roux D., Eds, ,"Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers", Springer Verlag, New York , 1994

Goldstein R., Pesci A., Romero-Rochin V., *Phys Rev A 1990*, **41** (10), 5504-5514

Guldbrand L., Jönsson B., Wennerström H., Linse P., *J Chem Phys 1984*, **80** (5), 2221-2228

Harden J.L., Marques C., Joanny J.F., *Langmuir 1992*, **8**, 1170-1175

Helfrich W., *Z Naturforsch 1973*, **28 c**, 693

Higgs P.G., Joanny J.F., *J Phys France 1990*, **51**, 2307-2330

Jackson J.D., "Classical Electrodynamics", 2nd ed., John Wiley & Sons, 1975

Jönsson B., Wennerström H., Halle B., *J Phys Chem 1980*, **84**, 2179

Jonströmer M., Strey R., *J Phys Chem 1992*, **96**, 5593-6000

Kozlov M., Helfrich W., *Langmuir 1992*, **8** (11), 2792-2797

Lekkerkerker H.N.W., *Physica A 1989*, **159**, 319-328

Marcus R.A., *J Chem Phys 1955*, **23** (6), 1057-1068

Mitchell D.J., Ninham B.W., *Langmuir 1989*, **5**, 1121-1123

Pincus P., Joanny J.F., Andelman D., *Europhys Lett 1990*, **11** (8), 763-768

Porte G., Appell J., Bassereau P., Marignan J., *J Phys (Paris) 1989*, **50**, 1335

Porte G., Ligoure C., *J Chem Phys 1995*, **102** (10), 4290-4298

Radlinska E.Z., Zemb T.N., Dalbiez J.P., Ninham B.W., *Langmuir 1993*, **9**, 2844-2850

Safinya C.R., Sirota E.B., Roux D., Smith G.S., *Phys Rev Lett 1989*, **62** (10), 1134-1137

Safran S.A., Pincus P.A., Andelmann D., MacIntosh F.C., *Phys Rev A 1991*, **43** (2), 1071-1077

Schomäcker R., Strey R., *J Phys Chem 1994*, **98** (14), 3908-3912

Verwey E.J.M.,Overbek J.Th.G., "Theory of Stability of Lyophobic Colloids", Elsevier, 1948

Winterhalter M., Helfrich W., *J Phys Chem 1988*, **92**, 6865-6867

Winterhalter M., Helfrich W., *J Phys Chem 1992*, **96**, 327-330

Wennerström H., Jönsson B., *J Phys (Paris) 1988*, **49**, 1033

CHAPITRE TROISIEME

Diffusion de rayonnement aux petits angles

La diffusion de rayonnement - lumière, rayons X et neutrons - est un outil important pour l'étude des structures en matière molle [Glatter, Cabane 87, Espinat]. Lors de ce travail, nous avons essentiellement utilisé la diffusion des neutrons aux petits angles, et en complément la diffusion de la lumière. Le choix de ces deux techniques correspond aux échelles typiques que nous souhaitons observer: de quelques Angström à un micron.

III.1 Généralités sur la technique

Dans une expérience de diffusion de rayonnement, on envoie une onde plane sur un échantillon, et on mesure la distribution angulaire du rayonnement diffusé par l'échantillon à l'aide d'un détecteur. Le système auquel nous nous intéressons étant isotrope, l'intensité diffusée ne dépend que de l'angle θ entre $\vec{k}_o$ et $\vec{k}$, les vecteurs d'onde incidents et diffusés (voir figure III.1).

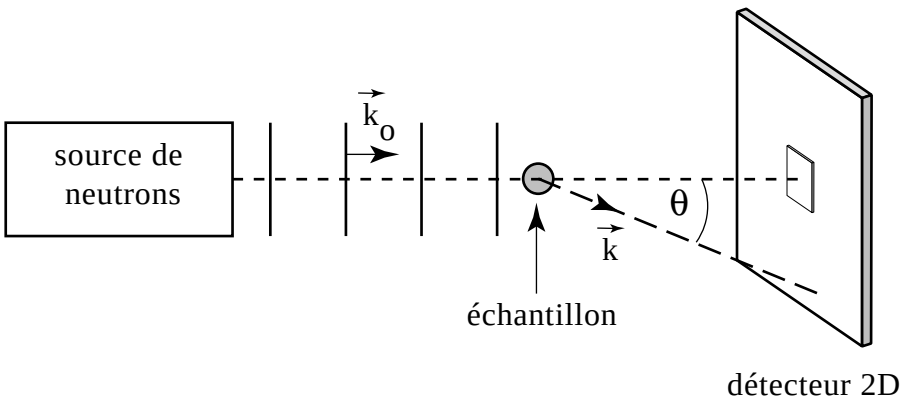


Figure III.1: Schéma d'une expérience standard de diffusion de rayonnement

III.1.1 Diffusion par une particule isolée

Nous traitons le problème de diffusion par une seule particule dans l'approximation statique. Lorsqu'une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}_o$

$$A_{plane} = A_o\, e^{i\vec{k}_o\vec{r}} \tag{III.1}$$

rencontre un centre diffuseur à l'intérieur de la particule, une partie de celle-ci est diffusée sous forme d'une onde sphérique:

$$A_{diff} = \frac{A_o\, b}{r}\, e^{ik_o r} \tag{III.2}$$

où b est la longueur de diffusion qui caractérise le pouvoir diffusant du centre diffuseur rencontré. Si le centre diffuseur ne se trouve pas à l'origine mais à une position $\vec{r}_{diff}$, l'onde diffusée dans la direction $\vec{k}$ est déphasée par rapport à celle diffusée par un centre diffuseur situé à l'origine. C'est interférence due au déphasage qui nous permet d'accéder à la répartition spatiale des centres diffuseurs. Le déphasage est égal à $\vec{q}\cdot\vec{r}_{diff}$, où $\vec{q}$ est le vecteur d'onde de diffusion

$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_o \tag{III.3}$$

relié à l'angle de diffusion θ par (en utilisant $|\vec{k}| = |\vec{k}_o|$):

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \tag{III.4}$$

où λ est la longueur d'onde du rayonnement. Pour des centres diffuseurs situés à une distance $\vec{r}_i$ du centre de masse $\vec{R}_j$ on obtient l'amplitude diffusée totale:

$$A^j_{diff}(\vec{q}) = \frac{A_o b}{r}\, e^{ik_o r} \sum_i e^{i\vec{q}(\vec{R}_j+\vec{r}_i)} \tag{III.5}$$

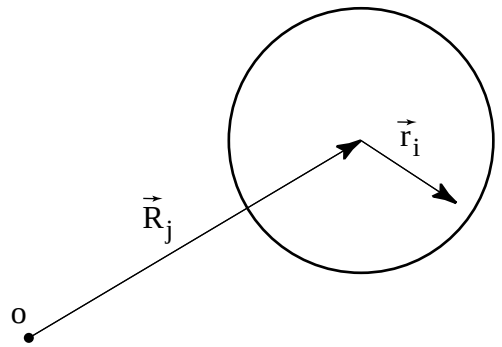


Figure III.2: Illustration de la séparation en centre de masse et variable relative dans l'équation (III.5)

Le détecteur mesure l'intensité diffusée, qui est la moyenne du carré de l'amplitude:

$$I^j(\vec{q}) = \left\langle A^j_{diff}(\vec{q}) \cdot A^{j*}_{diff}(\vec{q}) \right\rangle \tag{III.6}$$

où l'étoile dénote le complexe conjugué. On perd donc l'information sur la phase du rayonnement.

Nous définissons le facteur de forme de l'objet j et passons tout de suite à la description continue:

$$P(\vec{q}) = \frac{r^2}{I_o} \left\langle \left| A^i_{diff}(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle = \left\langle \left| \int e^{i\vec{q}\vec{r}} \, \Delta\rho(\vec{r}) \, d^3r \right|^2 \right\rangle \tag{III.7}$$

Nous avons normalisé par le facteur géométrique évident de conservation du flux et par l'intensité incidente $I_o = A^*_o A_o$ pour obtenir un facteur de forme indépendant des conditions expérimentales. Pour la deuxième expression nous sommes passés à la description continue de la distribution de centres diffuseurs. b_i est la longueur de diffusion d'un centre diffuseur de type i, n_i la densité numérique de ces centres diffuseurs dans un sous-volume chimiquement homogène, et on définit le contraste par

$$\Delta\rho(\vec{r}) = \sum_i b_i n_i(\vec{r}) \tag{III.8}$$

où la somme porte sur tous les types de centre diffuseur. $P(\vec{q})$ est le résultat des interférences entre ondes diffusées par des centres diffuseurs à l'intérieur de la même particule, et il apparaît alors comme la transformée de Fourier du contraste dans l'équation (III.7).

III.1.2 Diffusion par un ensemble de particules

Pour plusieurs particules P_j aux positions $\vec{R}_j$, nous obtenons l'amplitude totale en sommant les amplitudes des ondes diffusées par une seule particule, données par l'équation (III.5). L'intensité est la moyenne du carré de l'amplitude totale. Pour un ensemble de N agrégats supramoléculaires identiques et à symétrie sphérique dans un volume V, on peut factoriser l'intensité diffusée:

$$I(\vec{q}) = \frac{N}{V} \cdot P(\vec{q}) \cdot S(\vec{q}) \tag{III.9}$$

où nous avons introduit le facteur de structure $S(\vec{q})$ des positions $\vec{R}_j$:

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{\substack{i,j=1,\\ i \neq j}}^{N} e^{i\vec{q}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \right\rangle \tag{III.10}$$

Dans une description continue d'un ensemble d'agrégats isotropes, S(q) peut être écrit sous la forme d'une transformée de Fourier:

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int [g(r) - 1] \exp(iqr)\, dr \tag{III.11}$$

où g(r) est la fonction de corrélation de paires, cf. [Hansen 1976, Klein].
S(q) correspond aux interférences causées par les corrélations des positions des particules. Dans le cas de particules sans interaction, les positions ne sont pas corrélées. Dans l'équation (III.11) g(r) vaut 1 et le facteur de structure est donc égal à 1 pour tous les vecteurs d'onde q. On en déduit, pour des particules sans interaction:

$$I(q) = \frac{N}{V} \cdot P(q) \tag{III.12}$$

Il est souvent plus commode de travailler avec la fraction volumique Φ:

$$\Phi = \frac{N}{V} V_{objet} \tag{III.13}$$

où V_{objet} est le volume sec d'un agrégat (sans eau d'hydratation).

III.2 Analyse des données de la diffusion de rayonnement

Dans cette section, nous présentons brièvement les formules dont nous aurons besoin pour l'analyse des données de la diffusion de rayonnement (chapitre IV).

III.2.1 Diffusion par des agrégats de géométrie simple

Le facteur de forme joue un rôle important, car il contient l'essentiel de l'information sur la géométrie des agrégats supramoléculaires. On peut calculer les facteurs de forme pour des géométries simples. On décrit la particule comme un objet homogène et sans fluctuations. En absence d'interactions entre objets ou à haute dilution, S(q) vaut 1 et l'intensité diffusée donne - à une constante multiplicative près - le facteur de forme.

- sphères homogènes de rayon R_S:

L'intensité diffusée par un ensemble de sphères de rayon R_S s'écrit:

$$I(q) = \Phi\, V_s\, \Delta\rho^2\, S(q) \left(3 \frac{\sin(qR_s) - qR_s \cos(qR_s)}{(qR_s)^3}\right)^2 \tag{III.14}$$

où Φ est la fraction volumique, $\Delta\rho$ le contraste et V_S le volume d'une sphère. Dans la limite de Guinier, c'est-à-dire pour les petits vecteurs d'onde $q \ll R_s^{-1}$, on peut développer l'expression entre parenthèses:

$$I(q) = \Phi\, \Delta\rho^2\, V_s \exp\left(-\frac{R_G^2\, q^2}{3}\right) \tag{III.15}$$

où R_G est le rayon de giration des sphères, relié au rayon de la sphère par

$$R_G^2 = \frac{3}{5} R_S^2 \tag{III.16}$$

La pente de ln{I(q)} en fonction de q^2 pour les petits q permet donc d'accéder au rayon des sphères.

- membranes planes :

En absence d'interactions entre membranes l'intensité diffusée par une membrane homogène plane d'épaisseur δ en unités absolues peut être écrite sous la forme suivante:

$$I(q) = 4\pi\, \Phi\, V_A\, \frac{\Delta\rho^2_{moyen}}{q^2} \frac{1-\cos(q\delta)}{(q\delta)^2} \tag{III.17}$$

où V_A est le volume par unité d'aire de membrane. Pour une membrane homogène, V_A est égal à l'épaisseur δ. Un développement pour les petits vecteurs d'onde q donne:

$$I(q) = 2\pi\, \Phi\, V_A\, \frac{\Delta\rho^2_{moyen}}{q^2} \exp\left[-\frac{(q\delta)^2}{12}\right] \tag{III.18}$$

On peut utiliser un modèle plus réaliste du contraste à travers la bicouche. Les têtes hydrophiles étant hydratées, le contraste est maximal à l'intérieur du cœur hydrophobe et diminue doucement à travers la couche des têtes hydrophiles. Nous modélisons ce profil de densité de longueur de diffusion par une gaussienne [Strey]:

$$\Delta\rho = \Delta\rho_{max} \exp\left(-\frac{z^2}{2\Delta^2}\right) \tag{III.19}$$

où z est la coordonnée normale à la bicouche.
On en déduit l'intensité diffusée:

$$I(q) = 2\pi\, \Phi\, V_A^{gauss}\, \frac{\Delta\rho^2_{max}}{q^2} \exp(-q^2\Delta^2) \tag{III.20}$$

Pour le profil gaussien, nous avons utilisé $V_A^{gauss} = (2\pi)^{1/2}\, \Delta$, ce qui correspond à la conservation du contraste à travers la bicouche [Gradzielski].

- cylindres homogènes rigides de rayon R_c:

Le calcul complet du facteur de forme d'une particule cylindrique inclinée d'un angle quelconque par rapport à $\vec{q}$ est relativement lourd, cf. par exemple [appendice C, Espinat]. Si la distribution des directions des bâtonnets est isotrope et si la longueur L est beaucoup plus grande que le rayon, $L \gg R_c$, on peut montrer que l'intensité diffusée s'écrit:

$$I(q) = 4\,\pi\,\Phi\,V_L\,\frac{\Delta\rho^2}{q}\left(\frac{J_1(qR_c)}{qR_c}\right)^2 \tag{III.21}$$

où J_1 est la fonction de Bessel du premier ordre et V_L le volume par unité de longueur, donc $V_L = \pi R_c^2$ pour un cylindre homogène. On peut développer l'expression précédente dans la limite des petits vecteurs d'onde q. Si le facteur de structure n'intervient pas, on trouve:

$$I(q) = \pi\,\Phi\,V_L\,\frac{\Delta\rho^2}{q}\exp\left(-\frac{R_c^2\,q^2}{4}\right) \tag{III.22}$$

- coque sphérique homogène de rayon moyen R:

La densité de longueur de diffusion dans la coque vaut ρ_1 entre $R_i = R-\delta/2$ et $R_e = R+\delta/2$, et ρ_2 partout ailleurs. Nous posons $\Delta\rho=\rho_1-\rho_2$ et obtenons pour le facteur de forme et pour l'intensité diffusée:

$$P^{ves}_{crénau}(q) = \frac{16\pi^2\Delta\rho^2_{moyen}}{q^6}\left[\sin(qR_i) - qR_i\cos(qR_i) - \sin(qR_e) + qR_e\cos(qR_e)\right]^2$$

$$I(q) = \frac{N}{V}\,S(q)\,P^{vés}_{crénau}(q) \tag{III.23}$$

De la même manière que pour les bicouches planes, nous donnons le facteur de forme d'une coque de rayon moyen R formée d'une bicouche à profil gaussien. Nous supposons que le contraste à travers la coque est décrit par une gaussienne (équation (III.19), dans ce cas z désigne le rayon r-R). On peut trouver une expression analytique pour P(q) et pour l'intensité diffusée [Gradzielski]:

$$P^{vés}_{gauss}(q) = 32\pi^3\,\Delta\rho^2_{max}\exp\left(-q^2\Delta^2\right)\left[\cos(qR)\,\Delta^3 + R\frac{\Delta}{q}\sin(qR)\right]^2$$

$$I(q) = \frac{N}{V}\,S(q)\,P^{vés}_{gauss}(q) \tag{III.24}$$

Cette formule est valable pour des vésicules ayant un rayon suffisamment grand par rapport à l'épaisseur de la bicouche.

III.2.2 Facteur de structure d'un gaz de sphères en interaction électrostatique répulsive

Nous nous intéressons aux effets électrostatiques dans les systèmes amphiphiles pour lesquels l'étude du facteur de structure est une source d'information importante. Les corrélations de position des centres de masse des objets supramoléculaires induites par les fortes interactions électrostatiques se manifestent par un pic de corrélation très

prononcé. Son analyse quantitative via une modélisation du facteur de structure permet des conclusions sur les distances moyennes entre objets, la charge électrique par objet, leur taille et leur nombre d'agrégation.

- facteur de structure de Hayter et Penfold

Pour un potentiel d'interaction entre particules donné, on peut en principe calculer S(q). Le potentiel d'interaction électrostatique utilisé par Hayter et Penfold [Hayter] pour deux sphères identiques (de rayon R) à une distance r de centre à centre est un potentiel écranté du type Yukawa :

$$v(r) = 4\pi\varepsilon\varepsilon_o R^2 \psi_o^2 \frac{e^{-(r-2R)/\lambda_D}}{r} \quad (r > 2R) \tag{III.25}$$

en combinaison avec un potentiel de cœur dur pour r<2R. λ_D est la longueur de Debye et Ψ_o le potentiel électrique à la surface des sphères dures estimé par [Verwey]:

$$\psi_o = \frac{Q\,e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o R\left(1+\frac{R}{\lambda_D}\right)} \tag{III.26}$$

Q est le nombre de charges électriques élémentaires par sphère et e la charge d'un proton. Ce potentiel est bien adapté à l'étude des interactions entre particules colloïdales chargées, cf. par exemple [Cabane 85] . Il repose sur la description de Debye-Hückel de la distribution des contre-ions (cf. section II.3.1).

Pour trouver la fonction de corrélation de paires et donc le facteur de structure (équation (III.11)), Hayter et Penfold utilisent une solution de l'équation d'Ornstein-Zernike, cf. [Hansen 76, Klein] qui repose sur la relation de fermeture de la "mean spherical approximation", MSA. En pratique, le facteur de structure de Hayter et Penfold d'un gaz de sphères dures en interaction électrostatique fait intervenir quatre paramètres:

- le rayon des sphères dures R
- la longueur de Debye λ_D
- le nombre de charges électriques par sphère Q
- la fraction volumique occupée par les sphères η (que nous distinguons de la fraction volumique totale de tensioactif Φ)

La fraction volumique de sphères dures η et le rayon R sont liés par la densité numérique de sphères dures $\frac{N}{V}$:

$$\eta = \frac{4\pi}{3} R^3 \frac{N}{V} \tag{III.27}$$

Dans le cas du gaz de vésicules, nous avons fait attention à ne pas confondre la fraction volumique de tensioactif Φ et la fraction volumique des sphères dures η. η entre dans le calcul comme une densité de sphères (pleines), et il faut tenir compte du fait que les vésicules contiennent une forte proportion d'eau . L'expression résultante pour S(q) étant lourde et peu intuitive, nous renvoyons le lecteur intéressé aux articles originaux.

- renormalisation de Hansen et Hayter

Dans le cas de trop faibles fractions volumiques, la méthode suivie par Hayter et Penfold conduit à des valeurs négatives de la fonction de corrélation de paires à très petites distances, ce qui est non-physique:

$$g\left(r \rightarrow 2R^{+}\right) < 0 \qquad \text{(III.28)}$$

Hansen et Hayter [Hansen 82] ont remarqué que l'interaction de sphère dure n'entre pas en jeu si la charge est assez forte pour rendre le contact direct entre sphères très improbable. L'idée est de gonfler artificiellement le rayon R des sphères dures à R'=sR en gardant le couplage électrostatique Γ_k constant:

$$\Gamma_k = \frac{2\, v(r=\xi)}{K_B T}$$
$$\xi = 2\sqrt[3]{\frac{3}{4\pi n}}$$

(III.29)

où ξ correspond à la distance moyenne entre sphères. Ce gonflement du rayon de sphère dure R' = sR revient à une augmentation de la fraction volumique des sphères dures η à $\eta'=s^3\eta$ jusqu'à ce que l'on entre dans le domaine de validité du calcul de Hayter et Penfold, signalé par le zéro de la nouvelle fonction de corrélation de paires au contact:

$$g_{\textcircled{s}}'(r \rightarrow 2R'^{+}) = 0 \qquad \text{(III.30)}$$

Hansen et Hayter donnent l'expression analytique de g(r) dont on a besoin pour satisfaire l'équation (III.30). Le calcul de Hayter et Penfold se fait en unités réduites, avec le rayon d'une sphère dure comme unité de longueur. Il suffit de remettre à l'échelle le facteur de structure S' (calculé après gonflement) pour obtenir S.

- quelques remarques sur l'utilisation du potentiel de Yukawa

Le potentiel d'interaction de Yukawa, équation (III.25) et surtout l'expression du potentiel de surface Ψ_o s'appliquent uniquement dans l'approximation de Debye-Hückel, qui n'est pas vérifiée dans le cas du système expérimental que nous étudierons.

Le facteur de structure mesuré peut néanmoins être décrit par le facteur de structure de Hayter et Penfold, à condition d'utiliser le nombre de charges par sphère Q comme paramètre d'ajustement.

Svensson et Jonsson ont comparé des facteurs de structure calculés en utilisant la MSA à des simulations Monte-Carlo, avec des résultats presque identiques [Svensson]. De plus, Belloni a montré qu'à condition qu'il y ait un degré de dissymétrie en charge suffisant entre les agrégats supramoléculaires chargés et les ions en solution, le potentiel écranté est de la bonne forme, c'est-à-dire un potentiel de Yukawa [Belloni]. Linse a comparé différents relations de fermeture. Il a vérifié que la MSA produit des résultats satisfaisant pour un électrolyte très asymétrique. Il confirme que la forme du potentiel de Yukawa est une bonne approximation et que la charge des agrégats supramoléculaires doit être un paramètre ajustable [Linse].

III.2.3 Effet de la polydispersité

Les agrégats supramoléculaires d'un certain type (micelles, vésicules) ne sont jamais exactement de taille et de forme identiques. Dans la limite d'un système très monodisperse, comme c'est le cas pour notre système expérimental, nous utilisons le formalisme monodisperse avec un facteur de forme moyenné $\bar{P}(q,R)$ par une convolution avec une gaussienne [McConnell]:

$$\bar{P}(q,R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta_R} \int_0^\infty P(q,r) \exp\left(-\frac{(r-R)^2}{2\Delta_R^2}\right) dr \qquad \text{(III.31)}$$

Nous avons explicité la dépendance (évidente) du facteur de forme en taille (rayon r) des objets en écrivant P(q,r). Dans le cas des vésicules à profil de bicouche gaussien, l'intégrale en équation (III.31) peut être évaluée analytiquement [Gradzielski].

Pour l'interprétation des spectres, nous remplacerons le facteur de forme par le facteur de forme moyenné, et la polydispersité relative $\frac{2\Delta_R}{R}$ devient un paramètre ajustable: plus il est grand, plus la courbe I(q) est lisse. Nous remarquons que cette polydispersité est une polydispersité en taille uniquement, et que cette approche néglige toutes les fluctuations de forme possibles. Par conséquent, $\frac{2\Delta_R}{R}$ donne plutôt l'ordre de grandeur de la polydispersité que la valeur numérique exacte.

Une analyse approfondie [Klein] montre que l'interprétation de l'intensité diffusée par un système polydisperse ne peut plus se faire en termes d'une séparation simple en facteur de structure et facteur de forme. Si l'on définit un facteur de forme moyen, on s'aperçoit que le facteur de structure mesuré, c'est-à-dire l'intensité divisée par ce facteur de forme moyen, n'est plus une grandeur purement statistique. Il contient aussi des informations sur la forme des objets à travers les facteurs de forme, multipliés par les facteurs de structure partiels. De plus, ces facteurs de structure partiels peuvent être très différents, car les grands objets sont généralement plus chargés, et sont donc préférentiellement entourés par des objets plus petits.

III.2.4 Résolution expérimentale

L'intensité diffusée présentée dans les sections précédentes est calculée en postulant un rayonnement à une seule longueur d'onde λ. Dans l'expérience de diffusion des neutrons, un sélecteur mécanique détermine λ avec une précision donnée. La distribution de longueur d'onde peut être décrite par une gaussienne de valeur moyenne λ_m et de largeur $2\Delta_\lambda$.

Par conséquent, il y a une superposition des contributions de différentes longueurs d'onde, ce qui lisse le spectre. Nous tenons compte de cet effet en convoluant l'intensité théorique pour une certaine longueur d'onde avec la distribution des longueurs d'onde. Nous obtenons ainsi l'intensité mesuré I^m:

$$I^m(q(\lambda_m)) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\Delta_\lambda} \int_0^\infty I(q(\lambda)) \exp\left(-\frac{(\lambda-\lambda_m)^2}{2\Delta_\lambda^2}\right) d\lambda \qquad \text{(III.32)}$$

Dans cette expression, nous avons explicité la dépendance du vecteur d'onde q en la longueur d'onde λ, donnée par l'équation (III.4). En pratique, nous utiliserons une largeur relative totale de $\frac{2\Delta_\lambda}{\lambda_m} = 10\%$.

La résolution expérimentale est limitée par d'autres caractéristiques de l'appareil: les éléments du détecteur qui ont une taille finie et la géométrie de la collimation. Ces effets sont négligeables devant l'influence de la distribution de longueurs d'onde, au moins pour la zone des moyens et grands q, qui est la source principale d'information.

Références

Belloni L., *J Chem Phys 1986*, **85** (1), 519-526

Cabane B., dans "Surfactant Solutions - New Methods of Investigation", ed. Zana R., Marcel Dekker Inc., 1987

Cabane B., Duplessix R., Zemb Th., *J Phys 1985*, **46**, 2161-78

Espinat D., "Application des techniques de diffusion de la lumière, des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux", Editions Technip, 1991

Glatter O., Kratky O., "Small Angle X-ray Scattering", Academic Press, 1982

Gradzielski M., Langevin D., Magid L., Strey R., *J Phys Chem 1995,* **99** (35), 13232-13238

Hansen J.P., McDonald I.R., "Theory of Simple Liquids", Academic Press, 1976

Hansen J.P., Hayter J.B., *Mol Phys 1982*, **46** (3), 651-656

Hayter J.B., Penfold J., *Mol Phys 1981*, **42** (1), 109-118

Klein R., D'Aguanno B., in "Static Light Scattering: principles and developments", ed. W.Brown, Oxford Press, 1996

Linse P., *J Chem Phys 1991*, **94** (5), 3817-3828

McConnell G.A., Lin M. Y.,Gast A.P., *Macromolecules 1995*, **28** (20), 6754-6764

Strey R., Winkler J., Magid L., *J Phys Chem 1991*, **95**, 7502-7507

Svensson B., Jonsson B., *Mol Phys 1983*, **50**, 489

CHAPITRE QUATRIEME

Comportement de phase et caractérisation des agrégats

L'objectif de ce chapitre est l'étude comparative entre un système amphiphile neutre et le système chargé associé, obtenu en ajoutant une faible quantité de tensioactif ionique.

D'un point de vue macroscopique nous nous intéressons à l'évolution des diagrammes de phase en fonction du taux de charge. Puis en utilisant la diffusion des neutrons aux petits angles, nous caractérisons la forme des agrégats supramoléculaires. Nous mettons ainsi en évidence l'instabilité de courbure des bicouches lorsque l'on les charge électrostatiquement, et nous démontrons la formation spontanée de vésicules beaucoup plus petites que les vésicules rapportées habituellement dans la littérature [Brasher, Hervé, Kaler 89 et 92, Radlinska 90 et 93, Ristori, Schomäcker, Würtz].

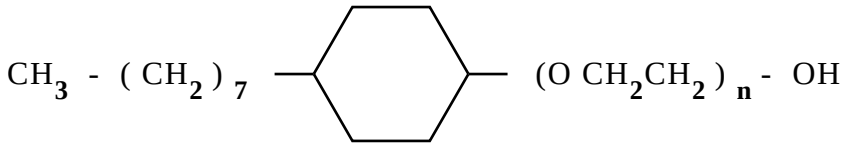
Les expériences que nous présenterons ont été inspirées par les travaux du groupe de Bayreuth sur les mélanges d'amphiphiles ioniques et neutres [Hoffmann 94a et 94b, Thunig].

IV.1 Présentation du système expérimental

Le système étudié comporte un tensioactif non-ionique, un cotensioacif non-ionique, un tensioactif ionique et éventuellement du sel (NaCl).

- tensioactif non-ionique

Nous avons choisi un tensioactif classique, le **triton X-100** (TX 100). Ce tensioactif est fourni par LABOSI. Sa masse molaire est de 646.87 g/mole et sa formule chimique est



où n désigne la longueur de la chaîne de polyoxyéthylène et vaut 9.5 en moyenne. Nous nous intéressons à l'évolution générale des phases, pour laquelle la polydispersité en n ne joue pas un rôle important. Tous les échantillons ont été faits à partir du même batch de triton X-100.

Le triton X-100 étant un tensioactif commercial, il contient des impuretés ioniques résiduelles dont on contrôle très mal la quantité et l'influence sur le diagramme de phase[1]. Dans la mesure où nous nous intéressons aux effets électrostatiques, nous avons préparé tous les échantillons de la manière suivante: nous avons d'abord désionisé les solutions de triton X-100 dans de l'eau à l'aide d'une résine changeuse d'ions. Ensuite nous avons ajouté les autres composants[2].

En ce qui concerne l'adsorption possible du triton X-100 sur la résine, nous avons vérifié qu'elle est faible et qu'elle n'induit pas d'erreur appréciable sur le diagramme de phase.

- cotensioactif non-ionique

Le cotensioactif est un alcool à longueur de chaîne moyenne, le **n-octanol**, fourni par Carlo Erba "Analyticals". Sa masse molaire est de 130.23 g/mole.

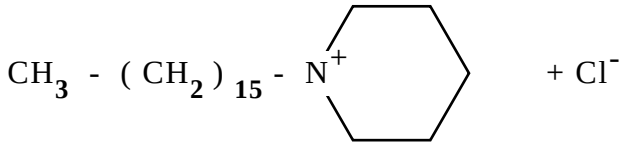
- tensioactif ionique

L'addition d'une faible quantité d'un tensioactif ionique au système neutre crée le système chargé. Nous avons utilisé du chlorure de cétylpyridinium (**CPCl**), fourni par Fluka (purum grades) et purifié par plusieurs recristallisations à partir des mélanges éthanol-acétone. La masse molaire est de 339.50 g/mole. Nous rappelons sa formule chimique:

---

[1] Une solution à 5% de triton X-100 dans de l'eau a une conductivité d'environ 80 µS/cm (à température ambiante), ce qui correspond à de l'eau salée à 5.10^{-4} M.

[2] Le meilleur résultat a été obtenu avec un mélange de résines cationiques et anioniques, pour une quantité de résines d'environ 5% du poids de la solution et en agitant pendant une heure. Pour enlever la résine, nous avons filtré avec un filtre millipore stérile.



- solvant

Le solvant est de l'eau doublement distillée et ensuite désionisée à l'aide d'une résine changeuse d'ions standard. La conductivité de l'eau atteint l'ordre de 0.1 µS/cm.

IV.2 Présentation du diagramme de phase du système étudié

IV.2.1 Variables de composition

Nous travaillons à température et à pression constantes. D'après la règle de phase de Gibbs, il nous restent quatre variables indépendantes: les concentrations du tensioactif non-ionique, du cotensioactif, du tensioactif ionique, et la salinité. Alternativement, on peut travailler avec comme variables la fraction massique totale Φ de tensioactif en solution, le rapport massique Ω entre les deux tensioactifs non-ioniques, la quantité relative Γ de tensioactif ionique et la salinité:

$$\Phi = \frac{m_{TX100} + m_{oct} + m_{CPCl}}{m_{TX100} + m_{oct} + m_{CPCl} + m_{eau}}$$

$$\Omega = \frac{m_{oct}}{m_{TX100}}$$

$$\Gamma = \frac{m_{CPCl}}{m_{TX100} + m_{oct} + m_{CPCl}} \qquad \text{(IV.1)}$$

Les densités étant proches de celle de l'eau, nous assimilons Φ à la fraction volumique totale de tensioactif. Nous appelons Ω le taux de cotensioactif, et Γ le taux de charge. Nous exprimons la salinité en moles/litre (M).

IV.2.2 Système neutre: diagramme de phase à Γ=0

Nous nous intéressons uniquement à la partie diluée du diagramme de phase: Φ<15 %. Nous avons rapporté une partie des résultats dans un article [Oberdisse]. En figure IV.1, nous présentons une coupe à taux de charge nul Γ=0. En abscisse, nous reportons la concentration totale de tensioactif Φ et en ordonnée Ω, le rapport cotensioactif sur tensioactif.

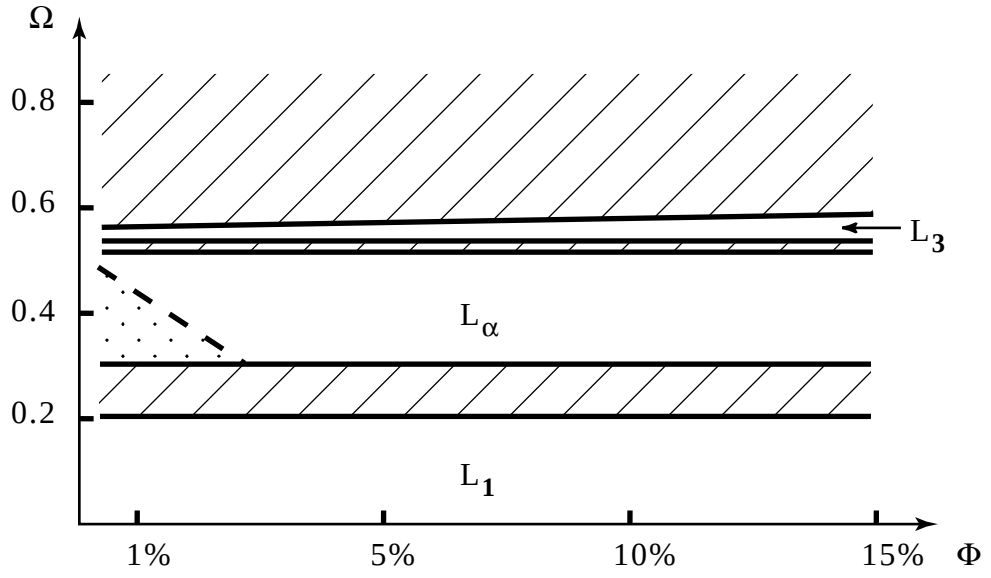


Figure IV.1: Diagramme de phase du système neutre (Γ=0)

Ce diagramme de phase correspond à quelques détails près au diagramme générique discuté dans le premier chapitre. La phase à faible taux de cotensioactif $0<\Omega<0.2$ est transparente, optiquement isotrope et très fluide. Elle est séparée d'une phase lamellaire par un domaine biphasique entre $\Omega = 0.2$ et $\Omega = 0.3$. La phase lamellaire est transparente, très biréfringente et aussi très fluide. A taux de cotensioactif Ω élevé, $0.55<\Omega<0.57$, on trouve une phase éponge fluide, optiquement isotrope au repos et anisotrope sous cisaillement. A Φ constant, on observe donc la séquence de phases habituelle pour les systèmes neutres ou écrantés.

La région triangulaire à poids aux faibles concentrations fait partie de la phase lamellaire. Cependant, elle n'est que faiblement biréfringente, ce qui rend les limites de phase avec le biphasique un peu floues.

IV.2.3 Système chargé: diagrammes de phase à Γ=3.55% et Γ=10.0%

Une deuxième coupe du diagramme de phase à faible taux de charge Γ=3.55% est présentée en figure IV.2. Cette quantité correspond en ordre de grandeur à une densité superficielle de charge des agrégats de $\sigma = 0.01\ C/m^2 \approx 0.06\ \frac{\text{charges}}{nm^2}$. Comme précédemment, nous reportons la concentration totale de tensioactif Φ en abscisse et en ordonnée Ω, le rapport cotensioactif sur tensioactif.

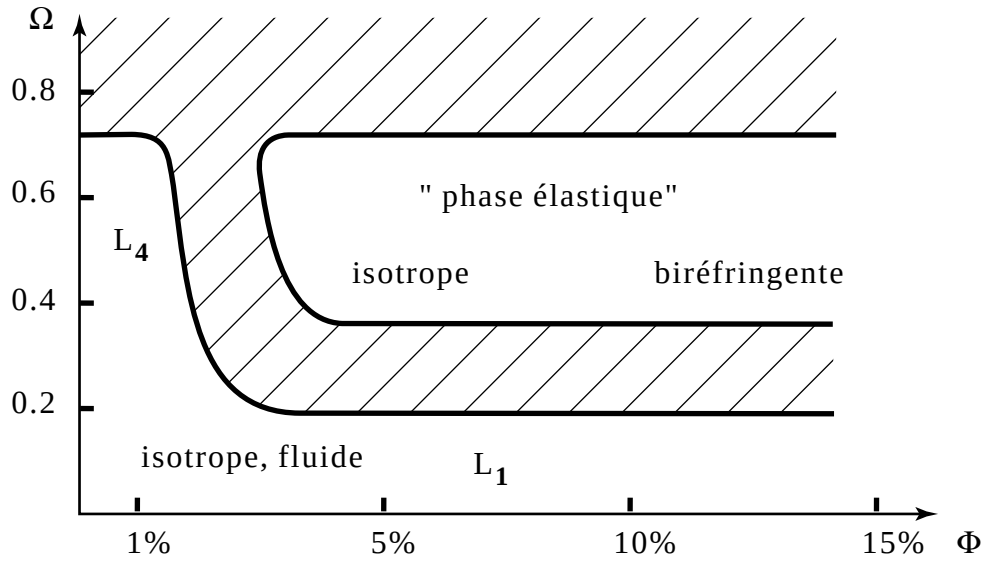


Figure IV.2: Diagramme de phase du système chargé (Γ=3.55%)

L'allure du diagramme de phase change considérablement lorsque l'on ajoute les charges. On ne trouve maintenant plus que deux phases, une très viscoélastique à $0.35<\Omega<0.7$ et $\Phi>4\%$ et une phase très fluide à faible Ω ou Φ. Elles sont séparées par un domaine biphasique. La phase viscoélastique est transparente et optiquement très peu anisotrope pour les concentrations intermédiaires[3], $4\%<\Phi<7\%$, et devient progressivement biréfringente au fur et à mesure que l'on augmente la concentration. Certains échantillons à $\Phi=5\%$ et dans une gamme de taux de cotensioactif étroite $0.55<\Omega<0.65$ présentent des couleurs de diffraction. La phase fluide par contre est toujours isotrope. Son domaine se limite à une région proche des axes, c'est-à-dire soit la concentration est très faible $\Phi<1.5\%$ (et $0<\Omega<0.7$), soit $0<\Omega<0.2$ (et Φ arbitraire) comme dans le système neutre.

Nous remarquons que la phase éponge a disparu.

Nous dessinons en figure IV.3 une coupe du diagramme de phase à taux de charge plus élevé: Γ=10.0%. On observe la même allure générale que dans le cas faiblement chargé. Par contre, la phase fluide occupe une région plus grande, aussi bien en concentration $\Phi<2.5\%$ qu'en taux de cotensioactif, $\Omega<0.9$. En conclusion, l'adjonction des charges tend à augmenter la région occupée par la phase fluide dans le diagramme de phase.

[3] Elle est beaucoup moins biréfringente que la phase lamellaire qu'elle remplace.

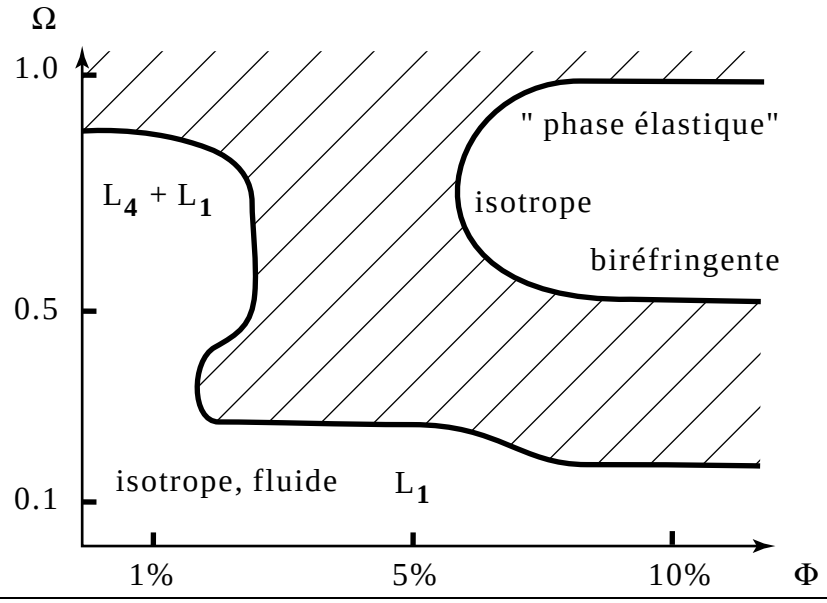


Figure IV.3: Diagramme de phase du système chargé (Γ=10.0%)

IV.2.4 Evolution du diagramme de phase: sel ajouté et taux de charge

Nous nous intéressons au sel ajouté. Nous nous plaçons à Ω=0.60 et Γ=3.55%. A gauche en figure IV.4, nous avons tracé l'évolution de la position en Φ de la limite de phase entre la phase fluide et le biphasique en fonction de la salinité. Nous observons que la région occupée par la phase fluide diminue lorsque la concentration en sel augmente. Pour des salinité notablement supérieures à 1mM, on retrouve le diagramme de phase du système neutre. Ce comportement souligne l'importance des charges électriques pour la formation de la phase fluide à Ω élevé, car elle disparaît lorsque l'on écrante les charges.

Le comportement inverse se produit lorsque l'on augmente le taux de charge Γ.

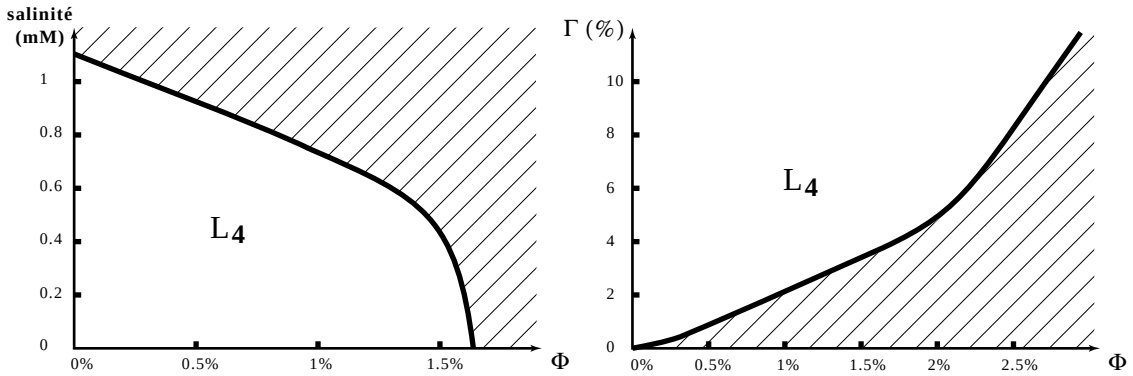


Figure IV.4: Evolution de la position de la limite de phase entre le biphasique et la phase L_4 à Ω=0.60 Γ=3.55% en fonction du taux d'électrolyte (à gauche) et le taux de charge Γ (à droite)

IV.3 Caractérisation des agrégats supramoléculaires par diffusion des neutrons aux petits angles

Nous analysons les résultats des expériences de diffusion des neutrons grâce au formalisme présenté dans le troisième chapitre et nous caractérisons ainsi la morphologie des agrégats supramoléculaires. La comparaison des morphologies entre des systèmes chargés à des degrés différents nous permet de conclure sur les effets électrostatiques dans les systèmes amphiphiles.

Nous avons effectué les expériences de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) au Laboratoire Léon Brillouin (laboratoire commun CEA-CNRS, Saclay). Tous les échantillons ont été préparés avec du D_2O à la place du H_2O pour des raisons de contraste, et toutes les intensités sont en unités absolues (en cm^{-1}, normalisées à l'intensité diffusée par l'eau). Nous avons utilisé plusieurs longueurs d'onde et distances échantillon-détecteur (λ=6.08Å et d=200cm; λ=9.48Å et d=458cm) pour obtenir une gamme de vecteurs d'onde assez large (q=4.3 10^{-3}Å^{-1} à 0.16Å^{-1}).

IV.3.1 Caractérisation du système neutre par diffusion des neutrons aux petits angles

Nous nous intéressons d'abord au système neutre (Γ=0), qui constitue notre système de référence. Nous caractérisons la morphologie des agrégats et mettons ainsi en évidence la séquence de morphologies bien connue: micelle globulaire - micelle allongée - bicouche.

IV.3.1.1 Phase fluide à faible taux de cotensioactif (Ω<0.05)

La figure IV.5 montre le spectre de diffusion des neutrons I(q) dans la représentation de Guinier, c'est-à-dire sous la forme $q^nI(q)$ (n=0,1,2) en fonction de q^2 sur une échelle semi-logarithmique pour un échantillon typique (Φ=1.0%, Ω=0, Γ=0%). Le type de décroissance observée dans cette représentation suggère qu'il s'agit de micelles globulaires.

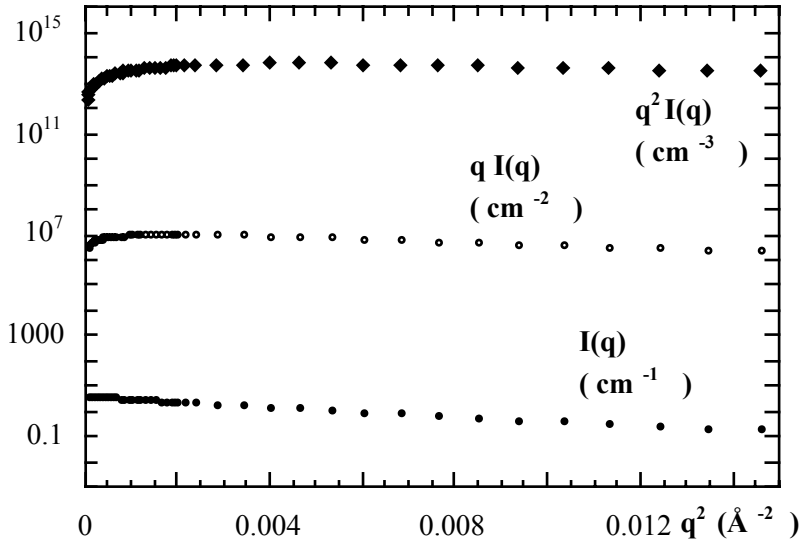


Figure IV.5: Intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0, Γ=0% dans la représentation $q^n I(q)$ en fonction de q

Pour déterminer le rayon des micelles globulaires, nous avons tracé en figure IV.6 l'intensité diffusée I(q) en fonction de q, et nous avons ajusté le facteur de forme d'une sphère homogène. Cette représentation est appropriée pour les objets globulaires.

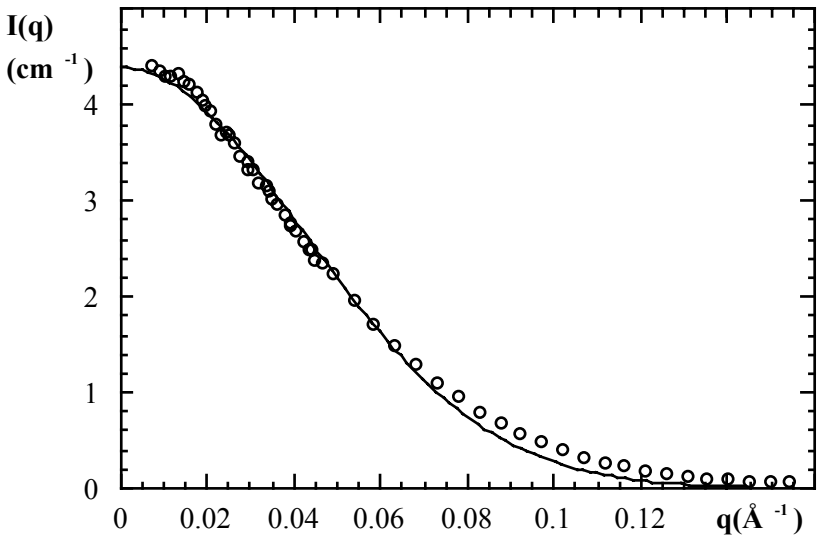


Figure IV.6: Intensité diffusée
cercles : par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0, Γ=0%
ligne continue: facteur de forme d'une sphère (Guinier), R_S= 35±1 Å

Dans cet ajustement (figure IV.6), les paramètres libres sont le rayon des sphères et un préfacteur que l'on peut relier au contraste $\Delta\rho$ via l'équation (III.14). Les différences entre la mesure et la courbe théorique suggèrent une interface plus diffuse, et éventuellement des déviations de la forme d'une sphère parfaite.

L'analyse des données dans cette représentation de I(q) nous permet de conclure que la phase est constituée de globules sphériques d'un rayon de R_S=35±1 Å. Cette valeur est inférieure à la longueur des molécules étirées de triton X-100 (environ 50 Å). En supposant que les globules sont compacts ("secs", sans eau d'hydratation), on obtient un contraste de $\Delta\rho = 4.9\ 10^{10}$ cm^{-2}, ce qu'il faut comparer aux valeurs typiques pour les interfaces hydrogéné-deutéré, de l'ordre de $6\ 10^{10}$ cm^{-2}. Cette faible valeur pour le contraste peut avoir deux origines. D'une part, le facteur de structure reflétant l'interaction répulsive du type "cœur dur" entre les micelles peut abaisser la valeur de l'intensité quand $q \rightarrow 0$. D'autre part, l'approximation de globules compacts est abusive. Les chaînes en polyoxyéthylène du triton X-100 peuvent être fortement hydratées, augmentant ainsi la taille de la micelle et baissant le contraste moyen.

On peut estimer le nombre d'agrégation dans un modèle simple de sphères compactes. A partir de tables pour les longueurs de diffusion des différents éléments chimiques, nous estimons le contraste d'une molécule de triton X-100 (sans eau d'hydratation) à 5.86 10^{10} cm^{-2}. En utilisant de nouveau le préfacteur de l'équation (III.14), nous trouvons un rayon de micelles (sans eau d'hydratation) de R_s^{sec}=31±1 Å. En utilisant les estimations du volume d'une molécule de triton X-100 (cf. appendice A), ce chiffre nous conduit à un nombre d'agrégation de 128 environ.

Pour vérifier que les caractéristiques des micelles restent inchangées lorsque l'on augmente la concentration Φ, nous superposons en figure IV.7 les intensités diffusées par les échantillons à Φ=1.0%, Ω=0, Γ=0% et Φ=5.0%, Ω=0, Γ=0%. Nous choisissons la représentation adéquate pour objets globulaires, I(q) en fonction de q, et normalisons par la concentration. La déviation aux petits q provient du facteur de structure qui intervient dans l'échantillon le plus concentré. Il y a une interaction répulsive entre agrégats, conduisant à une baisse de la compressibilité osmotique. Cependant, aux grands vecteurs d'onde, les spectres se superposent, la géométrie locale des agrégats est donc la même pour les deux échantillons.

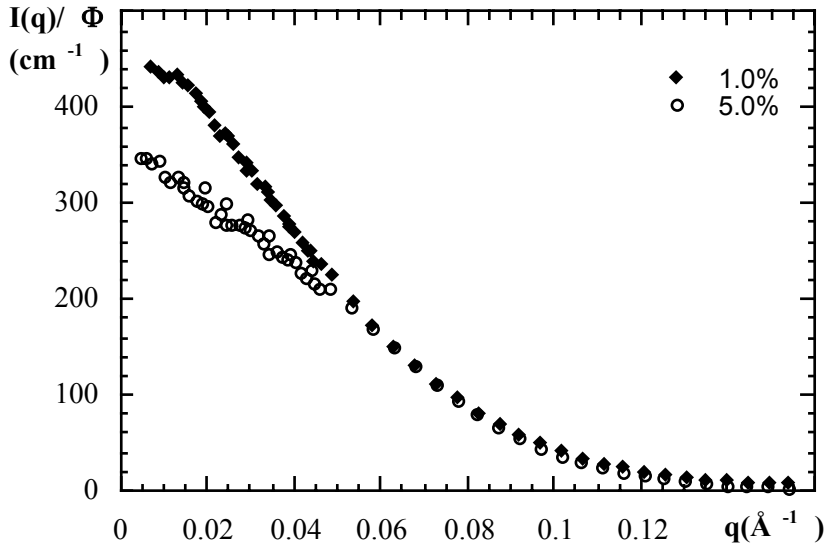


Figure IV.7: Intensités diffusées (normalisées par la concentration)
cercles vides : par l'échantillon Φ=5.0%, Ω=0, Γ=0%
losanges pleins: par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0, Γ=0%

IV.3.1.2 Phase fluide à taux de cotensioactif intermédiaire (0.05<Ω<0.2)

Nous utilisons la représentation de Guinier pour l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.125, Γ=0%, cf. figure IV.8.

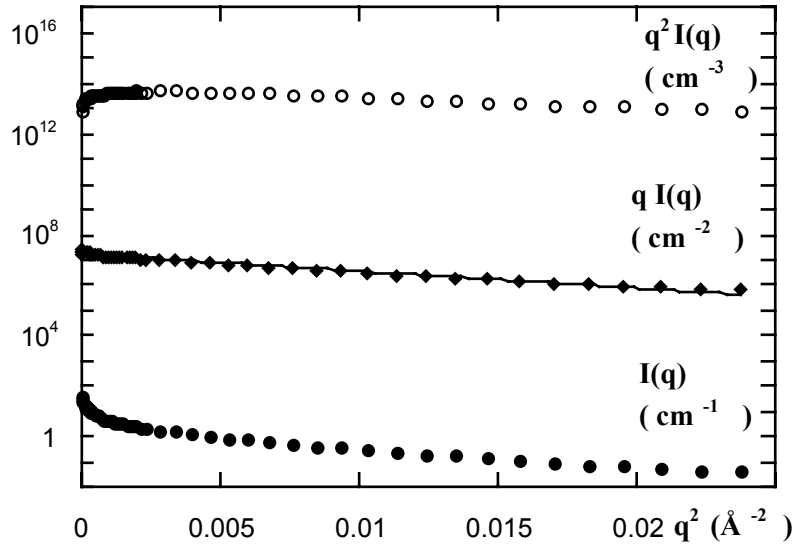


Figure IV.8: Intensité diffusée par l'échantillon
Φ=1.0%, Ω=0.125, Γ=0%
dans la représentation $q^nI(q)$ en fonction de q

Nous remarquons que l'intensité décroît bien en q^{-1}, ce qui suggère qu'il s'agit d'objets localement cylindriques.

En figure IV.9, nous avons ajusté le facteur de forme d'une micelle cylindrique donnée par l'équation (III.22, Guinier) pour l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0%. Nous déduisons le rayon des micelles localement cylindriques R_c = 24±1 Å. Nous trouvons un contraste moyen à l'intérieur de la micelle allongée de $\Delta\rho$= 5.1±0.2 10^{10} cm^{-2}.

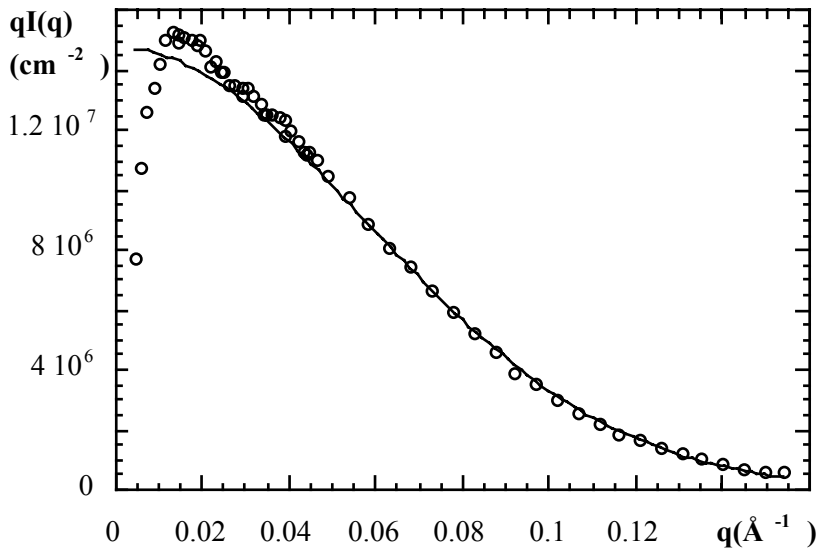


Figure IV.9:
cercles : intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0%
ligne continue : facteur de forme (Guinier) d'un cylindre, R_S= 24±1 Å

Lorsque l'on augmente le taux de cotensioactif Ω, le système effectue une transition de forme vers des micelles localement cylindriques. En figure IV.10, nous comparons des spectres d'échantillons à concentration et charge fixées (Φ=1.0%, Γ=0%), avec des taux d'alcool différents: Ω=0.10 et Ω=0.125. La remontée aux petits q correspond à la formation d'objets de plus en plus longs. En même temps, le comportement aux grands vecteurs d'onde q est invariant, ce qui confirme que la structure locale est conservée: le rayon R_c reste constant (à 1 Å près) lorsque l'on ajoute le cotensioactif.

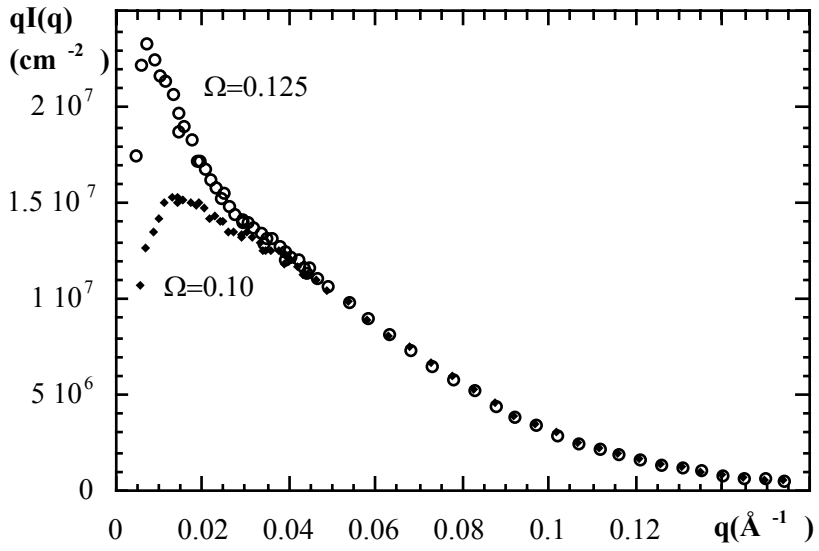


Figure IV.10:
Intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Γ=0%
avec des taux de cotensioactif différents: Ω = 0.10 et Ω = 0.125

Nous résumons les résultats de la diffusion des neutrons pour la phase à faible taux de cotensioactif dans le tableau ci-dessus:

Tableau IV.1: Caractéristiques des micelles globulaires et micelles allongées flexibles dans le système neutre (Γ=0%)

échantillon	agrégat	rayon	$\Delta\rho$ (10^{10}cm^{-2})
Ω=0, Φ=1.0%	globulaire	35±1 Å	4.9±0.2
Ω=0.10, Φ=1.0%	cylindrique	24±1 Å	5.1±0.2
Ω=0.125, Φ=1.0%	cylindrique	25±1 Å	5.1±0.2

En ce qui concerne les échantillons à concentrations plus élevées, le facteur de structure intervient et fait baisser l'intensité vers les petits vecteurs d'onde, ce qui rend les extrapolations ambiguës. Pour vérifier que le comportement aux grands vecteurs d'onde n'a pas changé, nous superposons en figure IV.11 les intensités diffusées par des échantillons à Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0% et Φ=5.0%, Ω=0.10, Γ=0%, normalisées chacune par leur concentration. Nous choisissons la représentation appropriée pour des agrégats localement cylindriques, qI(q) en fonction de q. On voit clairement que le comportement aux grands vecteurs d'onde reste inchangé et il est donc de même pour le

rayon des agrégats. La déviation aux petits q reflète l'influence des interactions répulsives entre agrégats, caractérisées par un facteur de structure non trivial.

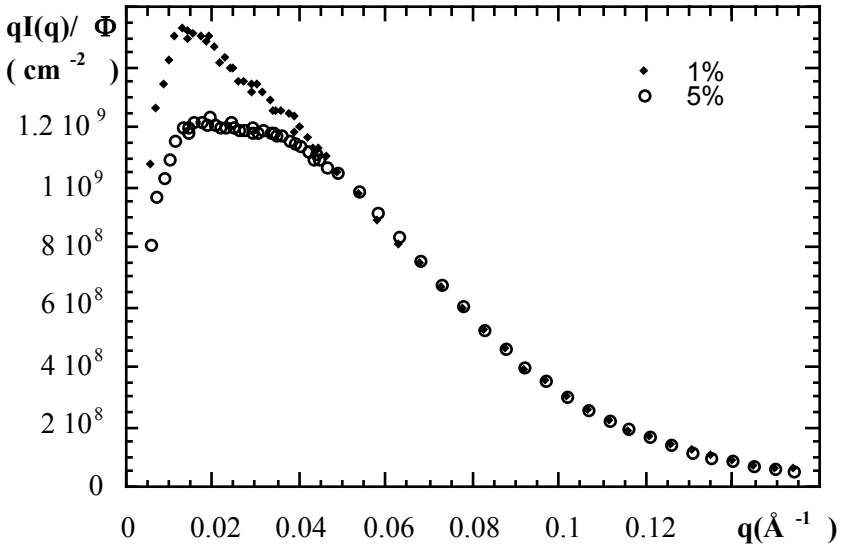


Figure IV.11: Intensité diffusée par l'échantillon
cercles vides : Φ=5.0%, Ω=0.10, Γ=0%
losanges pleins: Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0%
dans la représentation qI(q) en fonction de q, normalisée par Φ

En conclusion, la phase fluide à faible taux de cotensioactif est une phase micellaire, dénotée L_1.

IV.3.1.3 Phase lamellaire à (0.3<Ω<0.5)

L'aspect macroscopique et la biréfringence optique suggèrent qu'il s'agit d'une phase lamellaire, dénotée L_α. Cette phase est bien connue comme étant composée de bicouches d'amphiphiles en empilement smectique, ce qui est confirmé par la diffusion des neutrons aux petits angles. En figure IV.12, nous avons tracé l'intensité I(q) en fonction de q pour l'échantillon Φ=30.0%, Ω=0.45, Γ=0%. On voit clairement le pic smectique.

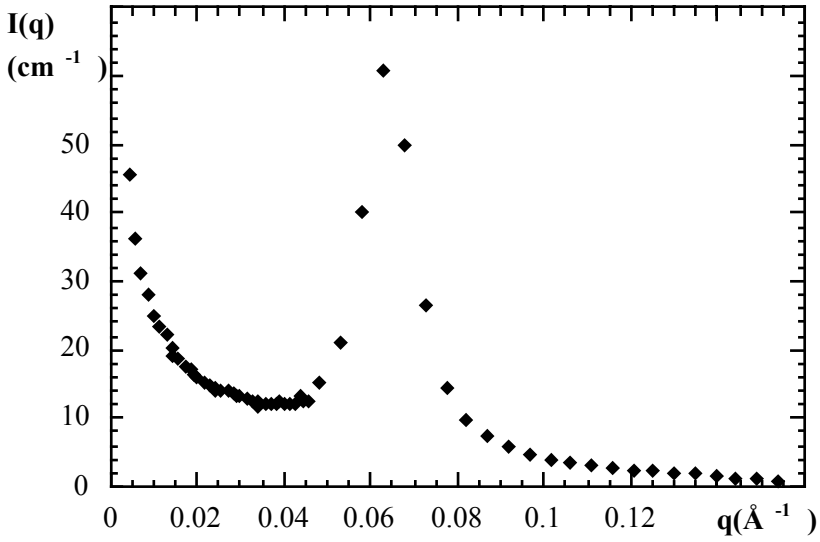


Figure IV.12: Intensité diffusée par l'échantillon Φ=30.0%, Ω=0.45, Γ=0%

- étude en fonction de la concentration Φ

L'évolution de la position du pic smectique en fonction de la concentration totale d'amphiphile Φ permet d'accéder à l'épaisseur "sèche" - sans eau d'hydratation - de la membrane:

$$\Phi = \frac{\delta}{2\pi} q_o \qquad \text{(IV.2)}$$

Nous avons mesuré la position q_o du pic smectique en fonction de la concentration Φ, ce qui permet de dégager l'épaisseur sèche de la bicouche: δ=28±1 Å. Ces résultats sont résumés en tableau IV.2.

Tableau IV.2: Déplacement du pic smectique en fonction de la concentration dans le système neutre (Γ=0%, Ω=0.45)

échantillon	q_o (±.001Å^{-1})
Φ=5.0%	0.010
Φ=7.5%	0.013
Φ=10.0%	0.019
Φ=15.0%	0.032
Φ=20.0%	0.044
Φ=25.0%	0.053
Φ=30.0%	0.064

En figure IV.13 nous avons tracé la position q_o du pic smectique en fonction de la concentration. Compte tenu de l'incertitude expérimentale, la dépendance linéaire liée à la conservation du volume du tensioactif (équation IV.2) est bien vérifiée .

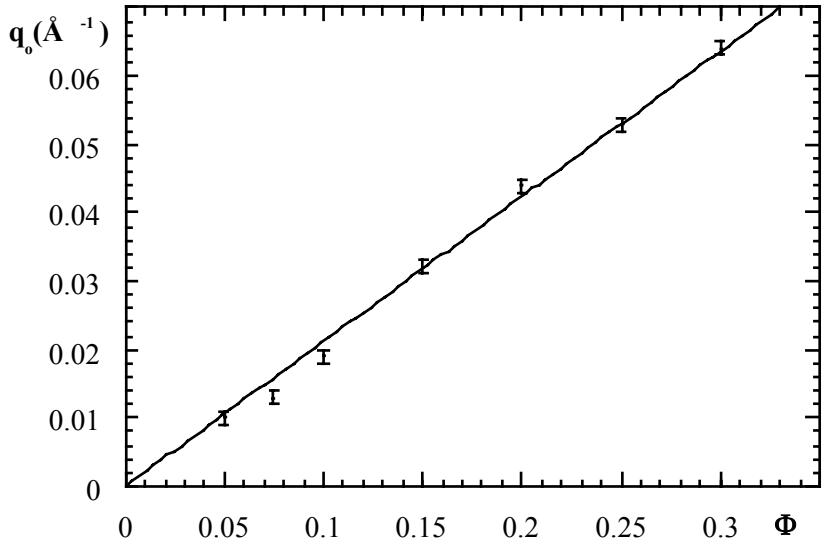


Figure IV.13: Ligne de dilution pour le lamellaire neutre Γ=0% (position du pic de Bragg en fonction de la concentration)

Pour vérifier que les caractéristiques des bicouches restent inchangées lorsque l'on augmente la concentration, nous superposons en figure IV.14 les intensités diffusées par des échantillons à Φ=1.0%, Ω=0.30, Γ=0% et Φ=5.0%, Ω=0.35, Γ=0%:

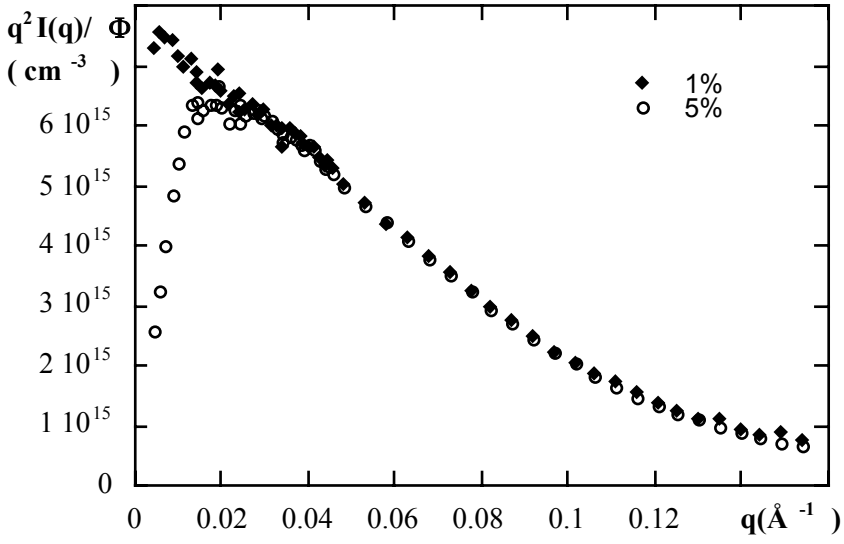


Figure IV.14: Intensité diffusée par l'échantillon
cercles vides : Φ=5.0%, Ω=0.35, Γ=0%
losanges pleins: Φ=1.0%, Ω=0.30, Γ=0%
dans la représentation $q^2I(q)$ en fonction de q, normalisée par Φ

Nous avons choisi la représentation adéquate pour les bicouches, $q^2I(q)$ en fonction de q, et normalisons par la concentration. La déviation aux petits q provient du facteur de structure qui intervient dans l'échantillon plus concentré. Cependant, aux grands vecteurs d'onde, les spectres se superposent. Donc la géométrie locale des agrégats est la même.

- détermination du profil de contraste à travers la bicouche

A titre d'exemple, nous déterminons le profil de densité de longueur de diffusion de la bicouche pour l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=0%. C'est une phase lamellaire très diluée, ce qui limite l'influence du facteur de structure et permet la mesure du facteur de forme de la bicouche. Les deux profils les plus simples, en créneau ou en gaussienne, ont été proposés dans le troisième chapitre, équations III.17 et III.20. Nous les comparons en figure IV.15 au spectre expérimental. Nous en déduisons les caractéristiques suivantes: δ=33±1Å et $\Delta\rho_{moyen}$= 5.5±0.2 10^{10}cm^{-2} pour le profil en créneau, et Δ= 9.6±0.2 Å et $\Delta\rho_{max}$= 6.6±0.2 10^{10} cm^{-2} pour le profil gaussien. Nous remarquons que les deux profils sont compatibles avec le spectre expérimental, le profil gaussien étant un peu mieux adapté.

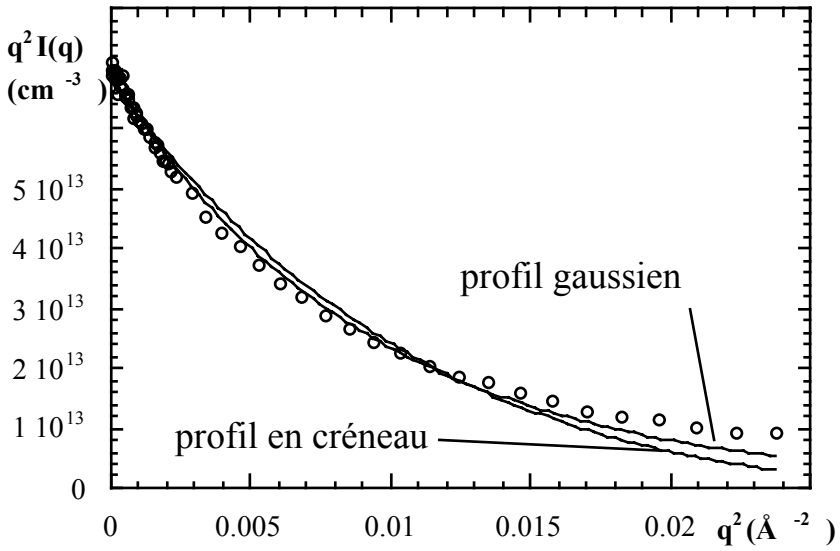


Figure IV.15:
cercles vides : Intensité diffusée par l'échantillon
Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=0%
lignes continues: facteurs de forme de la bicouche
profil gaussien Δ= 9.6±0.2 Å et profil en créneau δ=33±1Å
dans la représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

Cet échantillon est un exemple d'une phase lamellaire gonflée: la distance moyenne entre bicouches est de l'ordre de 3000 Å. Le système est stabilisé par l'interaction d'Helfrich [cf. premier chapitre; Helfrich 78], c'est-à-dire que les ondulations des bicouches autour de la position moyenne induisent une répulsion effective entre membranes.

- étude en fonction du taux de cotensioactif Ω

Dans le tableau IV.3, nous résumons les mesures de l'épaisseur des bicouches pour différents taux de cotensioactif Ω. Comme précédemment, nous avons ajusté les deux profils, gaussien et en créneau. Les valeurs de l'épaisseur restent dans la gamme de 32 à 34 Å (resp. Δ autour de 9.5Å), ce qui est une variation remarquablement faible. Il n'y a pas de dépendance particulière en composition. En ce qui concerne les valeurs du contraste, elles sont dans la gamme attendue. De plus, les mesures avec un profil en créneau donnent un contraste plus faible que les mesures avec un profil gaussien. Ce dernier atteint sa valeur maximale à l'intérieur de la bicouche, la valeur numérique du maximum correspondant aux valeurs typiques des interfaces hydrogéné-deutéré (6 10^{10} cm^{-2}). Dans un modèle à profil en créneau par contre, on obtient un profil plus large avec un contraste moyen, inférieur à la valeur maximale.

Tableau IV.3: Phase lamellaire neutre (Γ=0%;Φ=1.0%): caractéristiques de la bicouche en fonction du taux de cotensioactif Ω

échantillon	épaisseur (créneau)	$\Delta\rho_{moyen}$ (10^{10}c m^{-2})	épaisseur (gaussienne)	$\Delta\rho_{max}$ (10^{10}cm $^{-2}$)
Ω=0.20	32±1 Å	5.3±0.2	9.3±0.2 Å	6.3±0.2
Ω=0.30	34±1 Å	5.4±0.2	9.9±0.2 Å	6.3±0.2
Ω=0.40	33±1 Å	5.6±0.2	9.7±0.2 Å	6.5±0.2
Ω=0.50	33±1 Å	5.6±0.2	9.6±0.2 Å	6.6±0.2

IV.3.2 Caractérisation du système chargé par diffusion des neutrons aux petits angles

Nous passons maintenant aux résultats de la diffusion des neutrons pour le système chargé. Les charges électriques modifient considérablement le diagramme de phase, et de nouveaux agrégats, les microvésicules, apparaissent. Nous caractérisons la morphologie de l'ensemble des agrégats, avec une étude approfondie des microvésicules en mesurant leur rayon en fonction des paramètres expérimentaux.

IV.3.2.1 Phase fluide à faible taux de cotensioactif (Ω<0.05)

La phase fluide s'étend le long des axes dans le diagramme de phase du système chargé, cf. figure IV.2. Nous nous intéressons d'abord aux échantillons à faible taux de cotensioactif (Ω<0.05).

Les figures IV.16 et IV.17 montrent les spectres d'un échantillon à Φ=1.0%, Ω=0, Γ=3.55% et d'un échantillon à Φ=5.0%, Ω=0, Γ=3.55%. Dans les deux spectres, on voit la bosse de corrélation à q_o= 0.027 $Å^{-1}$ (Φ=5%: q_o= 0.038 $Å^{-1}$), indiquant une forte interaction répulsive entre objets.

Les courbes théoriques ont été calculées comme indiqué dans le troisième chapitre, en utilisant le facteur de structure de Hayter et Penfold avec la renormalisation de Hansen et Hayter, et le facteur de forme d'une sphère de rayon R_s=35±1 Å. Cela met en évidence que la structure locale n'a pas changé à cause des interactions électrostatiques entre les micelles chargées.

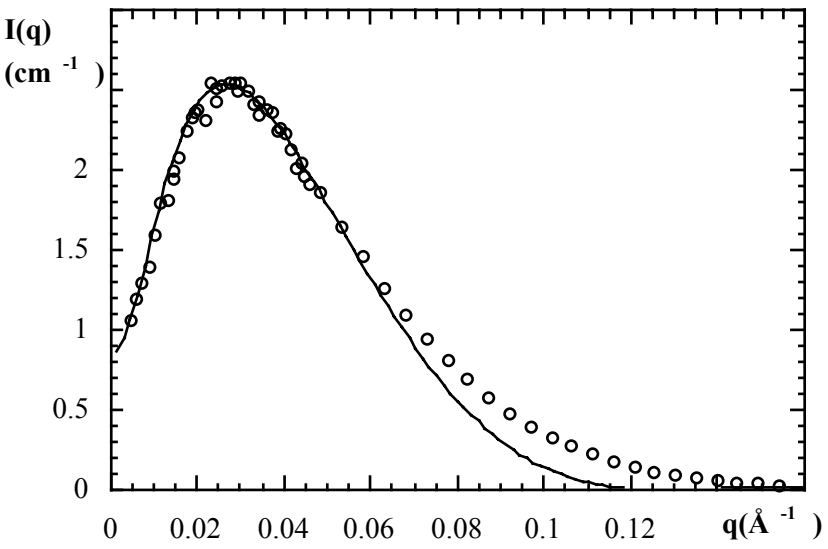


Figure IV.16: Intensité diffusée
cercles : par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0, Γ=3.55%
ligne continue : facteur de forme d'une sphère de rayon R_s=35±1Å en combinaison avec le facteur de structure de Hayter et Penfold et renormalisation de Hansen et Hayter; nombre de charges Q=5±2

Pour le facteur de structure, la fraction volumique Φ et le rayon des micelles sans eau interviennent. Nous avons utilisé le rayon estimé pour les micelles neutres, R_s^{sec}=31±1 Å. On déduit la charge effective, 5±2 charges élémentaires par micelle, et le contraste moyen Δρ= 5.2±0.2 10^{10} cm^{-2} pour l'échantillon à Φ=1.0% et 5.5±0.2 $10^{10}cm^{-2}$ pour l'échantillon à Φ=5.0%.

Le nombre de charges par micelle est comparable (mais inférieur) au nombre (Q=8) estimé en utilisant le nombre d'agrégation de 128 pour les micelles neutres et la proportion en nombre P_c=0.0625 des molécules chargées, cf. appendice A. La déviation aux grands vecteurs d'onde q a la même origine que celle observée pour les micelles globulaires neutres. Il s'agit de déviations de forme de la sphère homogène parfaite.

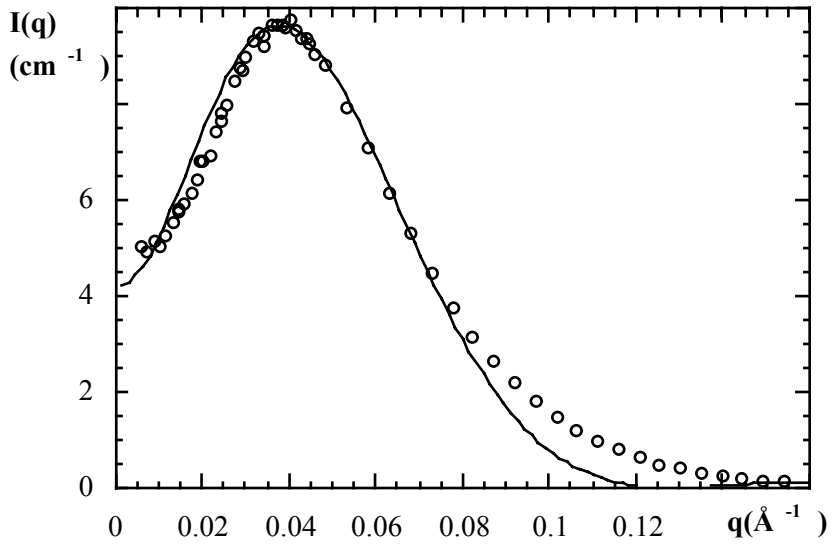


Figure IV.17: Intensité diffusée
cercles : par l'échantillon Φ=5.0%, Ω=0, Γ=3.55%
ligne continue : facteur de forme d'une sphère de rayon R_S=35±1Å en combinaison avec le facteur de structure de Hayter et Penfold et renormalisation de Hansen et Hayter; nombre de charges Q=5±2

Nous remarquons que le rayon déterminé en tenant compte du facteur de structure est proche de celui déterminé en ajustant le facteur de forme uniquement, et cela malgré les multiples mises en garde que l'on trouve dans la littérature.

IV.3.2.2 Phase fluide à taux de cotensioactif intermédiaire (0.05<Ω<0.2)

Lorsque l'on augmente le taux de cotensioactif Ω dans le système neutre, la croissance de micelles cylindriques est favorisée. Nous vérifions maintenant que cela reste vrai en présence de charges. En figure IV.18, nous comparons le spectre de l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=3.55% à celui du système neutre correspondant Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0% dans la représentation appropriée pour les objets cylindriques, qI(q) en fonction de q. Les comportements aux grands vecteurs d'onde se superposent, indiquant que la structure locale des agrégats et donc le rayon des cylindres n'ont pas changé: R_c = 24±1 Å. De nouveau, le facteur de structure dû à la répulsion forte entre les objets chargés fait baisser l'intensité quand $q \to 0$.

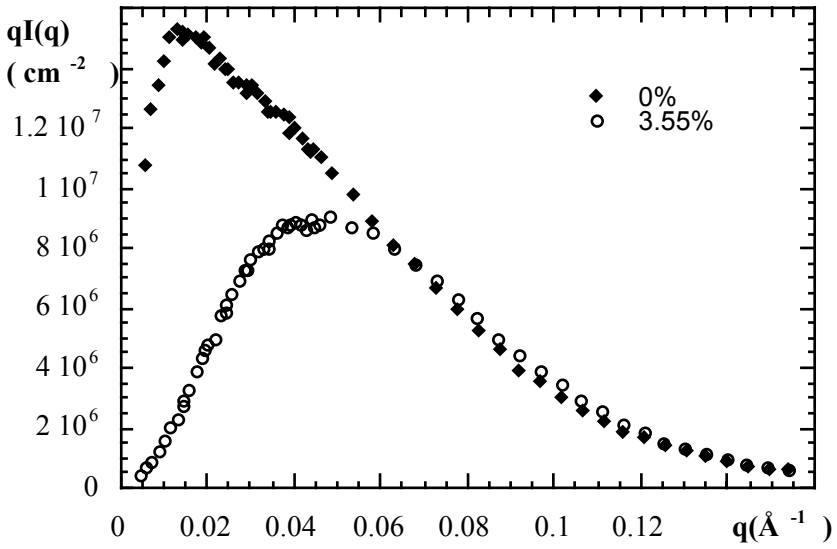


Figure IV.18 : Intensités diffusées par les échantillons
cercles : Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=3.55%
losanges (pleins): Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=0%
dans la représentation qI(q) en fonction de q

De même qu'en figure IV.18, nous avons vérifié que le rayon des cylindres reste inchangé pour des solutions plus concentrées.

En figure IV.19, l'intensité diffusée I(q) pour une série d'échantillons (Ω=0.10, 0.15, 0.20; Φ=1.0%, Γ=3.55%) est tracée dans la représentation appropriée pour les objets

cylindriques, qI(q) en fonction de q. Nous remarquons que les spectres aux grands vecteurs d'onde q se superposent. Les agrégats gardent donc la même structure locale. Une distance moyenne entre cylindres peut être dégagée de la position de la bosse de corrélation à q_O= 0.018 $Å^{-1}$: d= 349 Å. Cependant, il n'y a pas à notre connaissance de facteur de structure théorique pour le gaz de micelles allongées chargées dans le cas général. Dans l'appendice C, nous tentons un ajustement complet des spectres, possible uniquement dans certains cas.

D'une façon générale, l'intensité croît en fonction de Ω ce qui indique une croissance des cylindres.

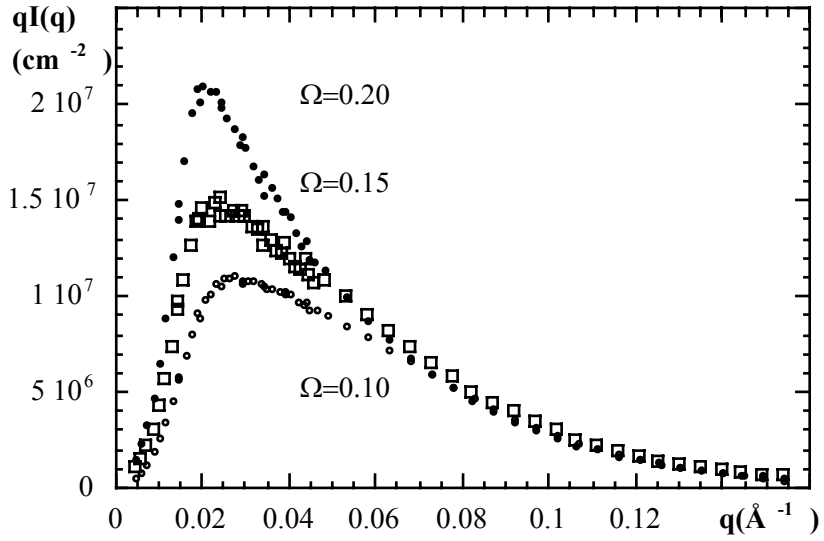


Figure IV.19:
Intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Γ=3.55%
avec des taux de cotensioactif différents: Ω=0.10, 0.15, 0.20
en représentation qI(q) en fonction de q

En conclusion, à Ω<0.20, la géométrie des agrégats est la même dans le système chargé que dans le système neutre. Sous l'effet des charges électriques, seule la structure de la solution colloïdale a changé. Quand les micelles sont en forte interaction électrostatique, elles cherchent à s'éloigner les unes des autres. Elles se mettent de préférence à la distance moyenne, ce qui conduit à une bosse de corrélation prononcée en diffusion des neutrons.

IV.3.2.3 Phase élastique

Nous nous intéressons maintenant à la phase très viscoélastique, qui se situe à $0.35<\Omega<0.7$ et à $\Phi>4\%$ dans le diagramme de phase. Comme nous l'avons indiqué dans la discussion du diagramme de phase, cf. figure IV.2, les échantillons à concentration intermédiaire $\Phi=5\%$ sont beaucoup moins biréfringents que les échantillons neutres correspondants. Cette isotropie semble contredire la structure smectique que nous trouvons en analysant les spectres de la diffusion des neutrons. Nous rapportons d'abord les résultats de cette analyse et retournerons au problème de l'isotropie dans la section sur la diffusion de la lumière, où nous allons montrer qu'il s'agit d'une phase d'oignons smectiques.

En figure IV.20, nous avons tracé l'intensité diffusée par un échantillon typique: $\Phi=5.0\%$, $\Omega=0.50$, $\Gamma=3.55\%$. Nous remarquons que le pic smectique à $q_o= 0.011\pm0.001$ $Å^{-1}$ est assez fin et les 2ème et 3ème ordres à $2q_o$ resp. $3q_o$ sont clairement visibles.

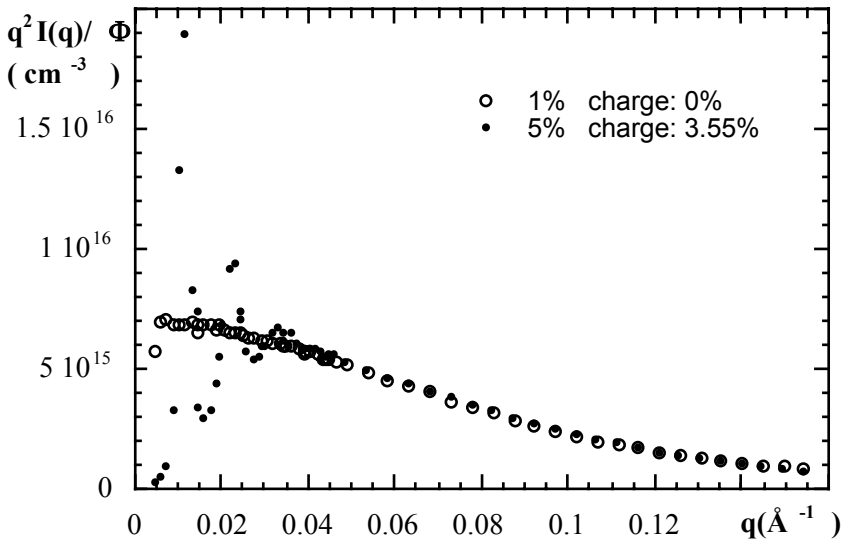


Figure IV.20: Intensités diffusées par les échantillons
cercles vides : $\Phi=1.0\%$, $\Omega=0.50$, $\Gamma=0\%$
cercles pleins : $\Phi=5.0\%$, $\Omega=0.50$, $\Gamma=3.55\%$
normalisées par la concentration et dans la représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

En ce qui concerne l'épaisseur de la bicouche et le contraste nous comparons l'intensité diffusée par cet échantillon (Φ=5.0%, Ω=0.50, Γ=3.55%) à celle diffusée par un échantillon neutre à faible concentration Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=0% et obtenons le même comportement aux grands vecteurs d'onde.

Nous en déduisons que l'épaisseur et le contraste n'ont pas changé par rapport aux valeurs des bicouches du système neutre: δ=33±1Å et $\Delta\rho_{moyen}$= 5.5±0.2 10^{10}cm^{-2} pour le profil en créneau, et Δ= 9.6±0.2 Å et $\Delta\rho_{max}$= 6.6±0.2 10^{10} cm^{-2} pour le profil gaussien.

- étude en fonction de la concentration Φ

Comme pour le système neutre, on peut analyser le déplacement de la position des pics de Bragg en fonction de Φ, c'est-à-dire le long d'une ligne de dilution.

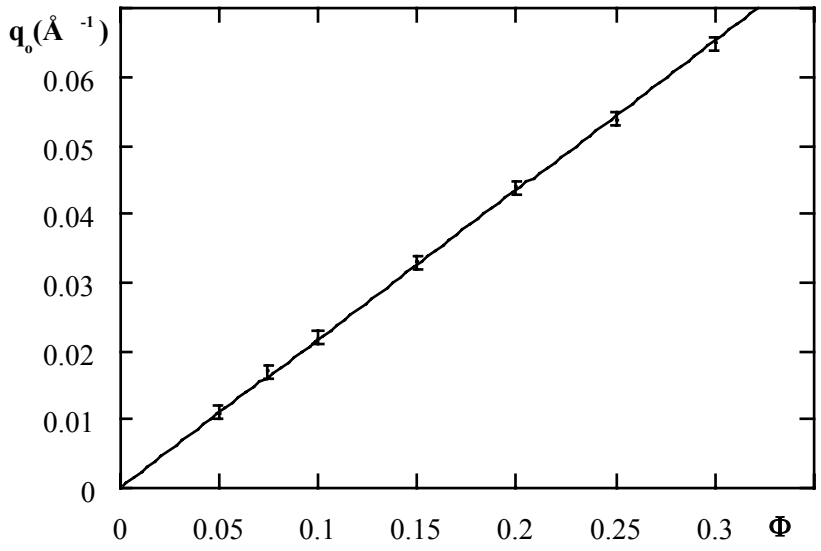


Figure IV.21: Ligne de dilution pour le lamellaire chargé Γ=3.55% (position du pic de Bragg en fonction de la concentration)

Dans le tableau IV.4 nous rapportons la position q_o des pics en fonction de la concentration Φ pour le système chargé (Γ=3.55%).

En figure IV.21, nous avons tracé cette dépendance. La droite la mieux ajustée (selon l'équation IV.2) donne l'épaisseur sèche δ = 29±1 Å, valeur presque identique à celle que l'on a mesurée par la même méthode pour la bicouche neutre.

Tableau IV.4: Déplacement du pic smectique en fonction de la concentration dans le système chargé (Γ=3.55%, Ω=0.50)

échantillon	q_o (±0.001Å^{-1})
Φ=5.0%	0.011
Φ=7.5%	0.017
Φ=10.0%	0.022
Φ=15.0%	0.033
Φ=20.0%	0.044
Φ=25.0%	0.054
Φ=30.0%	0.065

- évolution avec le taux de charge Γ

En figure IV.22, nous montrons à titre d'exemple trois spectres avec un taux de charge de plus en plus élevé: Φ=5.0%, Ω=0.50, Γ=0.1%, 2.0% et 4.0%. Pour une meilleure lisibilité nous avons décalé les spectres en multipliant l'intensité de l'échantillon à Γ=2.0% par 10^2 (resp. 10^4 à Γ=4.0%).

Nous observons un comportement identique des spectres aux grands vecteurs d'onde q. Nous en déduisons que la structure locale des bicouches est elle aussi identique et donc indépendante de la charge, du moins pour ces faibles taux de charge.

L'influence des charges électriques sur les spectres d'une phase lamellaire se manifeste par quelques changement quantitatifs: la compressibilité osmotique relative $I(q\rightarrow 0)$ baisse et l'intensité des pics smectiques croît. De plus, il y a un faible déplacement de la position q_o du premier ordre. Ces effets s'établissent très vite, entre Γ=0.1% et 1.0%, ensuite les spectres restent quasiment inchangés.

Dans le tableau IV.5 nous donnons les caractéristiques des bicouches ainsi que la position q_o des pics en fonction de la charge. La résolution en q aux neutrons n'est pas très fine, mais le déplacement de q_o est néanmoins appréciable. L'épaisseur de la bicouche n'est pas affectée par la densité superficielle des charges électriques. Tous les spectres se superposent parfaitement aux grands vecteurs d'onde $q>3q_o$.

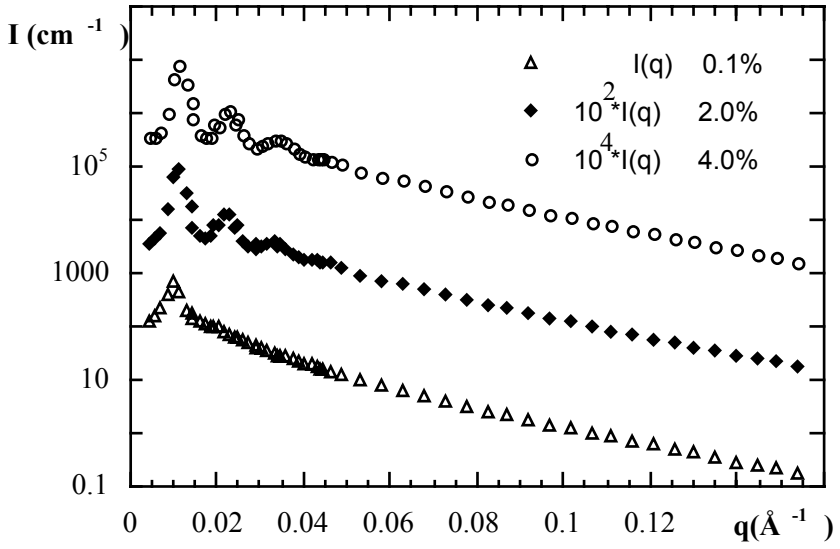


Figure IV.22: Intensités diffusées par les échantillons
triangles : Φ=5.0%, Ω=0.50, Γ=0.1%
losanges : Φ=5.0%, Ω=0.50, Γ=2.0%
cercles : Φ=5.0%, Ω=0.50, Γ=4.0%
multipliées par des puissances de 10 pour décaler les spectres

Tableau IV.5: Caractéristiques de la bicouche en fonction du taux de charge Γ pour la phase lamellaire (Φ=5.0%, Ω=0.50)

échantillon	q_o (±.001Å^{-1})	δ en Å (créneau)	$\Delta\rho_{moyen}$ (10^{10} cm^{-2})	Δ en Å (gaussienne)	$\Delta\rho_{max}$ (10^{10}cm^{-2})
Γ=0.1%	0.010 Å^{-1}	35±1	5.9±0.2	10.0±0.3	7.0±0.2
Γ=1.0%	0.011 Å^{-1}	34±1	5.6±0.2	9.7±0.3	6.6±0.2
Γ=2.0%	0.011 Å^{-1}	34±1	5.8±0.2	9.7±0.3	6.9±0.2
Γ=3.0%	0.011 Å^{-1}	33±1	5.4±0.2	9.5±0.3	6.4±0.2
Γ=4.0%	0.012 Å^{-1}	33±1	5.5±0.2	9.5±0.3	6.5±0.2

Lorsque l'on charge les bicouches, la répulsion électrostatique domine rapidement l'interaction de Helfrich (cf. chapitre I) entre les bicouches, et les amplitudes des ondulations hors plan sont fortement réduites. En effet, une bicouche plane contenant moins de matière par unité de surface qu'une bicouche ondulante (membrane défroissée), le pas smectique doit diminuer pour conserver la quantité de matière, ce qui explique l'augmentation de q_o sous l'effet des charges électriques.

- étude en taux de cotensioactif Ω

Dans le tableau IV.6, nous résumons les mesures de l'épaisseur des bicouches pour différents taux de cotensioactif Ω. Comme précédemment, nous avons ajusté les deux profils, gaussien et en créneau. Les valeurs de l'épaisseur restent dans une gamme de 32 à 35 Å (resp. Δ autour de 9.5Å), et elles semblent décroître légèrement avec le taux de cotensioactif Ω. La position q_o du pic smectique reste à peu près constante. En ce qui concerne le contraste, il est de nouveau dans la gamme typique.

Tableau IV.6: Caractéristiques des bicouches en fonction du taux de cotensioactif Ω pour la phase lamellaire chargée Γ=3.55%, Φ=5.0%

échantillon	q_o (±.001Å^{-1})	δ en Å (créneau)	$\Delta\rho_{moyen}$ (10^{10}cm^{-2})	Δ en Å (gaussienne)	$\Delta\rho_{max}$ (10^{10}cm^{-2})
Ω=0.35	0.012 Å^{-1}	35±1	5.4±0.2	10.0±0.3	6.4±0.2
Ω=0.40	0.011 Å^{-1}	34±1	5.5±0.2	9.9±0.3	6.4±0.2
Ω=0.50	0.011 Å^{-1}	33±1	5.5±0.2	9.5±0.3	6.5±0.2
Ω=0.60	0.011 Å^{-1}	32±1	5.5±0.2	9.3±0.3	6.5±0.2
Ω=0.70	0.011 Å^{-1}	32±1	5.4±0.2	9.2±0.3	6.4±0.2

IV.3.2.4 Phase à faible concentration Φ et à taux de cotensioactif Ω élevé

La phase à grande dilution (Φ=1.0%) et Ω élevé (0.4<Ω<0.7) que l'on trouve dans le système chargé (cf. diagramme de phase, figure IV.2) n'est pas une phase micellaire. Elle a gardé une morphologie en bicouches (trouvée dans le système neutre) malgré l'influence des charges électriques, mais c'est la structure à plus grande échelle qui a changé: la bicouche se courbe et se ferme sur elle-même pour former une vésicule. Nous démontrerons cela par la diffusion des neutrons aux petits angles, mais aussi par la conductimétrie.

- mise en évidence des microvésicules et procédure d'ajustement

Les agrégats supramoléculaires des échantillons neutres correspondants sont des bicouches. Nous vérifions d'abord que cette structure locale n'a pas changé lorsque nous avons ajouté les charges électriques. En figure IV.23, nous comparons le spectre d'un échantillon neutre (Φ=1%, Ω=0.50, Γ=0%) avec celui d'un échantillon chargé (Φ=1%,

Ω=0.50, Γ=3.55%), dans la représentation appropriée pour des bicouches: $q^2I(q)$ en fonction de q.

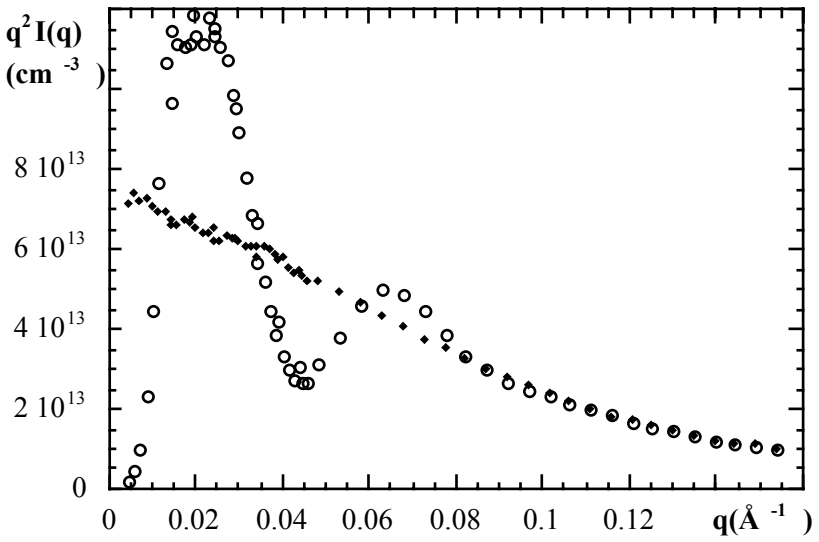


Figure IV.23: Intensités diffusées par les échantillons
cercles : Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=3.55%
losanges (pleins): Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=0%
dans la représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

En figure IV.23, le spectre de l'échantillon chargé oscille autour du spectre de l'échantillon neutre, et ils se superposent pour les grands vecteurs d'onde. Cela met en évidence que la structure locale en bicouche est conservée. De plus, nous savons maintenant que nous pouvons utiliser les caractéristiques des bicouches - épaisseur et contraste - déterminées précédemment pour la procédure d'ajustement.

En figure IV.24 nous présentons un exemple d'un spectre pour un échantillon (Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=4.0%), et en figure IV.25 le même spectre dans la représentation appropriée pour des bicouches, $q^2I(q)$ en fonction de q. La courbe théorique (ligne continue) a été calculée comme présenté dans le troisième chapitre. Le facteur de forme est celui d'une vésicule avec bicouche à profil gaussien. Nous avons combiné ce facteur de forme avec le facteur de structure calculé par la méthode de Hayter et Penfold, avec la renormalisation de Hansen et Hayter. Finalement, nous avons tenu compte de la résolution finie de l'appareil ($2\Delta\lambda/\lambda$=10%).

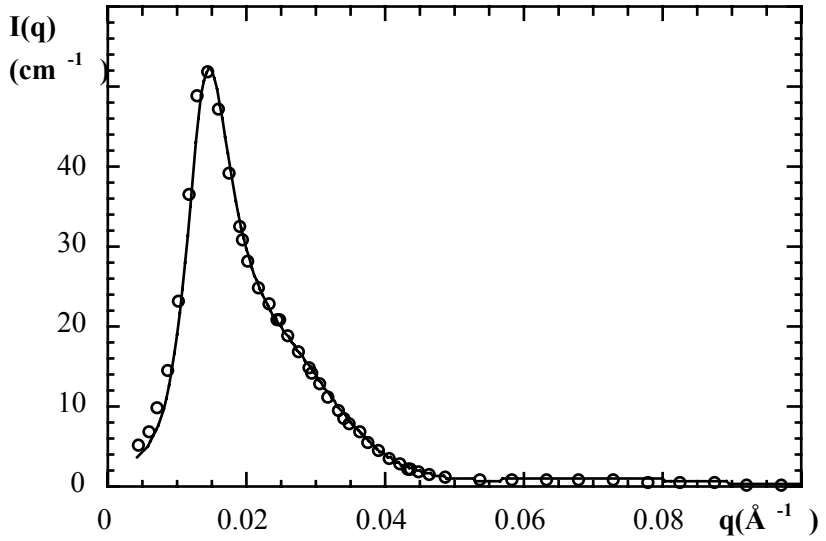


Figure IV.24:
cercles : intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=4.0%
ligne continue : facteur de forme d'une vésicule R=56±5Å en combinaison avec le facteur de structure de Hayter et Penfold et renormalisation de Hansen et Hayter, Q=25±3, polydispersité 28% , $2\Delta_\lambda/\lambda$=10%

Nous obtenons pour le rayon moyen R = 56±5Å, pour le nombre de charges Q=25±3 et pour la polydispersité 28%. L'ajustement reproduit bien le pic du facteur de structure à q_o = 0.015 Å, ainsi que les oscillations du facteur de forme et le comportement aux grands q.

Pour vérifier que l'intensité diffusée par des micelles est incompatible avec le spectre observé, nous avons également superposé le facteur de forme d'une sphère (en pointillés en figure IV.25). Pour cet échantillon, elles devraient avoir un rayon de 95 Å, ce qui poserait des problèmes d'empilement moléculaire. D'autre part, le facteur de forme d'une micelle s'atténue beaucoup plus rapidement aux grands vecteurs d'onde que celui observé expérimentalement.

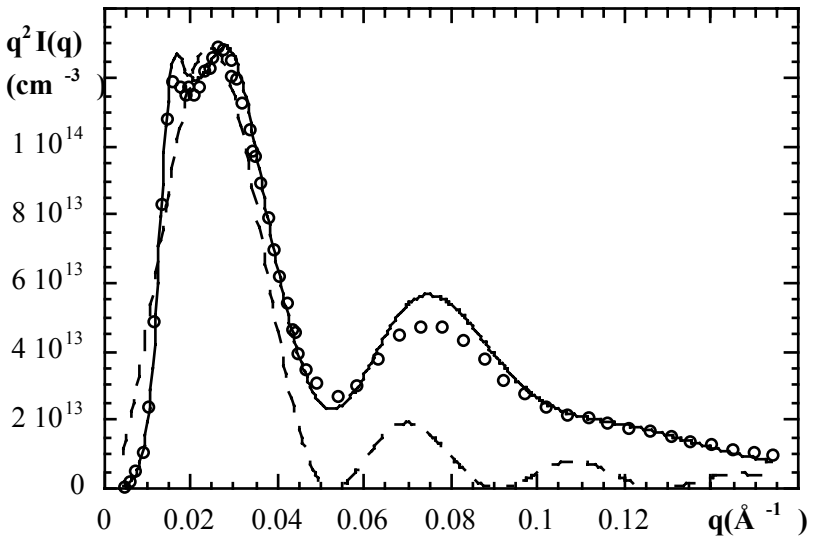


Figure IV.25:
cercles : intensité diffusée par l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=4.0%
ligne continue : cf. figure IV.24
ligne en traits : facteur de forme d'une sphère R_S=95 Å
en représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

- influence des détails techniques de la modélisation de l'intensité diffusée

Dans le troisième chapitre nous avons présenté deux modélisations possibles pour les facteurs de formes des microvésicules: un profil en créneau à travers la bicouche et un profil gaussien. Avec les deux modèles les positions des extrema caractéristiques du facteur de forme sont bien reproduites. De plus, on peut tenir compte ou non d'une polydispersité en taille des vésicules. L'introduction d'une telle polydispersité permet des ajustements de la partie aux grands vecteurs d'onde des spectres assez satisfaisants, cf. figure IV.24, au prix d'un léger décalage du rayon (ΔR<5Å).

Nous avons vérifié que les rayons obtenus en utilisant les quatre facteurs de formes possibles - en tenant compte ou non de la polydispersité - sont comparables entre eux à ±5Å près. Cette procédure nous permet aussi de contrôler l'influence du choix de la gaussienne comme fonction de distribution de taille: dans la mesure où le changement en R est faible lorsqu'on tient compte d'une polydispersité gaussienne, nous supposons

qu'une distribution aussi étroite mais asymétrique ne change que très peu la valeur moyenne de R.

Un dernier point important est le choix de la longueur de Debye utilisée dans la procédure de Hayter et Penfold. Nous l'avons calculée selon l'équation (II.41) même en présence de contre-ions uniquement. Pour un échantillon typique (Φ=1%, Γ=3%), elle est de l'ordre de 150 Å. Les essais avec d'autres longueurs caractéristiques (cf. section II.3.1) ou avec la longueur de Debye associée au solvant (de l'ordre de 1000 Å) ne permettent pas des ajustements satisfaisants.

- étude du rayon des microvésicules en fonction du taux de charge Γ

En figure IV.26, nous traçons les intensités diffusées (sous la forme $q^2I(q)$) pour des échantillons à concentration et taux de cotensioactif fixés: Φ=1.0%, Ω=0.50 et à taux de charge différents: Γ=2.0%, 3.0%, 5.0%:

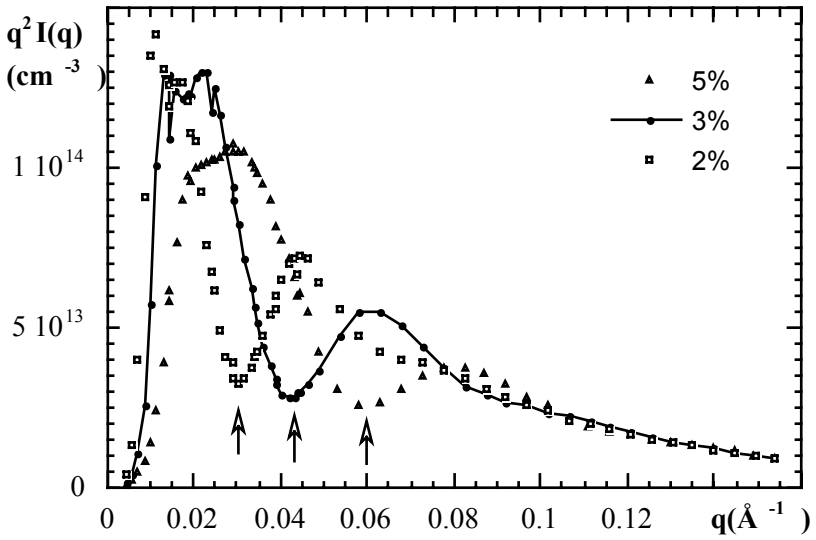


Figure IV.26: Intensités diffusées en fonction du taux de charge Γ (phase des vésicules)
carrés vides :Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=2.0%
cercles pleins : Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=3.0%
triangles : Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=5.0%
en représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

Le déplacement net des extrema avec le taux de charge Γ (flèches) met en évidence le changement de taille sous l'effet des charges électriques. A grand q, on observe la superposition des trois spectres, indiquant la même structure locale en bicouche.

Nous avons effectué une série de mesures sur une large gamme de taux de charge. Les résultats sont résumés dans le tableau IV.7. Il y a une diminution importante du rayon des vésicules lorsque l'on augmente le taux de charge. Pour des charges trop faibles (Γ=1.0%) ou trop élevées (Γ>7%), les ajustement des courbes théoriques se réduisent à une reproduction de la position des extrema caractéristiques du facteur de forme, de moins en moins prononcés. Nous supposons qu'il s'agit d'une superposition de plusieurs contributions: des micelles dans le cas "haute charge" et des lamelles planes dans le cas "faible charge", qui sont difficiles à séparer d'une façon univoque. Les valeurs données pour Γ=9.0% et 10.0% représentent donc plutôt une taille moyenne de vésicules et/ou de micelles.

D'une façon générale, la mesure des charges Q n'est pas très fiable pour les raisons discutées dans le troisième chapitre. Les barres d'erreurs sur Q ont été choisies de telle façon que d'une part les variations de la compressibilité osmotique $I(q\rightarrow 0)$ des courbes ajustées ne varient pas de plus de 20% environ autour de la valeur mesurée. D'autre part, les ajustements dans la gamme de charges Q donnée reproduisent la structure en "double bosse" due aux facteur de structure et du facteur de forme dans la représentation $q^2I(q)$ en fonction de q.

Tableau IV.7: La phase de vésicules (Ω=0.50, Φ=1.0% , sans sel): rayon moyen, nombre de charges Q et polydispersité des vésicules en fonction du taux de charge Γ

taux de charge Γ	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
1.0%	151±5	-	>50%
1.5%	122±5	25±10	40%
2.0%	99±5	40±3	35%
3.0%	71±5	37±3	31%
4.0%	56±5	35±3	28%
5.0%	50±5	25±3	30%
7.0%	42±5	24±3	35%
9.0%	35±5	20±3	-
10.0%	35±5	20±3	-

Dans le cas de très faible charge (Γ=1.0%) les ajustements reproduisent les oscillations du facteur de forme, mais la valeur élevée de la polydispersité indique qu'il y a probablement d'autres types d'agrégats en solution, par exemple des domaines lamellaires. De plus, le maximum du facteur de structure est sorti de la gamme des vecteurs d'onde observée. On ne peut donc pas déterminer le nombre de charges Q.

- étude du rayon moyen des microvésicules en fonction de la concentration Φ

En figure IV.27, nous traçons les intensités diffusées (sous la forme appropriée pour les bicouches $q^2I(q)$ en fonction de q) pour des échantillons à taux de charge et de cotensioactif fixés: Γ=5.0%, Ω=0.60 et pour des concentrations différentes: Φ=0.3%, 0.9%, 1.5%:

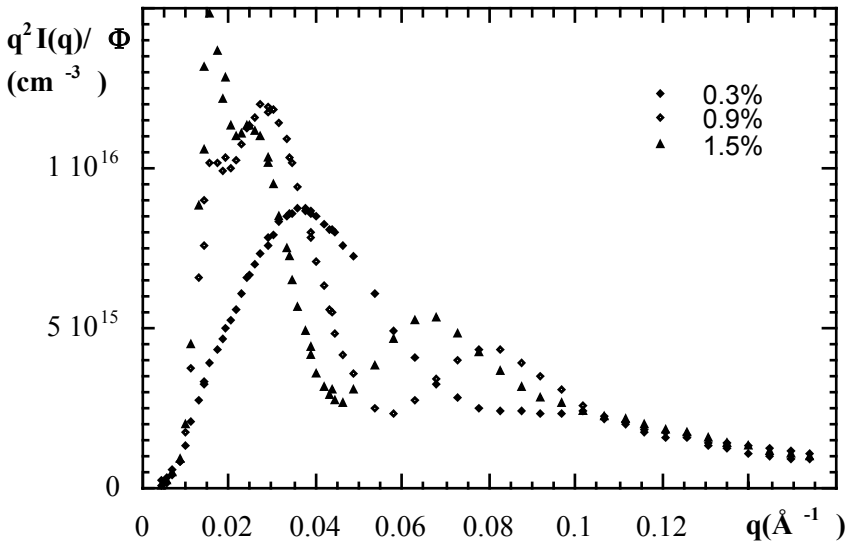


Figure IV.27: Intensités diffusées en fonction de la concentration Φ (phase des vésicules) normalisées par Φ
triangles :Φ=0.3%, Ω=0.60, Γ=5.0%
losanges vides : Φ=0.9%, Ω=0.60, Γ=5.0%
losanges pleins : Φ=1.5%, Ω=0.60, Γ=5.0%
en représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

Nous avons effectué une série de mesures systématiques en fonction de la concentration dont les résultats sont résumés dans le tableau IV.8:

Tableau IV.8: La phase de vésicules (Ω=0.60, Γ=5.0%, sans sel): rayon moyen, nombre de charges et polydispersité des vésicules en fonction de la concentration Φ

Φ	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
0.3%	34±5	25±3	>50%
0.6%	45±5	30±3	28%
0.9%	53±5	38±3	27%
1.2%	58±5	41±3	30%
1.5%	66±5	45±3	30%

Nous observons donc une augmentation faible mais significative du rayon des microvésicules avec la concentration Φ. Dans le cas très dilué, Φ=0.3%, on a probablement affaire à un mélange de micelles et de microvésicules, ce qui rend l'interprétation du spectre ambiguë. Dans le cadre de l'ajustement en termes de vésicules, cela s'exprime par une polydispersité très élevée.

Dans le tableau IV.9 nous résumons les résultats pour une ligne en concentration à charge élevée: Γ=10%. Tous les spectres de cette série sont difficiles à interpréter car il y a probablement coexistence de vésicules et de micelles. Néanmoins on trouve encore le comportement en bicouche aux grands vecteurs d'onde. Les oscillations caractéristiques du facteur de forme des vésicules sont superposées aux oscillations du facteur de forme des micelles, et le rayon mesuré est une moyenne entre les deux espèces. Un ajustement en termes de micelles seules est impossible.

Tableau IV.9: La phase de vésicules (Ω=0.60, Γ=10.0%): rayon moyen, nombre de charges et polydispersité des vésicules en fonction de la concentration Φ

Φ	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
0.6%	26±5	22±3	30%
0.9%	33±5	25±3	35%
1.2%	38±5	27±3	35%
1.5%	38±5	35±3	35%
1.8%	43±5	37±3	35%

Nous observons clairement une augmentation du rayon mesuré, indiquant soit que le rayon des vésicules croît avec la concentration, soit que la population des vésicules croît. Elles deviendraient ainsi les objets thermodynamiquement stables lorsque l'on augmente la concentration.

En tableau IV.10 nous rapportons les rayons mesurés pour la même ligne en concentration à taux de charge élevé Γ=10%, pour un faible taux d'électrolyte (0.5mM).

En ce qui concerne la mesure, les commentaires donnés pour la même ligne sans électrolyte s'appliquent toujours: il s'agit probablement d'un rayon moyen de micelles et de vésicules.

Nous observons un comportement équivalent à celui à taux d'électrolyte nul - le rayon croît avec la concentration -, à l'exception près que les vésicules sont plus grandes en présence d'électrolyte qu'en son absence. Nous allons nous intéresser à cette évolution du rayon en fonction de la salinité dans la section suivante.

Tableau IV.10: La phase de vésicules (Ω=0.60, Γ=10.0%, 0.5mM): rayon moyen, nombre de charges et polydispersité des vésicules en fonction de la concentration Φ

Φ	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
0.6%	36±5Å	24±3	33%
0.8%	37±5Å	18±3	35%
1.2%	43±5Å	31±3	40%
1.4%	44±5Å	31±3	35%
1.6%	47±5Å	41±3	38%

- étude du rayon des microvésicules en fonction de la salinité

En figure IV.28, nous traçons les spectres (sous la forme appropriée pour les bicouches $q^2I(q)$ en fonction de q) pour des échantillons à Φ=1.0%, Γ=5.0%, Ω=0.60 et à salinité (NaCl) différente: 0mM, 0.2mM et 0.4mM.

De nouveau, il y a un déplacement des oscillations du facteur de forme, tout en gardant le comportement aux grands q, caractéristique des bicouches. Le déplacement se fait vers les plus petits q, ce qui indique une croissance des vésicules lorsque l'on ajoute du sel.

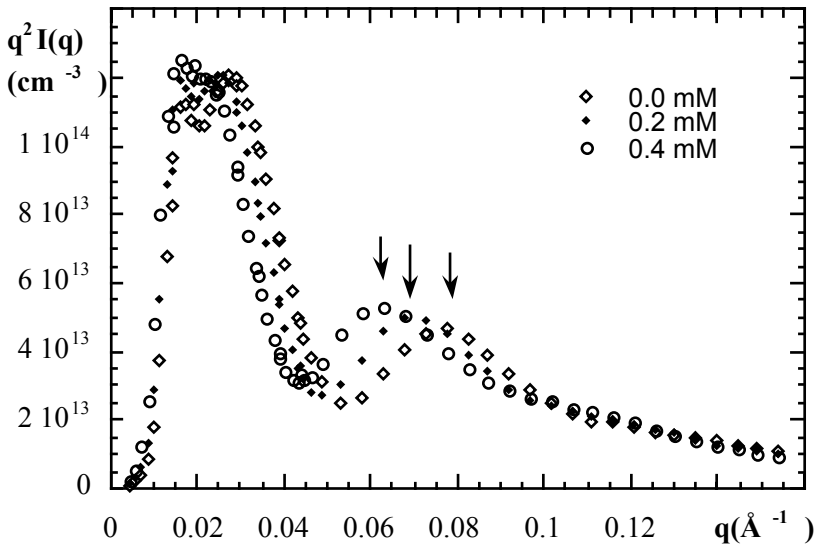


Figure IV.28: Intensités diffusées en fonction de la salinité (phase des vésicules)
losanges vides :Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%, 0 mM
losanges pleins : Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%, 0.2mM
cercles : Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%, 0.4mM
en représentation $q^2I(q)$ en fonction de q

Dans ce tableau IV.11 nous rassemblons les résultats des ajustements des courbes théoriques:

Tableau IV.11: La phase de vésicules (Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%): rayon moyen, nombre de charges et polydispersité des vésicules en fonction de la salinité

salinité (mM)	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
0	55±5	35±3	36%
0.1	55±5	34±3	34%
0.2	61±5	37±3	30%
0.3	61±5	37±3	29%
0.4	68±5	35±3	28%

- étude du rayon des microvésicules en fonction du taux de cotensioactif Ω

Dans le tableau IV.12 nous rapportons les rayons des microvésicules en fonction du taux de cotensioactif Ω.

Tableau IV.12: La phase de vésicules (Γ=3.55%, Φ=1.0% , sans sel): rayon moyen, nombre de charges et polydispersité des vésicules en fonction du taux de cotensioactif Ω

Ω	rayon moyen R (Å)	nombre de charges Q	polydispersité
0.40	64±5	35±3	35%
0.50	66±5	35±3	35%
0.60	66±5	35±3	35%
0.70	87±5	40±3	35%

Le rayon ne dépend pas du taux de cotensioactif pour 0.4<Ω<0.6, et fait un saut brusque à Ω=0.7. Nous n'avons pas d'interprétation pour ce comportement, mais il suggère une rigidification du module d'élasticité de courbure avec le taux de cotensioactif Ω.

- étude en température

Nous avons fait des mesures de diffusion des neutrons aux petits angles en fonction de la température. Dans la gamme de température étudiée 20°C < T < 70°C, les oscillations caractéristiques du facteur de forme des vésicules persistent sans changer de position. Le seul changement est la montée d'une diffusion centrale importante, probablement indicatrice d'une séparation de phase. Cependant, nous n'avons jamais observé de séparation macroscopique.

La question de l'existence des vésicules à l'équilibre thermodynamique est cruciale. Nous constatons que les rayons mesurés ne changent que très modérément avec la température. De plus ils ne dépendent pas de la manière dont les échantillons ont été préparés. Nous en concluons que la vésicule est la morphologie thermodynamiquement stable.

IV.4 Résultats de la diffusion de la lumière

Nous avons effectué des mesures de diffusion statique de la lumière avec les échantillons de la phase élastique. Toutes les intensités ont été rapportées à celle diffusée par le benzène I_B.

La première observation est celle d'un speckle (cf. figure IV.29), typique pour les systèmes non-ergodiques: ceci implique qu'une partie des fluctuations d'indice de réfraction révélées par la lumière diffusée sont "gelées" et restent stationnaires dans le temps. Pour s'affranchir de cet effet nous avons soumis les échantillons à une rotation permanente pendant la mesure à l'aide d'un petit moteur électrique afin de moyenner ces fluctuations "gelées" (environ 1 tour/second). Nous obtenons ainsi des spectres bien lisses.

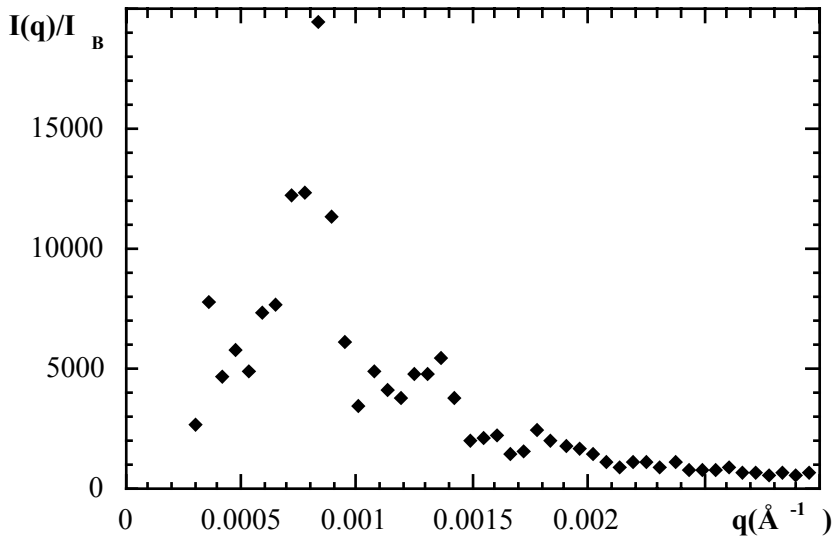


Figure IV.29: Intensité en diffusion de la lumière: exemple d'un speckle pour un échantillon typique: Φ=4.5%, Ω=0.65, Γ=3.55%

Nous avons trouvé deux types de comportements de l'intensité diffusée I(q) en fonction de q, selon l'histoire de l'échantillon.

Le spectre de diffusion de la lumière d'un certain nombre d'échantillons dans la gamme de cotensioactif $0.55<\Omega<0.65$ à $4.5\%<\Phi<5.5\%$ et Γ=3.55% comporte un pic à

q_1=0.00078Å^{-1}, avec un deuxième ordre moins prononcé à q_2= 0.00141 Å^{-1}. Ceci est illustré par les losanges en figure IV.30.

Nous interprétons ce premier type de spectre comme un ordre "liquide" d'objets, corrélés à courte distance (premier voisin), mais décorrélés à grande échelle. La distance moyenne entre objets vaut $d = \frac{2\pi}{q_o} \approx 8000$ Å.

Pour concilier cet aspect avec les résultats de la diffusion des neutrons aux petits angles que nous avions interprétés en termes d'une phase lamellaire électrostatiquement rigidifiée, nous proposons un modèle en "oignon smectique": un empilement de coques sphériques de bicouches, séparées par une distance égale au pas smectique. Ce dernier n'ayant pas changé lorsque l'on a ajouté les charges électriques, nous pouvons en déduire que les oignons se touchent. Il s'agit donc d'un empilement compact d'oignons smectiques, désordonné à grande échelle.

La texture en oignons donne une explication à l'absence de biréfringence d'une phase lamellaire si rigide: la taille des oignons étant de l'ordre de la longueur d'onde de la lumière, la moyenne du directeur smectique local sur toute la sphère conduit à une isotropie de l'échantillon à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière.

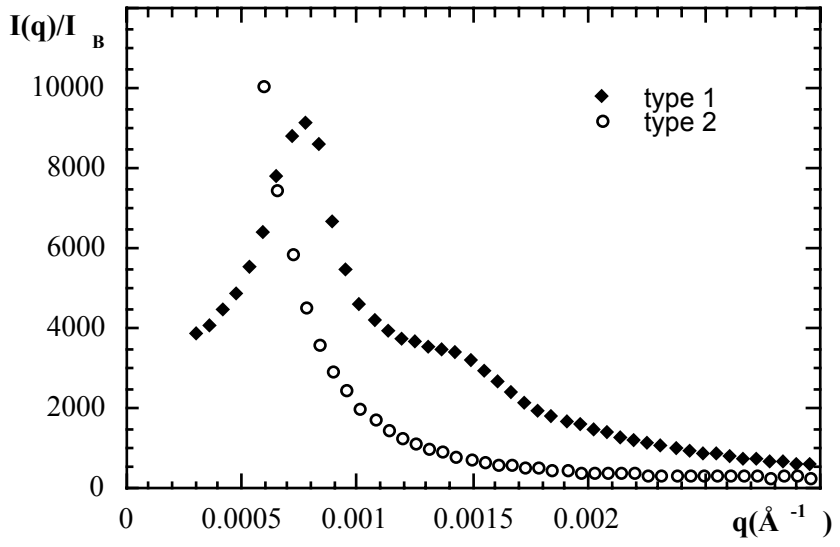


Figure IV.30: Intensité en diffusion de la lumière
losanges pleins : Φ=4.5%, Ω=0.65, Γ=3.55%
cercles : Φ=5.0%, Ω=0.6, Γ=3.0% après traitement thermique

Il y a un deuxième type de spectre, obtenu soit avec des échantillons hors de la gamme citée ci-dessus, soit en chauffant un des échantillons au delà de 50°C et en le refroidissant à température ambiante ensuite. Il est représenté en figure IV.30 par les cercles.

L'intensité monte fortement pour $q \to 0$, et le spectre ne comporte plus de pic. Nous avons essayé de caractériser la divergence (quelque part entre $q^{-1.5}$ et $q^{-2.8}$, selon les échantillons), mais il est impossible d'en tirer une taille typique ou des informations sur la structure de la phase.

L'ensemble des expériences suggère que l'ordre à courte distance - lié à une distribution de taille moyenne relativement monodisperse - est le résultat de conditions de nucléation et croissances des oignons très spéciales. Sous le traitement thermique nous avons imposé des conditions de nucléation différentes, conduisant probablement à une distribution très polydisperse d'oignons. Néanmoins, l'absence de biréfringence indique que des objets isotropes - des oignons smectiques - restent les objets stables.

Nous remarquons que les échantillons qui donnent des spectres du premier type peuvent toujours être traités thermiquement pour donner un spectre du deuxième type, alors que nous n'avons jamais obtenu le contraire. Nous pensons que le premier type d'échantillon est dans un état d'équilibre métastable, ce qui correspondrait aussi à la non-ergodicité observée. De plus, nous avons pu montrer que l'on peut créer une texture de sphérulites de taille environ 0.1-0.5 mm et visibles à l'œil nu en lumière polarisante en cisaillant un échantillon (Ω=0.60, Φ=5.0%, Γ=3.0%) de la phase lamellaire chargée dans une cellule de Couette. Ce comportement est analogue à celui observée par Diat et al [Diat]. Il suggère de nouveau que cette phase est proche du seuil d'une instabilité de courbure, et que l'on peut éventuellement former des "oignons" smectiques ou des défauts du type "sphérulite" en piégeant le système dans un état métastable.

Dans la littérature, on trouve plusieurs systèmes avec des comportements similaires [Dubois 91 et 93, Auguste]. Les deux groupes décrivent une texture en oignons smectiques, de taille de l'ordre du micron - Dubois et al rapportent un spectre avec pic en diffusion de la lumière - et thermodynamiquement métastables. Comme dans le système triton X-100/octanol/CPCl/eau, les oignons se forment aux faibles concentrations et aux taux élevés de cotensioactif.

IV.5 Résultats de la conductimétrie

Les mesures de conductivité apportent une indication supplémentaire en faveur des microvésicules. Nous avons utilisé un conductimètre commercial: Microprocessor Conductivity Meter, LF 537 (WTW, Weilheim, Allemagne). Toutes les mesures ont été effectuées à 20°C et à 1000 Hz.

Dans cette section, nous comparons la conductivité de solutions micellaires et vésiculaires, et observons une baisse significative lorsqu'on passe de Ω=0 (micelles) à Ω=0.60 (vésicules), cf. la figure IV.31 et le tableau IV.13. Cette mesure se fait à concentration Φ=1.0% et taux de charge Γ=4.0% constants, ce qui veut dire que la topologie de la solution change.

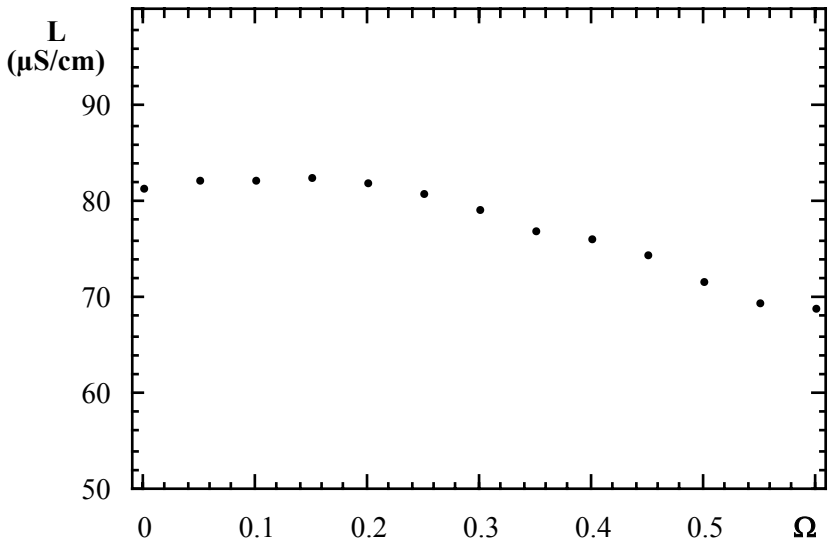


Figure IV.31: Conductivité en fonction du taux de cotensioactif Ω pour Φ=1.0% et Γ=4.0%. La baisse correspond à la transformation de forme micelles globulaires - micelles cylindriques - vésicules

Tableau IV.13: Résumé des résultats de la conductimétrie (Φ = 1.0%, Γ = 4.0%, sans sel): conductivité en fonction du taux de cotensioactif Ω

Ω	conductivité (µS/cm)	Ω	conductivité (µS/cm)
0.0	81.5	0.35	76.9
0.05	82.4	0.40	76.2
0.10	82.4	0.45	74.4
0.15	82.6	0.50	71.7
0.20	82.0	0.55	69.5
0.25	80.8	0.60	68.9
0.30	79.2		

Nous nous intéressons maintenant à la différence entre la conductivité de la solution micellaire et celle de la solution vésiculaire en fonction de la concentration Φ. Nous avons résumé les résultats dans les deux tableaux ci dessous, IV.14 et IV.15. Ils sont représentés graphiquement en figure IV.32.

Tableau IV.14: Résumé des résultats de la conductimétrie pour Ω = 0.60, Γ = 4.0%, sans sel: conductivité de la phase des vésicules en fonction de la concentration Φ

Φ	conductivité (µS/cm)	Φ	conductivité (µS/cm)
0.1%	11.3	0.9%	62.7
0.2%	20.0	1.0%	67.6
0.3%	27.8	1.1%	74.0
0.4%	34.7	1.2%	75.9
0.5%	42.6	1.3%	81.6
0.6%	46.9	1.4%	85.4
0.7%	53.7	1.5%	89.4
0.8%	59.0		

Tableau IV.15: Résumé des résultats de la conductimétrie pour $\Omega = 0$, $\Gamma = 4.0\%$, sans sel: conductivité de la phase micellaire en fonction de la concentration Φ

Φ	conductivité (µS/cm)	Φ	conductivité (µS/cm)
0.1%	12.2	0.9%	79.3
0.2%	19.7	1.0%	86.4
0.3%	28.6	1.1%	91.4
0.4%	36.5	1.2%	104.5
0.5%	46.3	1.3%	107.4
0.6%	53.9	1.4%	118.8
0.7%	60.4	1.5%	124.4
0.8%	70.0		

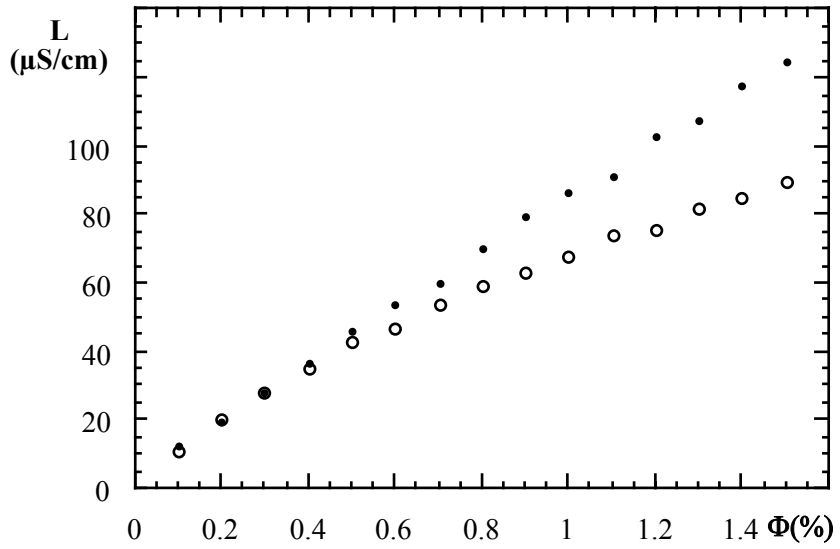


Figure IV.32: Conductivité de la phase de vésicules (en cercles vides) et celle de la phase micellaire (en points pleins) en fonction de la concentration Φ

Pour les faibles concentrations $\Phi<0.3\%$, la conductivité des solutions à $\Omega = 0$ et à $\Omega = 0.60$ est quasiment identique, indiquant qu'il s'agit majoritairement de micelles dans les deux cas. Cela est en accord avec les résultats de la diffusion des neutrons, tableau IV.8:

le spectre à Φ=0.3% est difficile à interpréter en termes de vésicules seules, exprimé par la polydispersité en taille élevée.

En chapitre V nous proposerons des modèles susceptibles d'expliquer la baisse de la conductivité quantitativement.

IV.6 Conclusion de la partie expérimentale

Nous avons montré qu'à faible taux de cotensioactif Ω les micelles, globulaires ou allongées, sont les agrégats supramoléculaires stables, et cela indépendamment de la concentration et de la charge.

Dans le système neutre, l'augmentation du taux de cotensioactif Ω entraîne une diminution de la courbure spontanée des agrégats: à partir des micelles globulaires nous obtenons des micelles allongées flexibles et finalement des bicouches en moyenne planes.

Dans le système chargé, la bicouche est toujours la géométrie moléculaire préférée à Ω élevé, mais elle est organisée différemment à grande échelle. Pour des concentrations intermédiaires (Φ>5%), le système est microscopiquement lamellaire, avec les pics de Bragg correspondants. Macroscopiquement la phase n'est que très peu biréfringente. Les résultats de la diffusion statique de la lumière suggèrent qu'il s'agit d'un empilement smectique sous forme d'oignons, ce qui explique la faible anisotropie observée.

A grande dilution (Φ=1%), pour Ω élevé, une nouvelle phase de vésicules d'un rayon typiquement inférieur à 100 Å apparaît. Elle occupe un domaine de stabilité mince dans le diagramme de phase, mais nous avons pu mettre en évidence qu'il s'agit d'une vraie phase à l'équilibre thermodynamique. Nous l'avons analysée en détail en diffusion des neutrons, en utilisant le facteur de forme d'une vésicule, le facteur de structure de Hayter et Penfold avec la renormalisation de Hansen et Hayter. De plus, nous avons tenu compte de la polydispersité en taille et de la fonction d'appareil.

Nous avons pu montrer que la taille des vésicules dépend fortement des paramètres expérimentaux: le rayon diminue lorsque l'on augmente le taux de charge, et les

vésicules grandissent lorsque l'on écrante les charges en ajoutant du sel ou lorsque l'on augmente la concentration. Les dépendances observées ainsi que la reproductibilité des expériences indiquent de nouveau qu'il s'agit d'une phase de vésicules à l'équilibre thermodynamique.

En conclusion, nous constatons que l'addition de charges électriques a des effets importants sur l'état de courbure des bicouches amphiphiles. Pour des concentrations intermédiaires, le lamellaire se courbe globalement pour former des oignons smectiques, conformément à ce qui a été rapporté dans la littérature [Auguste, Dubois 91 et 93]. A grande dilution, les lamelles se courbent individuellement pour former des vésicules indépendantes les unes des autres. Ces vésicules présentent un état de courbure extrême, avec un rayon de courbure comparable en ordre de grandeur à l'épaisseur de la membrane. Finalement, nous avons mis en évidence que le rayon de courbure dépend d'une façon spectaculaire du taux de charge Γ, et nous avons mesuré l'évolution du rayon en fonction des autres paramètres expérimentaux, à savoir la concentration et la salinité.

Références

Auguste F., Douliez J.P., Bellocq A.M., Dufourc E.J., *Langmuir 1997*, **13**,666-672

Brasher L.L., Herrington K.L., Kaler E.W., *Langmuir 1995*, **11**, 4267-4277

Diat O., Roux D.,*J Phys II France 1993*, **3**, 9-14

Dubois M., Zemb Th., *Langmuir 1991*, **7**, 1352-1360

Dubois M., Gulik-Krzywicki T., Cabane B., *Langmuir 1993*, **9**, 673

Hervé P., Roux D., Bellocq A.M., Nallet F., Gulik-Krzywicki T., *J Phys II France 1993* , **3**, 1255-1270

Hoffmann H., Thunig C., Schmiedel P., Munkert U., *Langmuir 1994*, **10**, 3982-3981

Hoffmann H., Munkert U., Thunig C., Valiente M., *J Colloid Interface Sci 1994*, **163**, 217-228

Kaler E.W.,Murthy A.K.,Rodriguez B.E., Zasadzinski J.A.N., *Science 1989*, **245**, 1371-1374

Kaler E.W., Herrington K.L., Murthy A.K., Zasadzinski J.A.N., *J Phys Chem 1992*, **96**, 6698

Oberdisse J., Couve C., Appell J., Berret J.F., Ligoure C., Porte G., *Langmuir 1996*, **12**,1212-1218

Radlinska E.Z., Ninham B.W., Dalbiez J.P., Zemb Th., *Coll Surf 1990*, **46**, 213-230

Radlinska E.Z., Zemb T.N., Dalbiez J.P., Ninham B.W., *Langmuir 1993*, **9**, 2844-2850

Ristori S., Appell J., Porte G., *Langmuir 1996*, **12**, 686-690

Schomäcker R., Strey R., *J Phys Chem 1994*, **98** (14), 3908-3912

Thunig C., Platz G., Hoffmann H., workshop on "Structure and Conformation of Amphiphilic Membranes", Jülich 1991

Würtz J., Hoffmann H., *J Colloid Interface Sci 1995*, **175**, 304-317

CHAPITRE CINQUIEME

Modélisation

V.1 Introduction

V.1.1 Motivation

Dans la partie expérimentale nous avons mis en évidence l'instabilité de courbure de bicouches chargées et caractérisé les nouveaux agrégats, les vésicules. De plus, nous avons mesuré l'évolution de leur taille moyenne en fonction de différents paramètres expérimentaux: la charge, la concentration, la force ionique et le rapport cotensioactif sur tensioactif.

Dans le deuxième chapitre, nous avons résumé les théories proposées pour expliquer l'instabilité de courbure observée, notamment celles de Safran et al et de Porte et Ligoure [Safran, Porte], qui reposent sur les expressions calculées par Winterhalter et Helfrich et Lekkerkerker [Winterhalter, Lekkerkerker]. Compte tenu du caractère électrostatique de l'instabilité, il semble peu probable que la théorie de Safran puisse expliquer les résultats que nous observons. Quant à celle de Porte et Ligoure, elle constitue une généralisation de la théorie électrostatique de Lekkerkerker et une synthèse avec les idées de Safran et al. Elle s'applique à une bicouche isolée et ne fait aucune prédiction sur la taille des objets courbés.

Dans ce chapitre, nous décrirons un modèle électrostatique quantitatif, capable de prédire la taille des vésicules ainsi que son évolution avec les paramètres expérimentaux. Nous confronterons les résultats de ce modèle aux expériences présentées dans le quatrième chapitre.

V.1.2 Cellule de Wigner-Seitz

En 1955 Marcus a proposé d'étudier la thermodynamique d'une solution de polyélectrolytes en utilisant un modèle en cellules analogues aux cellules de Wigner-Seitz de la physique du solide [Marcus]. L'approximation consiste en une description de l'environnement moyen d'un objet. La cellule restreint le volume accessible aux ions en solution ce qui permet de tenir compte d'une façon approchée de l'interaction entre objets chargés. Un modèle en cellule permet donc d'étudier des effets de concentration finie d'objets supramoléculaires.

Nous choisissons une cellule de même géométrie que les vésicules, c'est-à-dire sphérique. Ce choix correspond à la symétrie du gaz isotrope des vésicules. Le rayon de la cellule, R_{cell}, dépend de la taille de la vésicule et de la fraction volumique Φ de tensioactif. Il est choisi de telle façon que les concentrations de tous les composants dans la cellule soient égales aux concentrations globales:

$$R_{cell} = \sqrt[3]{\frac{R_e^3 - R_i^3}{\Phi}} \tag{V.1}$$

où R_e est le rayon extérieur et R_i le rayon intérieur.

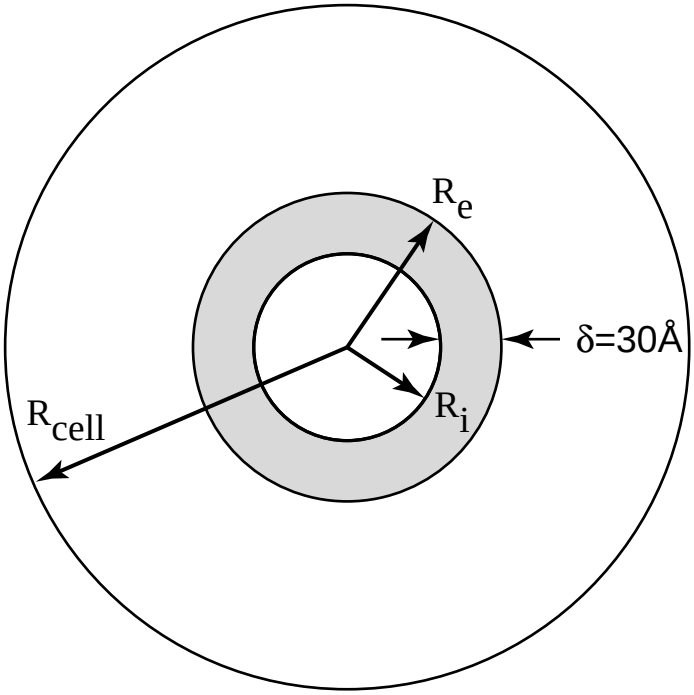


Figure V.1: Schéma de la cellule de Wigner-Seitz d'une vésicule

Le rayon moyen R et l'épaisseur de la bicouche δ sont donnés par:

$$R = \frac{R_i + R_e}{2}$$
$$\delta = R_e - R_i \qquad \text{(V.2)}$$

L'épaisseur de la bicouche δ est fixée à 30Å, sa valeur expérimentale. La conservation de la matière nous permet de trouver le rayon extérieur maximal dans un tel modèle de cellule, en posant $R_{cell}=R_e=R_e^{max}$ en équation V.1. On obtient:

$$R_e^{max} = \frac{\delta}{1 - \sqrt[3]{1 - \Phi}} \qquad \text{(V.3)}$$

Pour $R_e > R_e^{max}$ la taille de la cellule serait inférieure à la taille de la vésicule.

Le nombre d'agrégation N_a et le nombre de molécules chargées N d'une vésicule de rayon moyen R et de volume V(R) donnés[1] sont fixés par le volume moyen d'une molécule de tensioactif V_m et par le taux de charge Γ. Ce dernier étant un rapport massique, nous l'exprimons comme la proportion en nombre de molécules chargées, dénoté P_c . Nous donnons les expressions de V_m et P_c dans l'appendice A. On obtient:

$$N_a = \frac{V(R)}{V_m}$$
$$N = P_c N_a \qquad \text{(V.4)}$$

Pour l'estimation de l'entropie de mélange des molécules de tensioactif ionique et non-ionique à l'intérieur d'une monocouche nous allons avoir recours à un modèle sur réseau. Pour cela, nous estimons le nombre de sites S_i sur la monocouche intérieure et celui sur la monocouche extérieure S_e :

$$S_i = N_a \frac{R_i^2}{R_i^2 + R_e^2}$$
$$S_e = N_a \frac{R_e^2}{R_i^2 + R_e^2} \qquad \text{(V.5)}$$

Nous tenons ainsi compte de la courbure responsable du nombre différent de sites sur les deux monocouches.

V.2 Microvésicules: Deux modèles simples

Nous envisageons d'abord deux modèles simplistes qui retiennent néanmoins certains caractères essentiels du problème physique. Ils ont le mérite de reproduire certains comportements observés expérimentalement, mais ne peuvent décrire toutes les situations, par exemple l'effet de l'électrolyte ou de la concentration.

---

[1] Nous préférons le volume moléculaire à la surface par tête polaire pour éviter les problèmes de (non-) conservation de surface d'une bicouche courbée.

V.2.1 Modèle du type "loi d'échelle"

Nous essayons d'estimer l'évolution de l'énergie électrostatique et du rayon des vésicules en fonction de la densité de charges dans un modèle très simplifié. Les éléments de base sont l'énergie de courbure de Helfrich, $8\pi\tilde{\kappa}_{bic}$ par sphère, cf. équation (II.9), et l'énergie électrostatique.

La contrainte de conservation de la matière à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz impose le rayon de la cellule de Wigner-Seitz. En moyenne, chaque vésicule de rayon moyen R occupe un volume $\frac{4\pi}{3} R_{cell}^3$. Le rayon R_{cell} de cette cellule de Wigner-Seitz vérifie approximativement (dans la limite des grands rayons):

$$\Phi = \frac{4\pi R^2 \delta}{\frac{4\pi}{3} R_{cell}^3} \propto \frac{R^2 \delta}{R_{cell}^3} \tag{V.6}$$

Au lieu de calculer les profils ioniques comme nous nous proposons de le faire en section V.3, nous approchons l'énergie électrostatique par celle d'une coque de rayon R portant Q charges électriques, en absence de contre-ions. Nous allons ignorer toutes les contributions entropiques. L'énergie électrostatique peut grossièrement être écrite comme proportionnelle au carré de la charge divisé par le rayon de la vésicule:

$$F_{el} \propto \frac{Q^2}{R} \tag{V.7}$$

Le nombre de charges Q de la vésicule est proportionnelle à sa surface

$$Q \propto \sigma R^2 \propto \Gamma R^2 \tag{V.8}$$

La densité de charges σ à la surface est proportionnelle au taux de charge Γ, le paramètre de contrôle expérimental. En utilisant l'équation V.6, nous obtenons pour la contribution électrostatique à l'énergie par unité de volume:

$$\frac{F_{el}}{V_{cell}} \propto \frac{\Gamma^2 \Phi R}{\delta} \propto R \tag{V.9}$$

L'énergie électrique par unité de volume est donc une fonction linéairement croissante (les constantes de proportionnalité sont positives) du rayon. Cette croissance peut paraître surprenante, mais elle sera confirmée par le calcul numérique exact. Pour des raisons de stabilité, il faut une contribution antagoniste, décroissante avec le rayon, qui empêchera les vésicules de s'effondrer. Cette contribution est l'énergie de courbure qui stabilise la vésicule et favorise des rayons plus grands. Par unité de volume, elle s'écrit:

$$\frac{F_c}{V_{cell}} \propto \frac{\tilde{\kappa}_{bic} \Phi}{\delta R^2} \tag{V.10}$$

ce qui est bien décroissant avec R. Minimisant la somme des équations (V.9) et (V.10)

par rapport à R, nous obtenons le rayon correspondant au minimum d'énergie:

$$R_{opt} \propto \frac{\tilde{\kappa}^{1/3}}{\Gamma^{2/3}} \tag{V.11}$$

Le rayon optimum décroît avec le taux de charge Γ, ce qui correspond au comportement observé. En figure V.4, nous comparons ce résultat (l'équation V.11) à l'expérience dans laquelle nous avons mesuré le rayon des vésicules en fonction du taux de charge, cf. le quatrième chapitre. Nous remarquons que R_{opt} est indépendant de la concentration et du taux d'électrolyte. Ce modèle excessivement rudimentaire n'est donc pas capable de se prononcer sur les dépendances du rayon de la concentration et du taux d'électrolyte mises en évidence dans l'expérience.

La limitation principale de ce modèle est l'absence de contre-ions. Ainsi, la cellule n'est pas électriquement neutre, et l'énergie électrostatique provient d'un champ qui s'étend jusqu'à des distances infinies, ce qui n'est pas cohérent avec le concept de cellule. Dans un deuxième modèle toujours simplifié, nous essayons de combler ces lacunes.

V.2.2 Modèle à distribution homogène des charges

Le modèle simplifié dans la dernière section peut être amélioré en calculant l'énergie électrique d'une configuration ionique qui correspond à la géométrie vésiculaire à l'intérieur d'une cellule globalement électroneutre.

Cette configuration consiste en une coque sphérique chargée, entourée par les contre-ions pour assurer l'électroneutralité.

Le nombre d'ions N dans la bicouche est égal au nombre de contre-ions en solution. N peut être déterminé comme indiqué en section V.1.2. Dans ce deuxième modèle simple, on distribue les contre-ions d'une façon homogène en solution, afin de remplir la cellule de Wigner-Seitz, dont le rayon R_{cell} est donné par l'équation (V.1). La densité numérique n des contre-ions est:

$$n = \frac{N}{\frac{4\pi}{3}\left(R_{cell}^3 - \left(R_e^3 - R_i^3\right)\right)} \tag{V.12}$$

Cette densité est supposée constante partout dans la cellule.

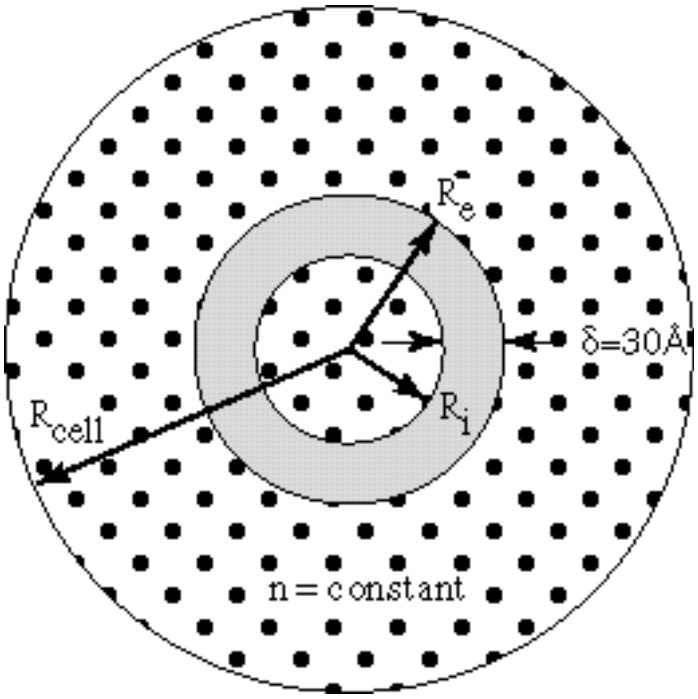


Figure V.2: Schéma de la cellule de Wigner-Seitz d'une vésicule avec densité de charges n constante

L'énergie électrique se calcule maintenant aisément. Là encore nous négligeons toute contribution entropique. Nous commençons par le calcul du champ électrique E à une distance r du centre en utilisant le théorème de Gauß:

$$E(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o r^2} Q_{tot}(r) \tag{V.13}$$

où $Q_{tot}(r)$ est la charge totale à l'intérieur de la sphère de rayon r. Pour $r<R_i$, Q_{tot} est la charge des contre-ions de charge (-e):

$$Q_{tot}(r) = \frac{4\pi}{3} (-e)\, n\, r^3 \tag{V.14}$$

Pour $r>R_e$, il faut aussi tenir compte des ions dans la bicouche:

$$Q_{tot}(r) = \frac{4\pi}{3} (-e)\, n\, (r^3 - (R_e^3 - R_i^3)) + N\, e \tag{V.15}$$

L'expression générale pour l'énergie électrique est donnée dans le deuxième chapitre, équation (II.44):

$$U = \frac{\varepsilon\varepsilon_o}{2} \int |\nabla\psi|^2\, dV$$

Les expressions pour U sont analytiques, mais relativement lourdes et nous les expliciterons en appendice D. Par souci de simplicité, nous nous limitons à une bicouche conductrice, avec une répartition des charges sur les monocouches de telle façon que le champ électrique soit nul à l'intérieur de la bicouche.

Le résultat, comme dans le premier modèle (section V.2.1), est que l'énergie électrique par unité de volume croît avec le rayon. Pour éviter l'effondrement des vésicules, nous introduisons de nouveau l'énergie de courbure intrinsèque de la bicouche $8\pi\tilde{\kappa}_{bic}$. Pour des charges suffisamment grandes, les deux effets antagonistes donnent un rayon R_{opt} où l'énergie totale est minimale. Ceci est illustré en figure V.3.

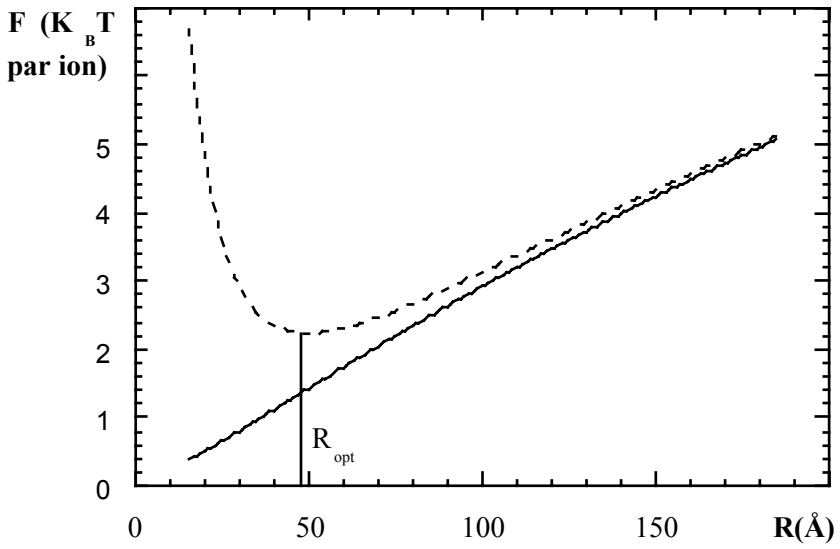


Figure V.3: Résultat du modèle à densité ionique constante: énergie libre de la double couche électrique (ligne continue) et énergie libre totale (avec contribution intrinsèque) en fonction du rayon moyen de la vésicule

La comparaison entre les prédictions R_{opt} du modèle et les résultats expérimentaux, voir figure V.4, montre que ce modèle reproduit l'évolution du rayon moyen des microvésicules avec la charge. Le module d'élasticité de courbure intrinsèque utilisé dans ces ajustements vaut $\tilde{\kappa}_{bic} = 5.6 \pm 0.5\ K_B T$.

L'évolution du rayon des vésicules avec le taux d'électrolyte ne peut pas être décrite par ce modèle car une paire d'ions ne contribue pas dans la mesure où seulement la densité de charge moyenne intervient. En ce qui concerne la dépendance en concentration Φ, le modèle fait une prédiction, mais l'accord avec la mesure est plutôt médiocre, cf. figure V.5. Néanmoins, le rayon moyen augmente avec la concentration, comme observé expérimentalement.

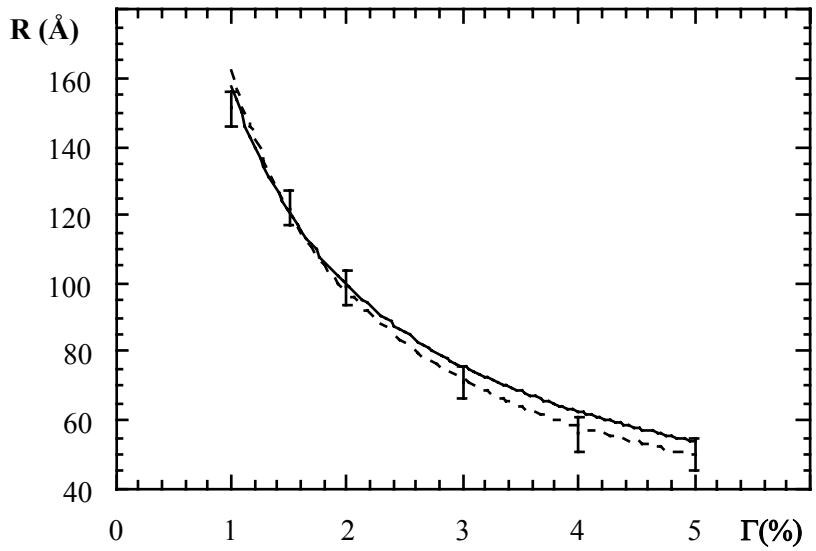


Figure V.4: Résultats des modèles simples; comparaison des rayons moyens observés expérimentalement (barres d'erreur) en fonction du taux de charge Γ, le modèle du type loi d'échelle (en ligne continue) et le modèle à densité de charge homogène (en pointillés)

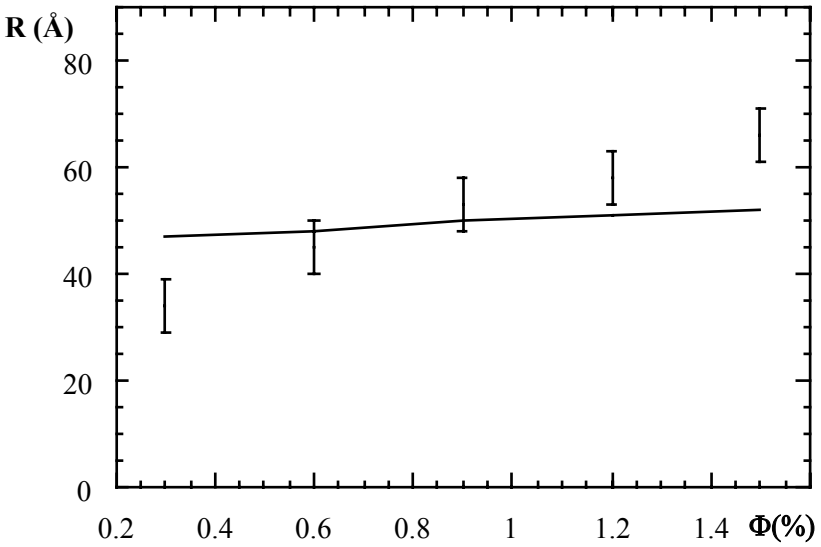


Figure V.5: Résultats des modèles simples; comparaison des rayons moyens observés expérimentalement (barres d'erreur) en fonction de la concentration Φ avec le modèle à densité de charge homogène

V.3 Modèle Poisson-Boltzmann en cellule

V.3.1 Position du problème

Nous nous proposons de construire un modèle quantitatif, capable de reproduire les résultats expérimentaux décrits au quatrième chapitre: l'évolution du rayon des microvésicules en fonction des paramètres expérimentaux. C'est un modèle en cellule (cellules de Wigner-Seitz), ce qui permet de surmonter les problèmes des théories traitant une bicouche isolée, incapables à priori de se prononcer sur des effets de concentration.

Le modèle est basé sur une détermination de l'énergie libre de la double couche électrique dans le cadre de la théorie de Poisson-Boltzmann. De plus, il fait intervenir la contribution intrinsèque à l'énergie de courbure, c'est-à-dire l'énergie de courbure de la bicouche neutre, et l'entropie de mélange des vésicules. Nous en déduirons une expression de la fonction de distribution de taille des microvésicules [Oberdisse].

Le cadre général du modèle est du même type que les modèles (non-électrostatiques) proposés par Simons et al et Morse et al [Simons, Morse], très similaire à la modélisation par Safran et al de l'effet de l'entropie de mélange à grande dilution présenté en section II.2.2 [Safran].

Nous confronterons les prédictions du modèle en section V.4 aux résultats des expériences.

V.3.2 Mise en œuvre d'un modèle électrostatique

Le principe du modèle est de placer tous les ions sur les deux monocouches et les co- et contre-ions soit à l'intérieur soit à l'extérieur de la vésicule, de telle manière que l'énergie libre de la double couche électrique $F^{vés}(R)$ par vésicule de rayon R soit minimale. Les ions en solution sont distribués conformément à l'équation de Poisson-Boltzmann, équation II.34. En ce qui concerne la nature de la bicouche, nous la supposons non-conductrice, constituée d'une huile de constante diélectrique ε_{huile}, et portant les ions à l'interface eau-huile. Ces charges sont libres de passer d'une monocouche à l'autre ("flip"), si cela permet de diminuer l'énergie libre totale.

Le nombre d'agrégation N_a, le nombres de charges dans la bicouche N et le nombre de sites S_i et S_e ont été définis dans la section V.2, où nous présentons la cellule de Wigner-Seitz en détail.

V.3.2.1 Définition de la configuration ionique (α,β,γ)

La première étape consiste à placer les ions. En ce qui concerne les ions incorporés dans la bicouche, ils se trouvent essentiellement à l'interface eau-cœur hydrophobe, soit sur la monocouche intérieure d'une vésicule, soit sur la monocouche extérieure. Etant donnée la faible quantité de charges que nous ajoutons ($\Gamma<<1$), nous supposons que le taux de dissociation est égal à 1. Nous paramétrons la répartition des charges sur les bicouches par la fraction du nombre total de charges γ, variant entre 0 et 1[2]. Le nombre de charges sur la monocouche intérieure est γN, celui sur la monocouche extérieure $(1-\gamma)N$. La fraction de sites occupés par des molécules chargées dans la monocouche intérieure φ_i (ou dans la monocouche extérieure φ_e) est donnée par:

$$\varphi_i = \frac{\gamma N}{S_i}$$

$$\varphi_e = \frac{(1-\gamma)N}{S_e} \qquad \text{(V.16)}$$

La répartition des co- et contre-ions entre le milieux aqueux à l'intérieur et à l'extérieur de la vésicule est effectuée d'une façon analogue, paramétrée par α et β. Appelons N_- le nombre total de contre-ions dans la cellule et N_+ le nombre de co-ions. Le nombre de contre-ions à l'intérieur {resp. extérieur} de la vésicule est donné par αN_- {resp. $(1-\alpha)N_-$}, et celui des co-ions à l'intérieur {resp. extérieur} par βN_+ {resp. $(1-\beta)\ N_+$}. Nous appelons configuration un triplet (α,β,γ) donné. Pour des raisons de conservation de charge, on a évidemment:

$$N_+ + N = N_- \qquad \text{(V.17)}$$

V.3.2.2 Conditions aux limites

Les densités de charges σ_i et σ_e aux surfaces des deux monocouches (intérieure et extérieure) sont:

$$\sigma_i = \frac{\gamma Ne}{4\pi R_i^2}$$

$$\sigma_e = \frac{(1-\gamma)Ne}{4\pi R_e^2} \qquad \text{(V.18)}$$

Les conditions aux limites pour le champ électrique E sont données par le théorème de Gauß. Il suffit de compter le nombre de charges à l'intérieur d'une sphère d'un certain rayon.

---

[2] Dans toute cette thèse, nous négligeons la nature discrète des charges électriques.

$$E\left(r \to R_i^-\right) = \frac{e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o R_i^2}\left(\alpha N_- - \beta N_+\right)$$

$$E\left(r \to R_e^+\right) = \frac{e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_o R_e^2}\left(\alpha N_- - \beta N_+ - N\right)$$

$$E\left(R_{cell}\right) = 0 \qquad \text{(V.19)}$$

L'intégration de l'équation de Poisson-Boltzmann (II.34) se fait ensuite numériquement, car on ne connaît pas de solution analytique en symétrie sphérique. Pour l'intégration numérique, nous avons utilisé une méthode très similaire à celle utilisée par Dubois et al [Dubois]. Nous donnons les détails de l'intégration numérique en appendice B, ainsi qu'une vérification de la fiabilité de l'algorithme.

L'intégration de l'équation de Laplace à l'intérieur de la bicouche est analytique, avec des conditions aux limites strictement analogues.

V.3.2.3 Exemple: résultat d'une intégration numérique

Pour une vésicule de rayon intérieur R_i=90 Å, de rayon extérieur R_e=120 Å, avec la composition Φ=1.0%, Ω=0.60 et Γ=5.0%, on obtient le potentiel électrique $\Psi(r)$ (en mV), le champ électrique E(r) (en V/m) et la densité de contre-ions en m^{-3} dans toute la cellule. Ils sont tracés en figures V.6 à V.8.

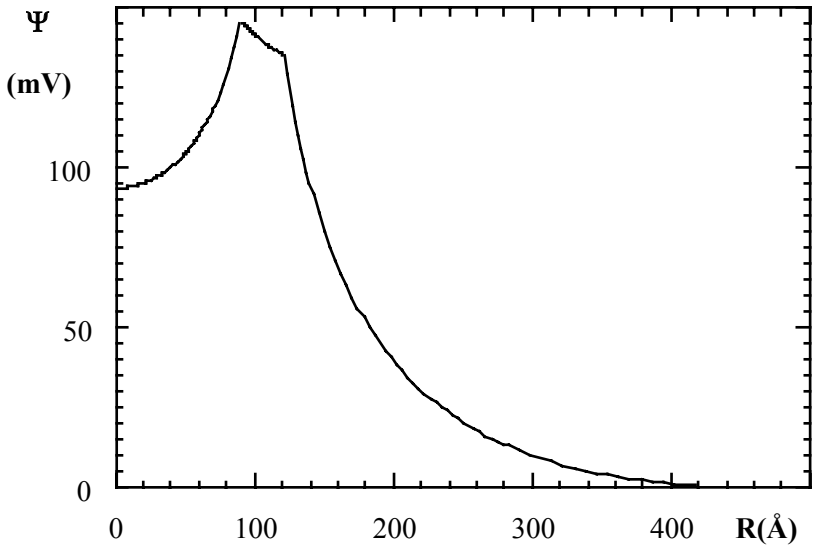


Figure V.6: Potentiel électrique Ψ à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz d'une vésicule de rayon moyen R=105 Å

Remarquez que le potentiel électrique de surface est supérieur à 25 mV, ce qui justifie l'application de l'équation de Poisson-Boltzmann (non-linéaire). Notez aussi les changements brusques du champ électrique E (figure V.7) à $r=R_i$ et $r=R_e$. Ces discontinuités sont dues à la densité de charges finie à la surface des monocouches.

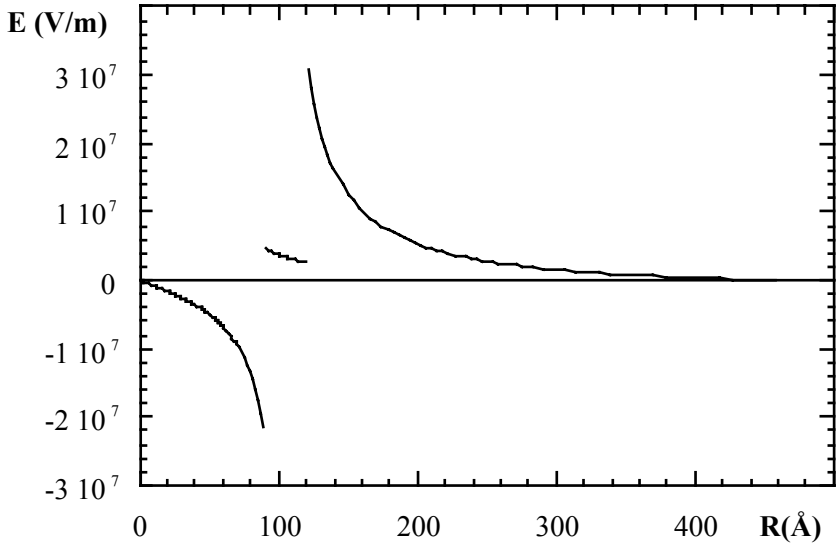


Figure V.7: Champ électrique E à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz d'une vésicule de rayon moyen R=105 Å

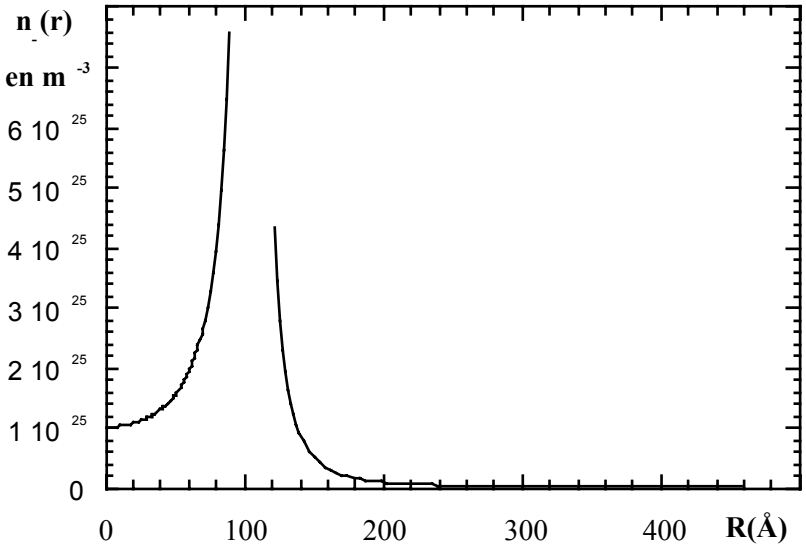


Figure V.8: Densité numérique des contre-ions à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz d'une vésicule de rayon moyen R=105 Å

Dans cet exemple spécifique, le nombre d'agrégation est N_a=9681 et le nombre de charges dans la bicouche est N=375. A l'équilibre thermodynamique, la proportion de contre-ions à l'intérieur de la bicouche est α=0.272, et celle des ions sur la monocouche intérieure γ=0.279. Cela correspond à une charge totale à l'intérieure d'environ trois charges élémentaires. Le nombre de contre-ions à l'intérieur de la vésicule ne suffit donc pas à compenser le nombre de charges sur la monocouche intérieure, et le champ électrique à l'intérieur de la bicouche est faible mais non nul.

Le résultat de l'intégration numérique ressemble à ceux de Mille et Vanderkooi. A notre connaissance ils ont été les premiers à calculer numériquement le potentiel électrique à l'intérieur d'une cellule de Wigner-Seitz pour une vésicule [Mille].

V.3.3 Energie libre d'une seule vésicule: cadre général

La thermodynamique de la cellule de Wigner-Seitz contenant la vésicule et ses ions peut être décrite par l'énergie libre F. Elle a deux contributions, d'une part l'énergie libre de la double couche électrique (cf. section II.3.2) et d'autre part l'énergie de courbure intrinsèque, c'est-à-dire provenant de l'élasticité de courbure de la bicouche neutre.

V.3.3.1 Contributions électriques et entropiques des ions à l'énergie libre

- calcul de l'énergie libre de la double couche électrique dans une configuration (α,β,γ) donnée

L'énergie libre $F^{vés}(R)$ d'une seule vésicule et de ses ions enfermés dans la cellule de Wigner-Seitz dépend du rayon moyen de la vésicule, $R = \frac{(R_i+R_e)}{2}$, des paramètres expérimentaux de contrôle et de la configuration des ions dans la cellule décrite par le triplet (α,β,γ). Nous fixons les paramètres expérimentaux (Φ,Γ,Ω) et décomposons l'énergie libre électrostatique en quatre contributions: l'énergie libre de la double couche électrique des ions en solution (milieu aqueux), dont la partie électrique sera notée F_{el}^{sol} et la partie entropique F_{ent}^{sol}, et celle des ions dans la bicouche, avec la partie électrique F_{el}^{bic} et la partie entropique F_{ent}^{bic} :

$$F^{\mathbf{vés}}(\alpha,\beta,\gamma,R) = F_{el}^{sol} + F_{ent}^{sol} + F_{el}^{bic} + F_{ent}^{bic} \qquad \text{(V.20)}$$

Les contributions électriques se calculent par une intégration du carré du champ électrique $\vec{E}$ sur le volume en question. En utilisant les mêmes notations qu'au

chapitre II, on a avec $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Psi$:

$$F_{el} = \frac{\varepsilon\,\varepsilon_o}{2}\int |\nabla\psi(\vec{r})|^2\, d^3r \qquad (V.21)$$

A l'intérieur de la bicouche et en supposant que les charges se trouvent à l'interface eau-huile, c'est-à-dire à la surface de la bicouche, cette intégrale peut être explicitée analytiquement (en utilisant le théorème de Gauß).

$$F_{el}^{bic} = \frac{\varepsilon_{huile}\,\varepsilon_o}{2}\int_{R_i}^{R_e} |\nabla\psi(\vec{r})|^2\, d^3r = \frac{e^2[(\alpha-\beta)N_+ + (\alpha-\gamma)\,N]^2}{8\pi\varepsilon_{huile}\varepsilon_o}\left(\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_e}\right) \qquad (V.22)$$

Par contre, pour les ions en solution, la contribution électrique F_{el}^{sol} (en équation (V.20) avec l'équation (V.21)) doit être évaluée numériquement, en utilisant le résultat de l'intégration numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann. En ce qui concerne les entropies de mélange des ions dans la bicouche et des ions en solution, nous utilisons des expressions du type "gaz parfait".

Nous estimons l'entropie des ions en solution avec l'équation (II.46). Cela donne pour l'énergie libre:

$$F_{ent}^{sol} = K_B T \int \left[n_+(\vec{r})\, \ln\left(\frac{n_+(\vec{r})}{\bar{n}_+}\right) + n_-(\vec{r})\, \ln\left(\frac{n_-(\vec{r})}{\bar{n}_-}\right) - \left(n_+(\vec{r}) + n_-(\vec{r}) - \bar{n}_+ - \bar{n}_-\right)\right] d^3r \qquad (V.23)$$

La contribution de l'entropie de mélange des ions dans la bicouche à l'énergie libre de la bicouche est la somme des contributions des monocouches, où les fractions de sites occupés par des molécules chargées φ_i à l'intérieur et φ_e à l'extérieur sont données par les équations (V.16) et (V.5):

$$\begin{aligned} F_{ent}^{bic} &= F_{ent}^{i} + F_{ent}^{e} \\ F_{ent}^{i} &= K_B T\, S_i\, [\varphi_i \ln(\varphi_i) + (1-\varphi_i)\ln(1-\varphi_i)] \\ F_{ent}^{e} &= K_B T\, S_e\, [\varphi_e \ln(\varphi_e) + (1-\varphi_e)\ln(1-\varphi_e)] \end{aligned} \qquad (V.24)$$

- détermination de la configuration (α,β,γ) la plus probable

Pour obtenir l'énergie libre de la double couche électrique d'une vésicule que nous notons (par abus de langage) $F^{vés}(R)$, nous minimisons l'expression (V.20) par rapport à α, β et γ. Cela nous donne la répartition des ions la plus probable.

$$F^{vés}(R) = \min_{\alpha,\beta,\gamma} F^{vés}(R,\alpha,\beta,\gamma) \qquad (V.25)$$

En particulier, les graphiques V.6 et V.7 ont été obtenus après cette minimisation. La distribution des contre-ions en figure V.8 est donc la distribution d'équilibre thermodynamique.

- remarques

Il y a une façon plus élégante et efficace de déterminer la configuration la plus probable. A priori, on peut éviter la minimisation par rapport à α et β (mais pas celle par rapport à γ) en reliant les intégrations entre les différentes parties de la cellule: intérieur, bicouche et extérieur, en prenant en compte les conditions limites à $r=R_i$ et $r=R_e$ (discontinuités de $\vec{E}$).

Dans la mesure où l'équation de Laplace dans la bicouche et l'équation de Poisson-Boltzmann partout ailleurs dans la cellule assurent la minimisation de l'énergie libre totale, la distribution des ions en solution est automatiquement celle à l'équilibre thermodynamique. D'une façon générale, cette méthode est physiquement équivalente à celle que nous avons utilisée ci-dessus[3].

V.3.3.2 Contribution de l'énergie de courbure intrinsèque à l'énergie libre

Nous introduisons maintenant le terme d'énergie de courbure qui subsisterait en absence de toute charge, qui provient de l'élasticité de courbure de la bicouche neutre. Dans le cadre de la théorie d'élasticité de courbure d'Helfrich, cette énergie vaut $8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$, cf. équation (II.9). $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ est le seul paramètre libre du modèle.

- remarques

Nous rappelons que l'expression de Helfrich (II.1) pour l'énergie de courbure d'une membrane est en fait un développement limité en courbure et n'est donc en principe pas applicable aux vésicules de rayon trop petit, pour lesquelles il faudrait tenir compte des ordres supérieurs du développement. Dans la mesure où $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ est le seul paramètre libre du modèle, nous le considérons comme un paramètre effectif. Nos résultats montrent que cette procédure est fiable, et elle nous évite d'introduire des paramètres libres supplémentaires.

---

[3] Dans le cas sans sel, le temps de calcul pour la minimisation par rapport à α dans la méthode exposée dans la section précédente est à peu près équivalent à celui par rapport γ dans la deuxième méthode. Par contre, dans le cas avec sel, cette procédure est numériquement moins lourde: on remplace la minimisation par rapport à α et β par celle par rapport à γ.

V.3.4 Energie libre d'une vésicule unique confinée dans sa cellule: quelques exemples numériques

V.3.4.1 Evolution de l'énergie libre en fonction de la configuration ionique (α,β,γ) à rayon R fixé

a. à concentration d'électrolyte ajouté nulle

Pour illustrer les résultats typiques de l'évolution de l'énergie libre, nous présentons d'abord un cas à concentration d'électrolyte nulle: Φ=1.0%, Ω=0.50 et Γ=4.0%. Nous choisissons le rayon moyen R = 95 Å. Les paramètres à déterminer sont la proportion d'ions à l'intérieur α et la proportion d'ions sur la monocouche intérieure γ. En figure V.9, nous traçons l'énergie libre de la double couche électrique par ion dans cette géométrie pour chaque configuration (α,β=0,γ).

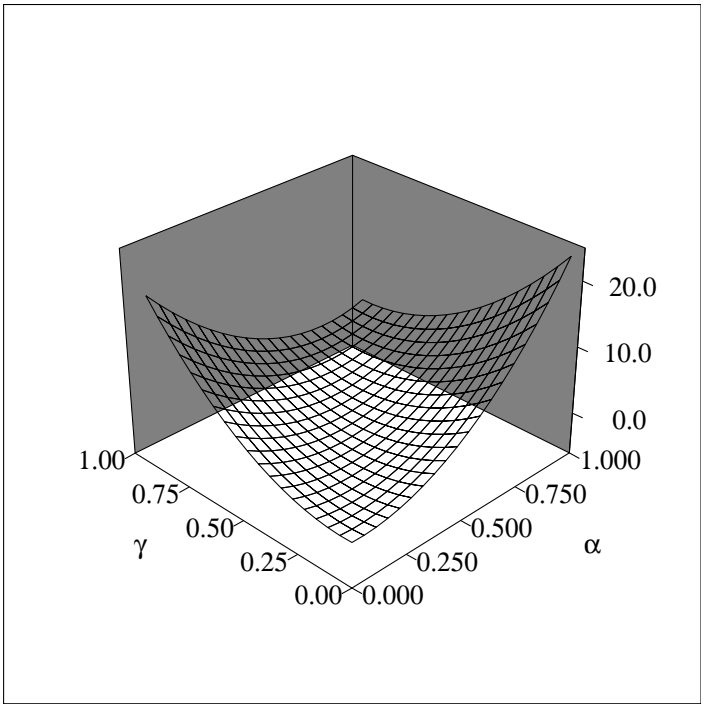


Figure V.9: Energie libre de la double couche électrique en K_BT par ion pour une vésicule de rayon moyen 95 Å en fonction de la configuration (α,β=0,γ) à Φ=1.0%, Ω=0.50 et Γ=4.0%

Pour plus de clarté, nous traçons en figure V.10 les lignes de niveau de l'énergie libre de la double couche électrique en fonction de α et γ. Cette figure illustre bien le fait que l'énergie libre de la double couche électrique est minimale pour une charge nette à l'intérieur (milieu aqueux plus monocouche intérieure) presque nulle.

Les déviations de la direction au fond de la vallée par rapport à la diagonale ($\gamma>\alpha$) indiquent qu'il n'y a pas électroneutralité exacte: le nombre de contre-ions à l'intérieur

de la vésicule est légèrement inférieur au nombre d'ions sur la monocouche intérieure.

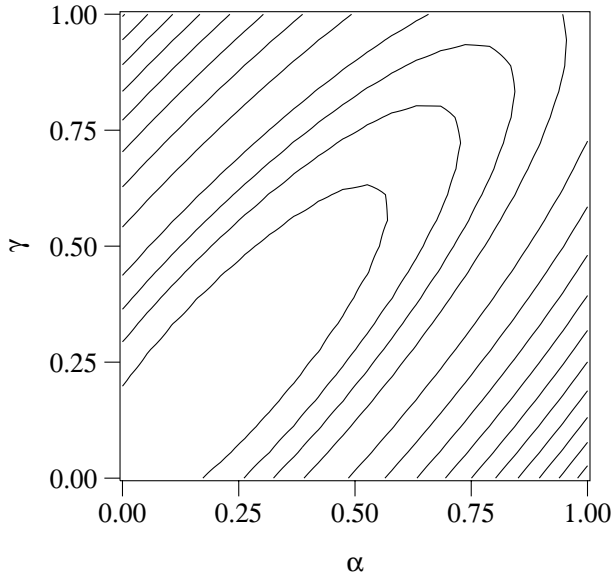


Figure V.10: Lignes de niveau de l'énergie libre de la double couche électrique pour une vésicule de rayon moyen 95 Å en fonction de la configuration (α,β=0,γ) à Φ=1.0%, Ω=0.50, Γ=4.0%

Regardons un peu plus en détail le problème de l'électroneutralité à l'intérieur de la vésicule. En figure V.11, nous comparons l'évolution de α et de γ en fonction du rayon pour les paramètres expérimentaux Φ=1.0%, Ω=0.50 et Γ=4.0%.

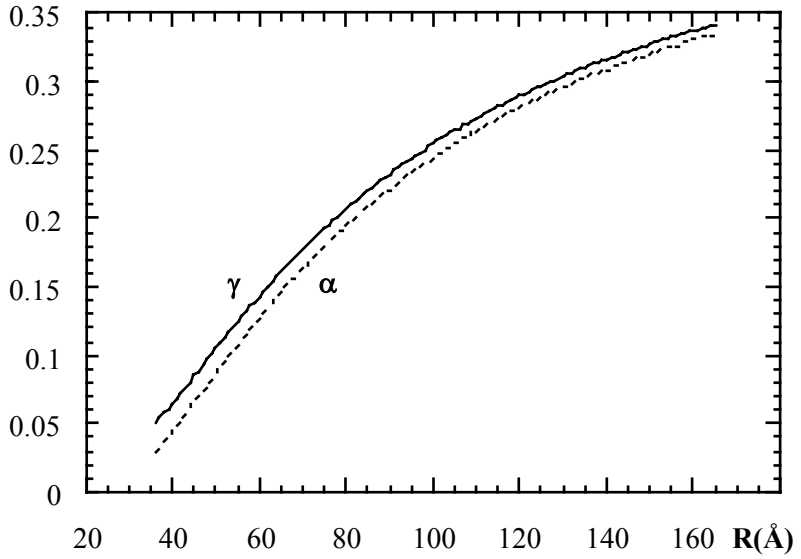


Figure V.11: Evolution de la configuration ionique la plus probable caractérisée par α et de γ en fonction du rayon moyen pour les paramètres expérimentaux Φ=1.0%, Ω=0.50 et Γ=4.0%

Il apparaît que γ est supérieur à α pour les faibles rayons. Cependant, nous nous

attendons à l'inverse ($\alpha>\gamma$) lorsque le rayon s'approche du rayon de la cellule.

b. à concentration d'électrolyte ajouté non-nulle

Maintenant, nous nous intéressons au cas où la concentration d'électrolyte est non-nulle. Pour trouver la configuration la plus probable, il faut minimiser par rapport à α, β et γ.

A titre d'exemple, nous choisissons le rayon moyen R = 85 Å pour les paramètres expérimentaux suivants: Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0% et la salinité de 0.2 mM. Grâce à l'équation (V.22), la minimisation par rapport à γ se fait rapidement. Il reste la minimisation par rapport à α et β. Nous traçons en figure V.12 l'évolution de l'énergie libre de la double couche électrique par ion en unités de K_BT en fonction de α et β.

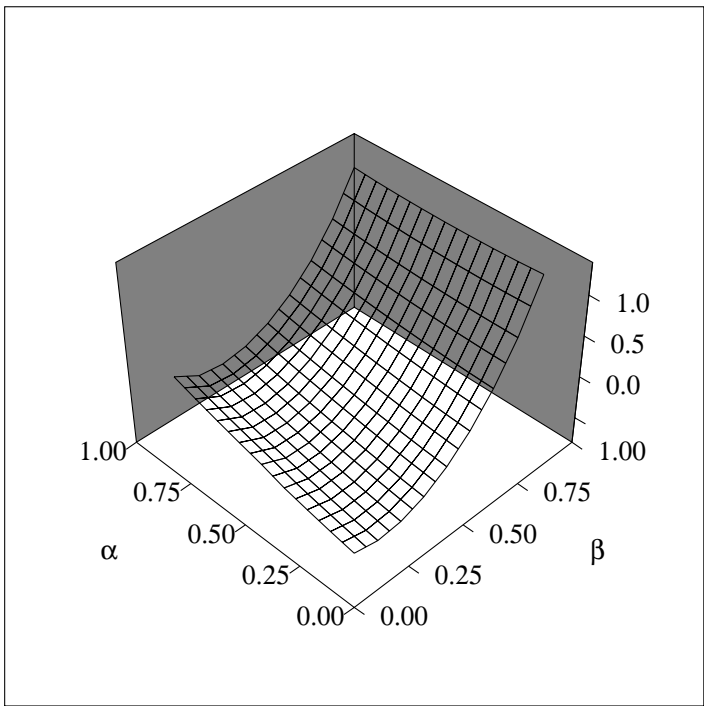


Figure V.12: Energie libre de la double couche électrique en K_BT par ion en unités de K_BT pour une vésicule de rayon moyen 85 Å en fonction de α et β pour Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0% et la salinité de 0.2 mM

V.3.4.2 Evolution de F^{ves} en fonction de R après minimisation par rapport à (α,β,γ)

On peut déterminer numériquement le triplet (α,β,γ) qui minimise l'énergie libre de la double couche électrique pour un rayon donné. En figure V.13, nous avons tracé cette énergie libre $F^{vés}(R)$ en K_BT par ion pour les paramètres expérimentaux Φ=1.2%, Ω=0.60 et Γ=5.0%, à concentration d'électrolyte nulle.

Le résultat surprenant est que $F^{vés}(R)$ par ion croît avec le rayon, comme nous l'avions d'ailleurs déjà observé dans le cas des modèles simples, section V.2. Cela veut dire qu'une seule vésicule minimise l'énergie libre de la double couche électrique par ion (ou, ce qui est équivalent, par unité de volume) en adoptant le plus petit rayon possible, compatible avec les contraintes d'empilement de la bicouche. Pour empêcher l'effondrement électrostatique des vésicules, il faut donc une contribution antagoniste: l'élasticité de courbure des bicouches.

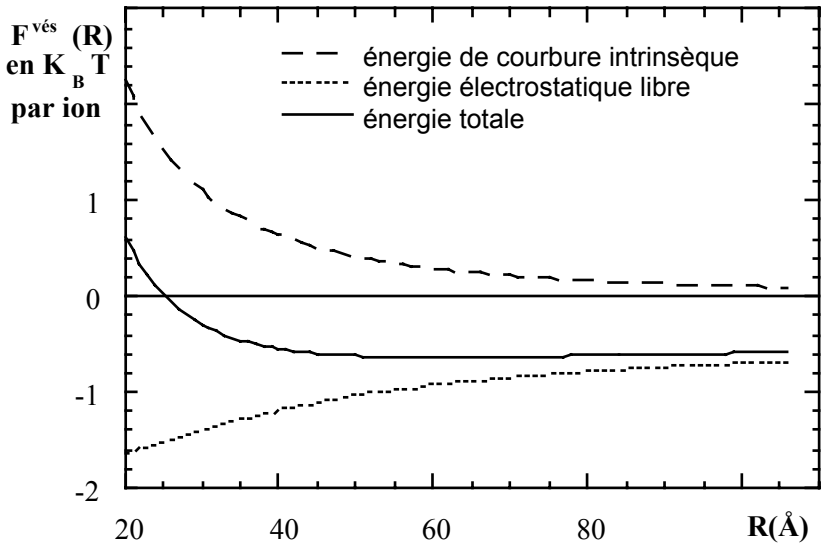


Figure V.13: Energie libre en fonction du rayon moyen pour les paramètres Φ=1.2%, Ω=0.60 et Γ=5.0%
en pointillés: énergie libre de la double couche électrique
en traits: contribution d'élasticité de courbure intrinsèque
en ligne continue: énergie totale (somme)

La courbe en traits pleins représente l'énergie de courbure de la bicouche neutre par unité de volume pour $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ =2.9 K_BT. On voit que les petites vésicules sont maintenant pénalisées par leur coût excessif en énergie de courbure de la bicouche neutre. On observe la formation d'un minimum de l'énergie libre totale par ion, ce qui définit un rayon moyen[4]. L'émergence d'un tel rayon moyen est en un élément manquant dans les théories de Safran et al et de Porte et Ligoure [Safran, Porte].

V.3.5 Formalisme pour un ensemble de cellules

Dans la solution colloïdale, il y a des vésicules de tailles différentes en mouvement thermique. Nous essayons de décrire la thermodynamique en passant à l'ensemble grand canonique. La quantité totale de tensioactif est donc gouvernée par le potentiel chimique, mais le nombre et la taille des vésicules sont libres.

- fonction de distribution de taille N(R)dR

Le résultat de la section précédente permet de construire un ensemble de vésicules (toutes supposées sphériques), de différentes tailles, décrit par une fonction de distribution de taille N(R) :

N(R) dR = nombre de vésicules par unité de volume de rayon moyen entre R et R+dR (V.26)

- construction du grand potentiel $\Omega(V,T,\mu)$:

L'énergie de l'ensemble est donnée par la somme des contributions de chaque vésicule, qui est elle-même la somme de la contribution électrostatique $F^{vés}(R)$ et de la rigidité intrinsèque:

$$\Omega_1=\int \left[F^{ves}(R)+8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}\right]N(R)dR \qquad (V.27)$$

Pour estimer l'entropie de l'ensemble, nous restons dans le cadre "gaz parfait", tenant ainsi compte de l'entropie de mélange d'un gaz d'objets polydisperses en taille et donc discernables.

[4] Si $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ est suffisamment grand, le minimum peut disparaître. Dans ce cas on peut toujours avoir des vésicules stabilisées par l'entropie de mélange comme nous l'avons indiqué en section II.2, avec un rayon moyen précis.

$$\Omega_2 = K_B T \int N(R) \left[\ln\left(\frac{N(R)}{N_o}\right) - 1 \right] dR \tag{V.28}$$

N_o est une densité de référence. La fonction de distribution N(R) est soumise à la contrainte de conservation totale du volume de tensioactif. La somme sur le volume V(R) de chaque vésicule de rayon moyen R pondérée par le nombre de vésicules de cette taille par unité de volume doit donner la fraction Φ de tensioactif. Nous tenons compte de cette contrainte par l'introduction d'un potentiel chimique μ associé à la conservation de la matière:

$$\Omega_3 = -\mu \int V(R)\, N(R) dR$$

$$\int V(R)\, N(R) dR = \Phi \tag{V.29}$$

Le grand potentiel

$$\Omega(\Gamma, V, \mu) = \Omega_1 + \Omega_2 + \Omega_3 \tag{V.30}$$

est une fonctionnelle de la fonction de distribution de taille N(R). La minimisation par rapport à N(R) donne:

$$N(R) = N_o \exp\left(\frac{-g(R)}{K_B T}\right) = N_o \exp\left(\frac{-\left(F^{ves}(R) + 8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff} - \mu V(R)\right)}{K_B T}\right) \tag{V.31}$$

Nous notons $g(R) = F^{ves}(R) + 8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff} - \mu V(R)$. C'est la contribution au grand potentiel d'une seule vésicule isolée de rayon R, donc une énergie (libre) par vésicule. Les minima de g(R) nous renseignent sur les maxima de la fonction de distribution de taille.

- exemple de fonction de distribution de taille

Nous calculons N(R) pour les mêmes paramètres expérimentaux (Φ=1.2%, Ω=0.60 et Γ=5.0%) qu'en figure V.13. Nous traçons N(R) et g(R) en figure V.14.

g(R) a un minimum symétrique et prononcé à $R_m \approx 53$ Å. Par conséquent, N(R) est également symétrique et maximum autour de R_m. Pour la confrontation avec les résultats de la diffusion des neutrons, nous allons comparer R_m aux rayons moyens observés.

La structure de g(R) n'est pas toujours si simple. Nous allons revenir à ce problème en

section V.4.3.

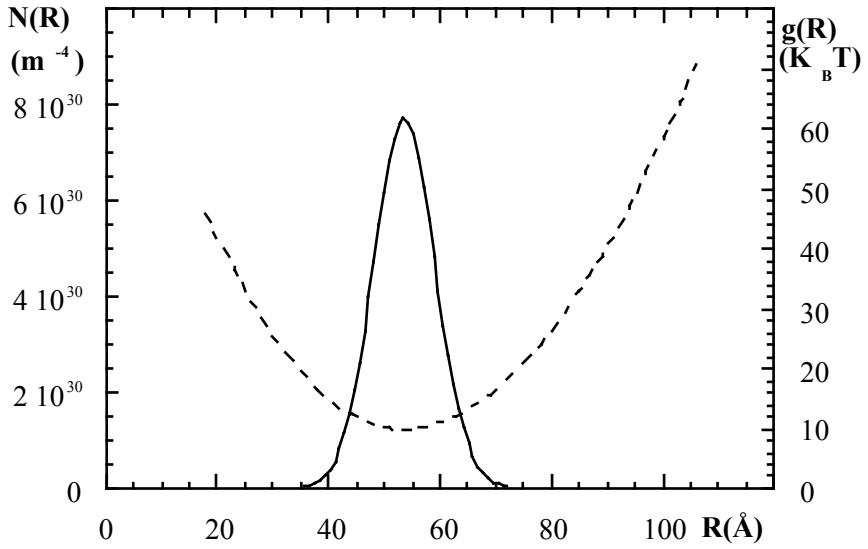


Figure V.14: Fonction de distribution de taille N(R) (ligne continue) et l'énergie par vésicule g(R) (en pointillés) en K_BT en fonction du rayon moyen R pour Φ=1.2%, Ω=0.60 et Γ=5.0%

V.4 Résultats

V.4.1 Comparaison avec l'expérience de diffusion des neutrons

- dépendance du rayon en taux de charge Γ

En figure V.15, nous traçons l'évolution du rayon moyen R des vésicules avec le taux de charge Γ. Les barres d'erreur correspondent aux mesures décrites dans le quatrième chapitre (tableau IV.7) pour Ω=0.50, Φ=1.0%, en l'absence de sel. La ligne continue présente le rayon moyen le plus probable R_m prédit par le modèle exposé en section V.3. Le paramètre libre du modèle - le module d'élasticité intrinsèque $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ - vaut 2.7±0.2 K_BT. Cette valeur est dans la gamme typique des bicouches d'amphiphiles, c'est-à-dire entre 0.5 et 5 K_BT [Gelbart, Roux, Safinya]. L'évolution du rayon avec le taux de charge illustre de nouveau que les charges électriques sont le moteur de l'effondrement des vésicules.

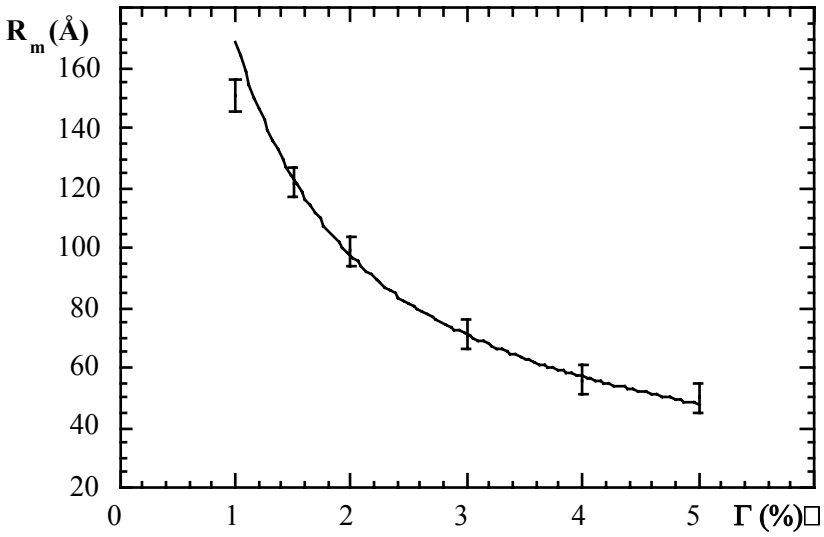


Figure V.15: Evolution du rayon moyen R des vésicules en fonction du taux de charge Γ pour Ω=0.50, Φ=1.0%
barres d'erreurs: résultats de la diffusion des neutrons
ligne continue: prédiction du modèle

- dépendance en concentration Φ

En figure V.16, nous traçons l'évolution du rayon moyen R des vésicules en fonction de la concentration Φ. Les barres d'erreur correspondent aux mesures décrites dans le quatrième chapitre (tableau IV.8) pour Ω=0.60, Γ=5.0% en l'absence de sel. La ligne continue présente le rayon moyen le plus probable R_m prédit par le modèle exposé en section V.3.

Le module d'élasticité intrinsèque $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ utilisé pour cet ajustement vaut 2.9±0.2 K_BT, ce qui est comparable aux valeurs rapportées dans la littérature pour les bicouches d'amphiphiles [Gelbart, Roux, Safinya]. Le rayon moyen croît avec la concentration, comme observé en diffusion des neutrons. Cependant, l'augmentation de taille prédite par le modèle est moins marquée que celle observée dans l'expérience.

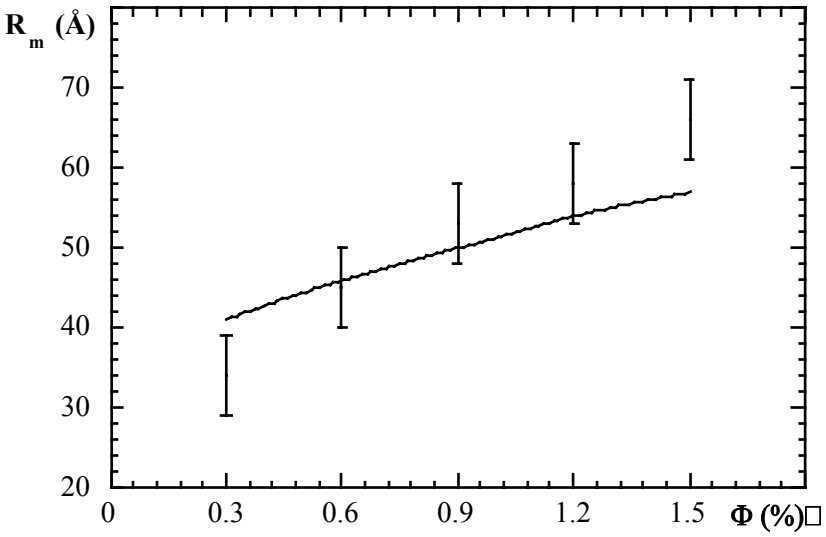


Figure V.16: Evolution du rayon moyen R des vésicules en fonction de la concentration Φ pour Ω=0.60, Γ=5.0%, sans sel
barres d'erreurs: résultats de la diffusion des neutrons
ligne continue: prédiction du modèle

- dépendance en fonction de la concentration d'électrolyte

En figure V.17, nous traçons l'évolution du rayon moyen R des vésicules avec le taux d'électrolyte. Les barres d'erreur correspondent aux mesures décrites dans le quatrième chapitre (tableau IV.11) pour Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%. Comme précédemment, la ligne continue présente le rayon moyen le plus probable R_m prédit par le modèle exposé en section V.3.

$\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ vaut 3.1±0.2 K_BT, de nouveau dans la gamme attendue [Gelbart, Roux, Safinya]. Cette évolution correspond bien à l'image classique: l'électrolyte écrante les charges électriques, l'énergie libre de la double couche électrique baisse et le rayon augmente.

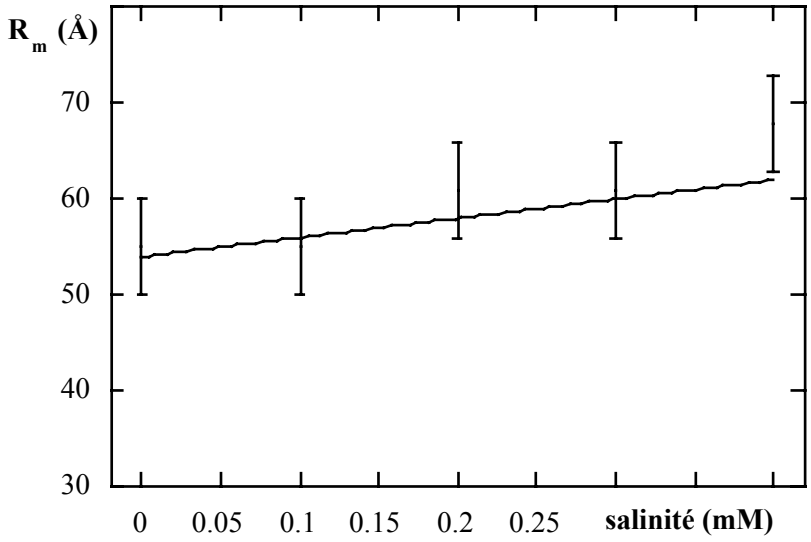


Figure V.17: Evolution du rayon moyen R des vésicules en fonction de la salinité pour Φ=1.0%, Ω=0.60, Γ=5.0%
barres d'erreurs: résultats de la diffusion des neutrons
ligne continue: prédiction du modèle

V.4.2 Comparaison avec l'expérience de conductimétrie

Dans le quatrième chapitre, nous avons rapporté des mesures de conductivité de la phase des vésicules et des micelles, cf. tableaux IV.14 et IV.15. Elles sont tracées en figure V.18. Celle des vésicules est systématiquement inférieure à celle des micelles.

La fréquence de mesure (1000 Hz) est suffisamment faible pour permettre de traiter le problème dans une approximation statique. De plus, nous négligeons la contribution des objets supramoléculaires. Une explication possible de la conductivité plus faible des solutions de vésicules est l'effet du volume clos, car les ions enfermés dans les vésicules ne peuvent contribuer à la conductivité à fréquence nulle.

Dans un premier modèle purement géométrique nous calculons le nombre d'ions enfermés à l'intérieur d'une vésicule en supposant une distribution homogène des ions dans la solution. Si la conductivité est simplement proportionnelle au nombre d'ions en solution et si les ions enfermés ne contribuent pas à la conductivité à fréquence nulle, on peut obtenir une estimation pour la différence relative de conductivité entre une

phase micellaire et une phase vésiculaire. Cependant, l'application numérique pour une concentration de Φ=1.0% et un rayon moyen R = 60 Å donne une baisse de 0.2%. Ceci est à comparer aux 22% observés expérimentalement.

Dans un deuxième modèle, nous utilisons les résultats du modèle présenté en section V.3. Le paramètre α à l'équilibre nous renseigne sur la proportion d'ions effectivement enfermés. La baisse de la conductivité lorsque l'on passe d'une géométrie micellaire à une géométrie vésiculaire devrait en première approximation être proportionnelle à α. Nous traçons la courbe correspondante ainsi que les données de la conductimétrie en figure V.18.

Dans un troisième modèle, nous avons essayé de tenir compte d'une adsorption possible des contre-ions sur la vésicule et sur les micelles. Dans le cadre de la théorie de Poisson-Boltzmann, une approche possible est de considérer tous les ions comme adsorbés si leur énergie électrique est supérieure à K_BT. La prédiction de ce modèle est aussi tracée en figure V.18.

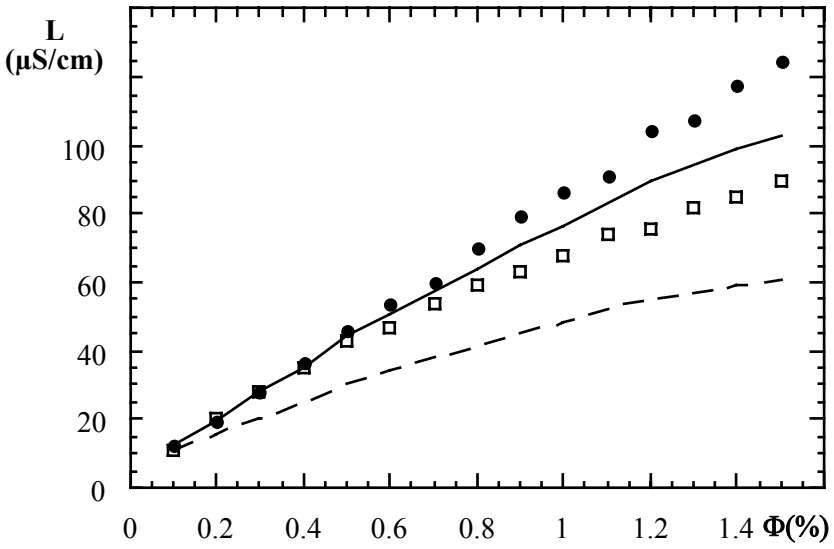


Figure V.18: Comparaison entre conductimétrie et modèles (Γ=4%)
points conductivité de la phase micellaire (Ω=0)
carrés: conductivité de la phase de vésicules (Ω=0.60)
ligne continue: deuxième modèle, proportion α en volume clos
traits: modèle avec adsorption pour Ψ>25mV

Nous remarquons qu'aucun modèle n'est capable de prédire exactement la baisse de la conductivité lorsqu'on passe de la micelle à la vésicule. Cependant, l'ordre de grandeur

est juste. Nous en concluons qu'il y a une condensation partielle des contre-ions situés à l'extérieur de la vésicule.

En ce qui concerne la faible valeur prédite par le modèle avec adsorption pour $\Phi<0.3\%$, nous constatons qu'il y a probablement une transition de phase d'une phase de vésicules vers une phase micellaire aux très faibles concentrations, dont nous ne tenons pas compte dans les modèles simples.

V.4.3 Transition petites-grandes vésicules et instabilité de courbure

Pour un choix spécifique des paramètres expérimentaux (Φ,Ω,Γ, salinité) et du module d'élasticité de courbure de la bicouche neutre $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ on obtient la forme suivante de l'énergie par vésicule g(R) (figure V.19):

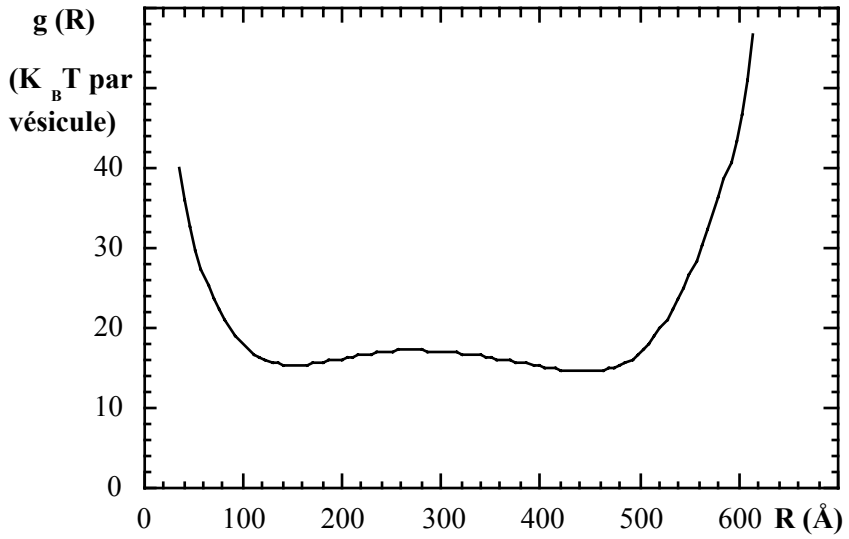


Figure V.19: Transition petites vésicules - grandes vésicules. Energie libre par vésicules g(R) en fonction du rayon moyen pour $\Phi=5.5\%$, $\Omega=0.60$, $\Gamma=5.0\%$, $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}=3.0\ K_BT$

La forme en double puits de g(R) correspond à une distribution bimodale de taille des vésicules, avec une population (dans cet exemple) à R_m=150 Å et une deuxième à R_m=450 Å.

Lorsque l'on fait varier les paramètres autour des valeurs choisies, on passe d'une population à l'autre, c'est-à-dire la hauteur relative des minima de g(R) se déplace en

gardant les positions des minima quasiment constantes. Nous illustrons ce propos en figure V.20, où nous traçons l'évolution du rayon moyen en fonction de la concentration:

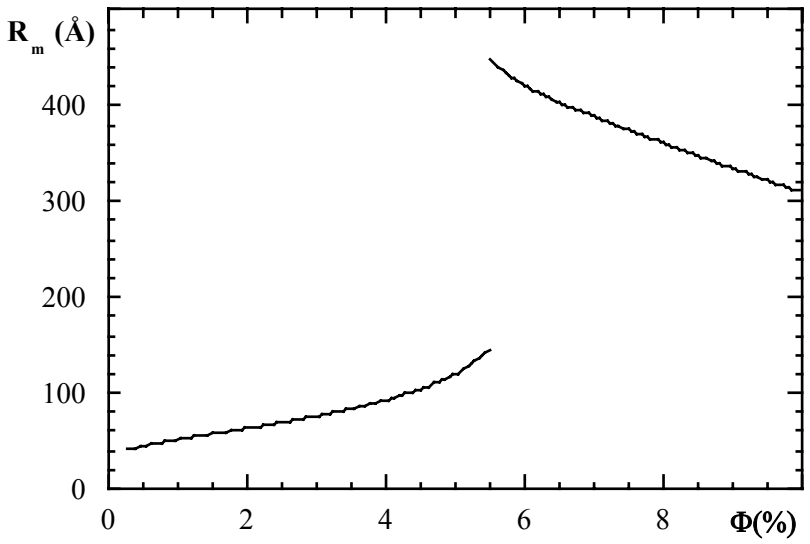


Figure V.20: Transition petites vésicules - grandes vésicules. Rayons moyens prédits par le modèle en fonction de la concentration Φ pour Ω=0.60, Γ=5.0%, $\tilde{\kappa}^{eff}_{bic}$ =2.9 K_BT

R_m augmente avec la concentration, comme observé expérimentalement, puis à Φ=5.5% le saut de taille se produit. Si l'on concentre davantage, l'influence du rétrécissement de la cellule de Wigner-Seitz se fait sentir (à Φ=6% R_{cell}≈1500Å) et la taille diminue.

Cette transition entre petites et grandes vésicules que nous trouvons en augmentant la concentration Φ comporte quelques similitudes avec la transition de phase vésicules/oignons observée expérimentalement, cf. figure IV.2. Lorsque l'on augmente Φ à taux de cotensioactif Ω=0.60, on passe de la phase des vésicules à une phase lamellaire (avec une texture quasi-spontanée d'oignons), en traversant un biphasique entre Φ=2% et Φ=5% (à Γ=5%). Le passage s'effectue donc entre des petits objets très courbés - les vésicules - et la phase lamellaire en texture "oignons", avec des rayons de courbure de plusieurs milliers d'Angström. La coexistence de petites et grandes vésicules à Φ=5.5% prédite par le modèle pourrait être la signature de la transition de phase vésicules-oignons observée expérimentalement.

Nous soulignons que le modèle impose la géométrie vésiculaire. Pour vérifier si la transition petites - grandes vésicules correspond effectivement à la transition de phase,

nous devrions décrire la phase lamellaire dans un modèle analogue et comparer les énergies libres. En appendice D, nous proposons quelques éléments de réponse.

La transition petites - grandes vésicules pourrait être un artefact du modèle. Cependant, elle apparaît systématiquement lorsque l'on change les paramètres expérimentaux vers les limites de phase. A titre d'exemple, nous traçons en figure V.21 l'évolution du rayon moyen R_m prédit par le modèle en fonction de la rigidité de courbure de la bicouche neutre.

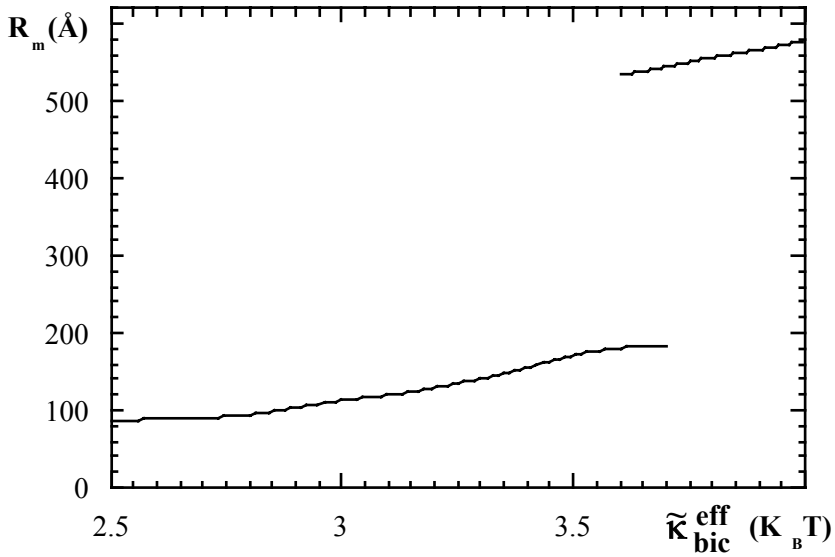


Figure V.21: Transition petites vésicules - grandes vésicules.
Rayons moyens prédits par le modèle en fonction de $\tilde{\kappa}^{eff}_{bic}$
pour Φ=4.5%, Ω=0.60, Γ=5.0%

De nouveau, on observe le saut de taille, cette fois-ci en rigidifiant la membrane neutre.

Si le saut de taille est la signature de la transition entre la phase lamellaire et la phase vésiculaire, on devrait aussi l'observer à la place de l'instabilité de courbure des bicouches faiblement chargées. Conformément à l'expérience (quatrième chapitre) et aux modèles de l'instabilité de courbure décrits dans le deuxième chapitre, cf. figure II.2, il y a une densité superficielle de charges critique, au delà de laquelle la bicouche plane devient instable.

En figure V.22 nous traçons l'évolution du rayon moyen R_m en fonction du taux de charge Γ pour les paramètres expérimentaux suivant: Φ=1.0%, Ω=0.60, en l'absence de

sel.

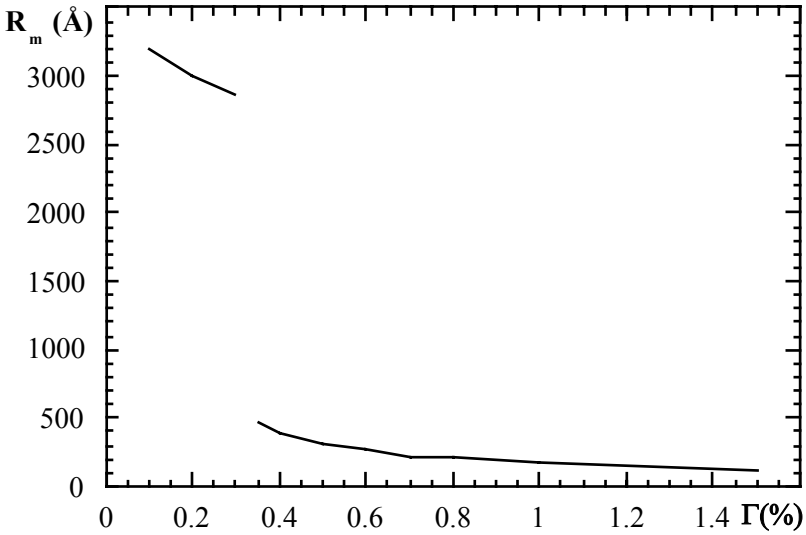


Figure V.22: Transition petites vésicules - grandes vésicules. Rayons moyens prédits par le modèle en fonction de Γ pour Φ=1.0%, Ω=0.50, sans sel, $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ =2.7 K_BT

Le modèle produit une transition de vésicules d'un rayon moyen de l'ordre de 3000 Å (R_{cell}≈9000Å) vers des vésicules d'un rayon d'une centaine d'Angström. Ces petites vésicules diminuent davantage pour finalement reproduire les tailles observées expérimentalement.

Ce comportement pourrait être la signature de l'instabilité de courbure des bicouches faiblement chargées. L'ordre de grandeur du taux de charge critique n'est pas loin de l'instabilité expérimentale, qui se produit entre Γ=1% et Γ=1.5%.

V.4.4 Polydispersité prédite par le modèle

Le résultat du modèle est la fonction de distribution de taille N(R) dR. Nous l'avons exploitée pour déterminer le rayon le plus probable R_m. On peut aller plus loin et extraire la polydispersité en taille $2\Delta_R/R_m$, où Δ_R est la mi-largeur à mi-hauteur de la distribution. Cette polydispersité est toujours inférieure à la polydispersité mesurée en diffusion des neutrons. Elle vaut environ 10 - 15%. Elle varie faiblement avec les paramètres expérimentaux, mais nous n'avons pas effectué d'études systématiques.

V.5 Discussion

Nous avons proposé plusieurs modèles pour expliquer l'évolution de la taille des vésicules avec les paramètres expérimentaux ainsi que les résultats de la conductimétrie. Les modèles simples, bien qu'incomplets, décrivent raisonnablement bien certains aspects des expériences.

Le modèle électrostatique complet est basé sur une intégration numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à l'intérieur d'une cellule de Wigner-Seitz. Il fait intervenir l'élasticité de courbure intrinsèque et l'entropie translationnelle des vésicules. Le modèle est beaucoup plus général (et réaliste) que les modèles reposant sur des densités de charges fixées, ou imposant l'électroneutralité à l'intérieur de la vésicule. Il reproduit les résultats de la diffusion des neutrons d'une façon très satisfaisante.

L'ensemble des modèles manifeste le comportement surprenant que l'énergie libre de la double couche électrique par ion croît avec le rayon des vésicules. Les interactions électrostatiques seules provoquent alors un effondrement des vésicules.

A partir du modèle complet, les valeurs obtenues pour le module d'élasticité de courbure de la bicouche neutre $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$ sont comparables aux valeurs rapportées dans la littérature, qui varient entre 0.5 et 5 K_BT [Gelbart, Roux, Safinya]. En suivant l'exemple de la courbe du rayon des vésicules en fonction de la charge, où le rayon de courbure varie du simple au triple, on observe que la qualité de l'ajustement pour tous les rayons semble indiquer que l'hamiltonien d'Helfrich reste une approximation raisonnable même pour ces objets très courbés. L'introduction des ordres supérieurs dans l'énergie de courbure intrinsèque pourrait éventuellement améliorer des détails aux dépens de la clarté de l'interprétation physique dans la mesure où des paramètres libres supplémentaires sont introduits.

La valeur numérique du rayon le plus probable dépend fortement du module d'élasticité de courbure intrinsèque $\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}$. Bergström et Yuet et al ont proposé des modèles thermodynamiques plus détaillés qui font intervenir des expressions pour les modules d'élasticité de courbure construites à partir de descriptions microscopiques de la structure interne de la bicouche [Bergström, Yuet 96]. Ces expressions sont fondées sur des théories développées par May et Ben-Shaul [May]. Yuet et al ont aussi développé

des modèles approximatifs pour l'énergie électrostatique d'une vésicule [Yuet 95]. Cependant, cette approche n'est valable que pour de très grandes vésicules.

Dans la littérature récente on trouve un concept qui va au-delà de l'hamiltonien d'Helfrich: la renormalisation des modules d'élasticité de courbure. Dans les grandes lignes, cette théorie décrit l'influence des ondulations thermiquement induites à petite échelle sur l'élasticité de courbure à grande échelle. Plus précisément, le module élastique a une dépendance logarithmique en fonction du rayon de courbure [Helfrich 85 et 87, Peliti, David]:

$$\tilde{\kappa} = \tilde{\kappa}_o - \frac{K_B T}{3\pi} \ln\left(\frac{R}{L}\right) \qquad \text{(V.32)}$$

où L est une longueur moléculaire. Il est clair que cette dépendance logarithmique entraîne une modification par un facteur de l'ordre de $R^{8/3}$ de la fonction de distribution de taille N(R). Cependant, nous avons vérifié que si N(R) est suffisamment monodisperse - ce qui est le cas dans toute cette étude cf. section V.4.5 - la correction n'a pas de conséquences trop importantes.

Une des faiblesses du modèle est l'utilisation des entropies du type "gaz parfait". Comme nous l'avons montré dans le deuxième chapitre, ceci est l'approximation principale de l'équation de Poisson-Boltzmann. De plus, pour la description du gaz de vésicules, nous avons aussi recours à une entropie de mélange idéal. A en croire la littérature (cf. deuxième chapitre), l'équation de Poisson-Boltzmann conduit à des résultats très satisfaisants pour les ions monovalents. Par contre, l'approximation pour le gaz de vésicules est plus restrictive. Dans notre modèle en cellule, le gaz de vésicules est strictement parlant un empilement compact de cellules électroneutres. Un recouvrement partiel de cellules (par le mouvement thermique) perturbe les nuages de contre-ions, et l'écrantage électrique n'est plus parfait. Une description plus réaliste via le potentiel d'interaction par exemple du type Yukawa (section II.2.2) permettrait de tenir compte de cet effet. L'entropie réelle résultante serait plus faible que l'entropie idéale, et cette différence deviendrait plus importante à forte concentration: utilisation d'une expression plus réaliste pour l'entropie améliorerait les résultats surtout pour l'évolution du rayon R des vésicules avec la concentration Φ, cf. figure V.16.

Références

Bergström M., *Langmuir 1996*, **12** (10), 2454-2463

David F., *Europhys Lett 1988*, **6**, 603

Dubois M., Zemb Th., Belloni L., Delville A., Levitz P., Setton R., *J Chem Phys 1992*, **96** (3), 2278-2286

Gelbart W., Ben-Shaul A., Roux D., Eds, ,"Micelles, Membranes, Microemulsions and Monolayers", Springer Verlag, New York , 1994

Helfrich W., *J Phys France 1985*, **46**, 1263

Helfrich W., *J Phys France 1987*, **48**, 285

Kumaran V., *J Chem Phys 1993*, **99** (7), 5490-5499

Lekkerkerker H.N.W., *Physica A 1989*, **159**, 319-328

Marcus R.A., *J Chem Phys 1955*, **23** (6), 1057-1068

May S., Ben-Shaul A., *J Chem Phys 1995,* **103** (9), 3839-3848

Mille M., Vanderkooi G., *J Colloid Interface Sci 1977*, **61** (3), 455-474

Morse D.C., Milner S.T., *Europhys Lett 1994*, **26**, 565

Oberdisse J., Porte G., à paraître dans *Phys Rev E* , 1997

Peliti L., Leibler S., *Phys Rev Lett 1985*, **54**, 1690

Porte G., Ligoure C., *J Chem Phys 1995*, **102** (10), 4290-4298

Roux D., Safinya C.R., *J de Physique (Paris) 1988*, **49**, 307

Safinya C.R., Sirota E.B., Roux D., Smith G.S., *Phys Rev Lett 1989*, **62** (10), 1134-1137

Safran S.A., Pincus P.A., Andelmann D., MacIntosh F.C., *Phys Rev A 1991*, **43** (2), 1071-1077

Simons B.D., Cates M.E., *J Phys II 1991*, **2**, 1439-1451

Winterhalter M., Helfrich W., *J Phys Chem 1988*, **92**, 6865-6867

Yuet P.K., Blankschtein D., *Langmuir 1995*, **11**, 1925-1933

Yuet P.K., Blankschtein D., *Langmuir 1996*, **12**, 3802-3818

CO NCLUSION GENERALE

Dans ce travail de thèse nous avons conduit une étude de l'influence de la densité superficielle de charge sur la forme des agrégats amphiphiles et sur la structure des solutions pour le système modèle: Triton X-100, octanol, chlorure de cétylpyridinium (CPCl), NaCl, eau.

Notre principal souci a été le contrôle rigoureux de la quantité de charges électriques en solution: la concentration du tensioactif ionique d'une part et la force ionique de l'autre. Le système neutre associé - sans CPCl et NaCl - est un système classique dans le sens où il présente la séquence de formes pour les agrégats. La comparaison entre ce système neutre et le système chargé nous a permis d'étudier le rôle des charges électriques et de vérifier les prédictions théoriques concernant l'instabilité de courbure des bicouches d'amphiphiles faiblement chargées.

La partie expérimentale de cette thèse a été essentiellement consacrée à la caractérisation de l'ensemble des agrégats dans notre système modèle. La diffusion des neutrons aux petits angles associée à quelques expériences complémentaires - la diffusion de la lumière et la conductimétrie - nous a permis de suivre l'évolution des formes des agrégats en fonction de la quantité de tensioactif ionique et de la force ionique. L'analyse structurale nous a conduits aux conclusions suivantes:

Dans le système chargé, nous observons la même séquence classique des formes que dans le système neutre. Ainsi, les rayons des agrégats micellaires - globulaires ou cylindriques - et les épaisseurs des bicouches ne changent pas sous l'effet des charges électriques. Le facteur de structure de la solution colloïdale peut être décrit en termes d'un potentiel effectif entre agrégats du type Yukawa. Dans le cas d'objets sphériques, le pic de corrélation peut être décrit quantitativement conformément à la procédure de Hayter et Penfold (avec la renormalisation de Hansen et Hayter), ainsi que nous avons pu le démontrer dans le cas des micelles globulaires.

Dans le cas des bicouches chargées, l'organisation à grande échelle change sous l'effet des charges électriques: l'instabilité de courbure se produit, ce qui confirme les prédictions théoriques à ce sujet. Cependant, le type d'agrégats que l'on observe lorsque l'on ajoute les charges varie selon la concentration d'amphiphile:

- A concentration intermédiaire, la phase lamellaire reste globalement stable. Cependant, l'absence de biréfringence pour des phases lamellaires présentant un ordre smectique durci par les interactions électrostatiques en combinaison avec les mesures de diffusion de la lumière démontre qu'il s'agit d'oignons smectiques en empilement compact. Ces objets sont formés de bicouches à courbure moyenne faible mais non nulle. A concentration élevée, les échantillons deviennent de plus en plus biréfringents. Ils sont probablement constitués d'objets de moins en moins courbés.

- L'analyse des spectres de la diffusion des neutrons aux petits angles à faible concentration a conduit à une découverte intéressante et originale: des vésicules d'un rayon typiquement inférieur à 100 Å, les microvésicules. Nous avons proposé une procédure d'ajustement qui reproduit les spectres d'une façon très fiable. Elle permet la mesure précise du rayon moyen des microvésicules.

  Nous avons ainsi caractérisé l'évolution du rayon en fonction des paramètres expérimentaux: il diminue fortement avec le taux de charge, et il augmente avec le taux de cotensioactif, la concentration en amphiphiles et le taux d'électrolyte.

  L'existence des microvésicules a été indépendamment confirmée par conductimétrie. De plus, nous avons vérifié que ce sont des agrégats thermodynamiquement stables: les microvésicules sont stables par rapport aux traitements thermiques et - à l'intérieur de leur domaine d'existence dans le diagramme de phases - nous n'avons jamais trouvé d'autre type d'agrégat.

Le second volet de cette thèse a été consacré à la mise en œuvre d'un modèle quantitatif qui reproduit l'évolution du rayon des vésicules en fonction des paramètres expérimentaux. Le modèle est basé sur une séparation de l'élasticité de courbure en une partie intrinsèque due à la bicouche neutre et une partie électrostatique. Cette deuxième partie comporte une description réaliste de la distribution des ions dans la bicouche et en solution en fonction de la courbure de la bicouche, sans imposer a priori les densités superficielles de charge respectives des deux monocouches. Ces avantages sont

préservés au prix d'une intégration numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz occupée par la vésicule.

Les prédictions du modèle ont été comparées aux mesures du rayon des vésicules en fonction des paramètres expérimentaux. L'accord est très satisfaisant, et la valeur du seul paramètre libre - le module d'élasticité de courbure de la bicouche neutre - varie entre 2.7 et 3.1 K_BT, valeur très raisonnable pour une telle bicouche mixte.

Ce modèle surmonte les lacunes des modèles de Safran et al et de Porte et Ligoure. Grâce à l'introduction de la cellule de Wigner-Seitz il est notamment capable de prédire la dépendance du rayon des vésicules en concentration. De plus, il s'applique quel que soient le taux de charge et la salinité.

En dépit de l'accord très satisfaisant entre modèle et mesures, une question reste ouverte: quelle est la nature de la transition surprenante du modèle entre petites vésicules et grandes vésicules pour certaines valeurs des paramètres expérimentaux? Il serait intéressant de savoir si cette prédiction a un contenu physique réel, ou s'il s'agit d'un artefact lié aux contraintes imposées au modèle. Cela pourrait être provoqué par le choix de la géométrie de la cellule de Wigner-Seitz ou par l'utilisation des entropies du type "gaz parfait". Si elle a un sens "physique", elle pourrait être la signature d'une transition de phase sous-jacente, masquée par la géométrie vésiculaire imposée par le modèle. En effet, nous observons systématiquement des transitions de phase entre la phase des vésicules et la phase lamellaire dans les mêmes régions du diagramme de phase où nous trouvons la transition petites vésicules - grandes vésicules.

APPENDICES

APPENDICE A

Relation entre les paramètres expérimentaux et les caractéristiques des vésicules

Les paramètres expérimentaux Φ,Ω et Γ ont été définis en chapitre IV. Ils fixent la composition d'un agrégat supramoléculaire, c'est-à-dire la proportion en nombre des différentes molécules, que nous appelons P_t pour le Triton X-100, P_o pour l'octanol et P_c pour le CPCl:

$$P_t = \frac{\frac{M_o}{M_t}(1-\Gamma)}{(1-\Gamma)\left(\frac{M_o}{M_t}+\Omega\right)+\Gamma(1+\Omega)\frac{M_o}{M_c}}$$

$$P_o = \frac{\Omega(1-\Gamma)}{(1-\Gamma)\left(\frac{M_o}{M_t}+\Omega\right)+\Gamma(1+\Omega)\frac{M_o}{M_c}}$$

$$P_c = \frac{\Gamma(1+\Omega)\frac{M_o}{M_c}}{(1-\Gamma)\left(\frac{M_o}{M_t}+\Omega\right)+\Gamma(1+\Omega)\frac{M_o}{M_c}}$$

Les masses molaires sont:

$$M_t = 646.87\ \frac{g}{mole}$$
$$M_o = 130.23\ \frac{g}{mole}$$
$$M_c = 339.50\ \frac{g}{mole}$$

Le volume moyen d'une molécule est donné par:

$$V_m = P_t V_t + P_o V_o + P_c V_c$$

Cela fait intervenir les volumes de chaque type de molécule, V_t,V_o et V_c, que nous estimons en utilisant les règles de Tanford [Tanford 1973] ou les données [Handbook 1993] sur les densités et masses molaires:

$$V_t = 976 \text{ Å}^3$$
$$V_o = 249 \text{ Å}^3$$
$$V_c = 606 \text{ Å}^3$$

Références:

Tanford C., "The hydrophobic effect", John Wiley & Sons, New York, 1973

"Handbook of Chemistry and Physics", 74th ed., Lide D.R. (editor), CRC Press, 1993

APPENDICE B

Intégrations et minimisations numériques

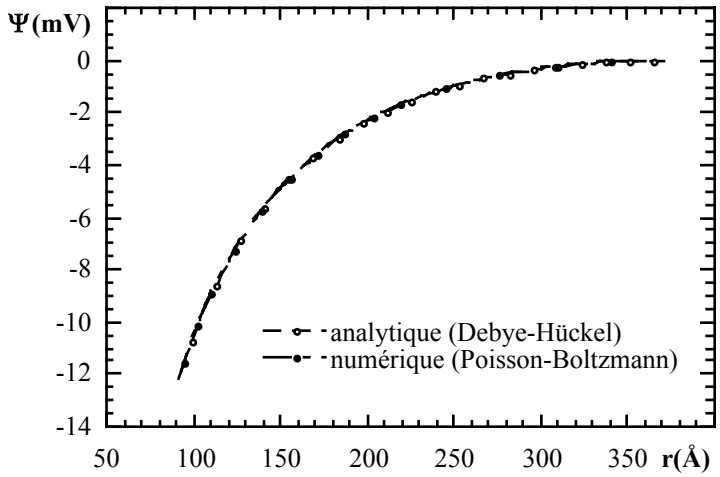
Dans ce travail de thèse, nous avons eu recours à deux procédures numériques. D'une part pour la détermination du potentiel électrique à l'intérieur de la cellule de Wigner-Seitz de la vésicule, d'autre part pour la minimisation de l'énergie libre de la double couche électrique.

Une solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann en symétrie sphérique (et à salinité arbitraire) étant inconnue, nous l'avons résolue numériquement, d'une façon similaire au travail de Dubois et al [Dubois]. Nous avons utilisé l'algorithme de Runge-Kutta de 4e ordre, avec un pas adaptatif, voir par exemple [Press].

Nous avons vérifié la qualité de l'intégration numérique par plusieurs méthodes indépendantes. Après chaque intégration nous avons évalué le nombre total d'ions d'une certaine espèce à l'intérieur de la cellule ou d'une partie de la cellule. Ce nombre est une des données de départ spécifiées par (α,β,γ) et par les paramètres expérimentaux. Nous avons imposé des erreurs relatives inférieures à 10^{-6} (10^{-4} en présence d'électrolyte) pour le nombre d'ions calculé.

De plus, nous avons comparé la solution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann à la solution analytique en régime de Debye-Hückel, c'est-à-dire pour les faibles potentiels, cf. l'équation (II.39) et (II.40). Le résultat est illustré en figure B.1. Une autre

vérification possible est la comparaison à la solution analytique pour la géométrie plane, ce qui donne un résultat tout aussi convainquant.



-

Figure B.1: Comparaison de l'intégration numérique avec la solution analytique en régime de Debye-Hückel

Le deuxième problème numérique est la recherche du minimum de $F^{vés}(R,\alpha,\beta,\gamma)$ par rapport à (α,β,γ), cf. l'équation (V.25). La minimisation par rapport à γ se fait indépendamment des autres et elle est très rapide grâce à l'équation (V.22). Toutes ces minimisations ont été effectuées en calculant un certain nombre de points sur un réseau dans l'espace des paramètres (α,β) et en descendant la plus grande pente à partir du noeud du réseau ayant une valeur minimale ("gradient method").

Si l'on relie les intégrations à l'intérieur de la vésicule comme proposé dans les remarques de la section V.3.3, le problème des minimisations en présence d'électrolyte se réduit à une minimisation à une dimension.

On pourrait se poser la question de l'efficacité des algorithmes numériques choisis. Il est certain que ce n'a pas été notre souci principal. Une amélioration simple serait par

exemple l'utilisation de la solution analytique en régime de Debye-Hückel loin des bicouches chargées, où le potentiel électrique est suffisamment faible.

Références:

Dubois M., Zemb Th., Belloni L., Delville A., Levitz P., Setton R., *J Chem Phys 1992*, **96** (3), 2278-2286

Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P., "Numerical Recipes in C", 2nd ed., Cambridge University Press, 1992

APPENDICE C

Mesure de la longueur des micelles allongées chargées

Dans le cas des micelles allongées chargées dont nous avons parlé dans le quatrième chapitre, on observe un pic de corrélation. Ce pic se déplace vers les petits vecteurs d'onde q lorsqu'on augmente le taux de cotensioactif Ω, cf. figure IV.19. Ce déplacement traduit une augmentation de la longueur moyenne des micelles. Dans cette appendice, nous nous intéressons à la mesure de cette longueur.

A partir des généralités sur la diffusion de rayonnement exposées en chapitre III, on déduit la formule suivante pour l'intensité diffusée par des objets homogènes et identiques mais non-sphériques:

$$I(q) = \frac{N}{V}\left[|\langle F(q)\rangle|^2 * S(q) + \langle|F(q)|^2\rangle - |\langle F(q)\rangle|^2\right] \qquad \text{(C1)}$$

où N est le nombre d'objets dans un volume V et F(q) la transformée de Fourier spatiale du contraste. Les crochets <> indiquent la moyenne sur toutes les orientations des objets. Pour une distribution monodisperse d'objets à symétrie sphérique l'intensité se réduit à l'équation (III.9) car $\langle|F(q)|^2\rangle = |\langle F(q)\rangle|^2$.

Pour le facteur de structure S(q) nous utilisons celui présenté en section III.2.2, avec des sphères équivalentes de même nombre d'agrégation que les micelles allongées. Pour le facteur de forme, nous suivons l'article de Penfold et al [Penfold]:

$$F(q) = 2\, V_L\, \Delta\rho\, \frac{J_1(qR_c\sin(\gamma))}{qR_c\sin(\gamma)}\, \frac{\sin\left(\frac{qL}{2}\cos(\gamma)\right)}{\frac{qL}{2}\cos(\gamma)} \qquad \text{(C2)}$$

où V_L est le volume du cylindre et J_1 est la fonction de Bessel de premier ordre et première espèce. L'angle γ entre q et l'axe du cylindre est donné par:

$$\cos\gamma = \sin\Theta \cos\Psi \cos\Phi - \cos\Theta \sin\Psi \tag{C3}$$

où Θ est l'angle polaire de l'axe du cylindre, Φ l'angle azimutal, Ψ l'angle entre q et l'axe des x si le détecteur se trouve en direction de l'axe des y.

Comme un cylindre n'a pas la symétrie sphérique, la moyenne sur toutes les orientations du carré de F n'est pas égale au carré de la moyenne. Nous les calculons séparément:

$$\langle |F(q)|^2 \rangle = \frac{1}{4\pi} \iint_{\Theta=0,\,\Phi=0}^{\Theta=\pi,\,\Phi=2\pi} |F(q)|^2 \sin\Theta \, d\Theta \, d\Phi \tag{C4}$$

et

$$\langle F(q) \rangle = \frac{1}{4\pi} \iint_{\Theta=0,\,\Phi=0}^{\Theta=\pi,\,\Phi=2\pi} F(q) \sin\Theta \, d\Theta \, d\Phi \tag{C5}$$

Nous avons calculé ces intégrales numériquement. Cette procédure - S(q) pour des micelles cylindriques - a été utilisée par d'autres auteurs [Pilsl, Quirion]. Elle est valable uniquement si

- la longueur des micelles est suffisamment faible (absence d'enchevêtrement)
- les corrélations orientationnelles sont négligeables

ce qui est vrai dans le cas qui nous intéresse. En particulier, pour les cas que nous présentons, la longueur des micelles est inférieure à la distance moyenne entre micelles.

Dans la figure C.1, nous traçons l'intensité en fonction du vecteur d'onde pour l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=3.55%. L'ajustement calculé en utilisant les équations (C1) à (C5) est superposé en ligne continue. Nous tenons aussi compte de la fonction d'appareil selon la procédure présentée en chapitre III. Nous obtenons les paramètres structuraux suivants: le rayon du cylindre vaut R_c = 23±1Å, la longueur L=200 Å, et la charge Q=12±2.

L'ajustement est assez convainquant. En fait, la forme exacte des cylindres (nous avons utilisé des bâtonnets) n'intervient que très peu. C'est le nombre d'agrégation qui fixe la position du pic, et la section du cylindre (disque de rayon R_c) est responsable du comportement aux grands vecteurs d'onde. Dans le tableau ci-dessous, nous résumons les résultats pour les micelles cylindriques:

Ω=0.10	R_C = 23±1Å L=200±5Å Q = 12 ±2
Ω=0.15	R_C = 24±1 Å L = 260±5 Å Q = 14 ±2
Ω=0.20	R_C = 24±1 Å L = 310±5 Å Q = 16 ±2

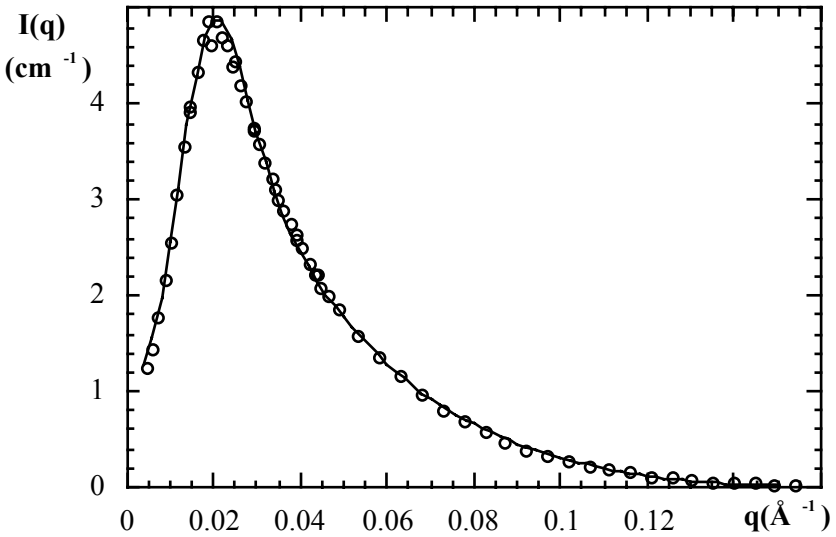


Figure C.1: L'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q pour l'échantillon Φ=1.0%, Ω=0.10, Γ=3.55% (cercles vides). Ajustement théorique selon l'équation (C1) en ligne continue

Références:

Penfold J., Staples E., Cummins P.G., *Advances in Colloid and Interface Science*, **34** , 451-476, Elsevier Science Pulishers B.V., Amsterdam, 1991

Pilsl H., Hoffmann H., Hofmann S., Kalus J., Kencono A.W., Lindner P., Ulbricht W., *J Phys Chem 1993*, **97**, 2745

Quirion F., Magid L., *J Phys Chem 1986*, **90**, 5435

APPENDICE D

Approche analytique de la transition petites vésicules - grandes vésicules

Dans le cinquième chapitre nous avons proposé un modèle simplifié basé sur une distribution homogène des contre-ions dans la cellule de Wigner-Seitz. Nous allons maintenant regarder les prédictions de ce modèle analytique au sujet de la transition petites vésicules - grandes vésicules caractérisée en section V.4.3, en cherchant à comprendre l'origine physique de cette transition.

Le point de départ est la fonction de distribution N(R) - cf. l'équation V.31 - que nous réécrivons sous la forme suivante:

$$N(R) = N_o \exp\left[\frac{-\left(\frac{F^{vés}(R) + 8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}}{V(R)} - \mu\right)V(R)}{K_B T}\right] \tag{D1}$$

Cette forme fait apparaître que le maximum de N(R) est proche du minimum de $\frac{F^{vés}(R) + 8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}}{V(R)}$, la déviation vers les plus petits rayons étant due à l'entropie de mélange des vésicules. Il est donc suffisant d'étudier les minima de $\frac{F^{vés}(R) + 8\pi\tilde{\kappa}_{bic}^{eff}}{V(R)}$.

Comme le suggère la figure V.13, la très petite taille des vésicules (première population) est un compromis entre l'énergie de courbure et l'énergie libre de la double couche électrique. L'existence d'une deuxième population implique qu'il y a un deuxième minimum, qui doit être un minimum de l'énergie libre de la double couche électrique car l'énergie de courbure décroît d'une façon monotone[1]. Puisque l'intégration numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann (et de l'énergie libre) est une "black

[1] La contribution de l'énergie de courbure aux grands rayons est tellement faible que nous négligeons des cas plus compliqués de formation de minimum.

box" dont on comprend mal le sens physique, nous espérons que les modèles simples proposés en chapitre V permettent une interprétation du problème de la transition petites vésicules - grandes vésicules.

Nous commençons par le modèle à densité homogène de contre-ions. Nous avons indiqué en section V.2.2 que l'intégrale II.44 est analytique:

$$U = \frac{e^2N^2}{4\pi\,\varepsilon\varepsilon_o}\left(\frac{1}{1-\Phi}\right)^2\left[\frac{1}{10}\,\frac{R_{cell}^5-\left(R_e^5-R_i^5\right)}{R_{cell}^6}-\frac{1}{2}\left(\frac{1}{R_{cell}}-\frac{1}{R_e}\right)-\frac{1}{2}\frac{R_{cell}^2-R_e^2}{R_{cell}^3}\right] \qquad \text{(D2)}$$

Comme nous nous intéressons aux grands rayons (deuxième population, R>>δ), nous exprimons l'équation (D2) en terme du rayon moyen R uniquement, et nous ne gardons que les termes d'ordre le plus bas en δ/R:

$$\frac{U_{el}}{V} = \frac{e^2\sigma^2}{4\pi^2\,\varepsilon\varepsilon_o}\,\Phi\left(\frac{1}{1-\Phi}\right)^2\left[c_1(\Phi)\left(\frac{\delta}{R}\right)^{-2}-c_2(\Phi)\left(\frac{\delta}{R}\right)^{-4/3}+c_3(\Phi)\left(\frac{\delta}{R}\right)^{-1}+O\left(\frac{\delta}{R}\right)\right] \qquad \text{(D3)}$$

où

$$\begin{aligned} c_1(\Phi) &= \frac{\Phi}{6}\left(1-\frac{\Phi}{3}\right) \\ c_2(\Phi) &= \frac{9}{10}\sqrt[3]{\frac{\Phi}{3}} \\ c_3(\Phi) &= \frac{1}{2}+\frac{\Phi}{6} \end{aligned} \qquad \text{(D4)}$$

sont des préfacteurs positifs. σ est le nombre de charges par unité de surface, supposé constant.

Vous remarquerez que le terme linéaire ($\propto c_3(\Phi)\,R$ dans l'équation (D.3)) est simplement une transcription de l'énergie électrostatique dans notre premier modèle simple, l'équation V.9, c'est-à-dire que c'est le terme coulombien. Nous ne sommes donc plus si surpris que les prédictions pour les rayons soient comparables, cf. figure V.4.

En étudiant les préfacteurs c_i qui tendent vers 0 pour Φ->0 on s'aperçoit que les deux termes non-coulombiens proviennent de la condition d'électroneutralité imposée à la cellule de Wigner-Seitz. Ils traduisent en terme d'énergie - dans une approche champ moyen - l'effet des vésicules entourant une vésicule donnée. Cet effet de concentration finie - en R^2 et en ($-R^{4/3}$) - permet effectivement la formation d'un minimum secondaire à R_{min}, qui est totalement indépendant de l'énergie de courbure de la bicouche neutre. A partir des deux premiers termes on trouve pour la position du minimum:

$$R_{min} = \delta \left(\frac{18}{5\,\Phi \left(1 - \frac{\Phi}{3}\right)} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\Phi}{3}} \tag{D5}$$

Nous illustrons ces propos en figure D.1 et D.2, où nous traçons l'énergie électrostatique (équation (D2)) par unité de volume en fonction du rayon moyen de la vésicule R pour deux fractions volumiques différentes. Aux faibles rayons l'énergie électrostatique favorise toujours les petites vésicules: c'est l'influence du terme coulombien. Cependant, le minimum secondaire à R=550 Å (Φ=5.0%, figure D.1) est clairement visible. Lorsqu'on augmente la concentration, la cellule de Wigner-Seitz rétrécit, le minimum se déplace et devient plus important. A Φ=8.3% (figure D.2), il devient comparable au minimum primaire, et la coexistence de deux populations est prédite[2].

De plus, l'influence des paramètres expérimentaux se comprend maintenant. Dans ce modèle, l'énergie électrostatique est simplement proportionnelle à N^2. En jouant sur Γ ou $\tilde{\kappa}$ on changera la profondeur relative des minima, ce qui expliquerait pourquoi un choix spécifique des paramètres expérimentaux mène à la coexistence. De plus, on a accès au sens dans lequel il faut les faire varier pour passer d'une population à l'autre.

On peut imaginer un argument intuitif expliquant le minimum par unité de volume de l'énergie électrostatique. Il peut y avoir une sorte d' "équilibre" entre l'intérieur et l'extérieur de la vésicule: les petites vésicules ont la majorité des contre-ions à l'extérieur, et l'inverse est vrai pour les grandes vésicules proche de la limite définie par l'équation V.1. Un rayon moyen d'équilibre R^* pourrait être tel que le volume à l'intérieur soit égal au volume à l'extérieur:

$$R^* = \frac{\delta}{2} \frac{\sqrt[3]{1-\Phi} + \sqrt[3]{1+\Phi}}{\sqrt[3]{1+\Phi} - \sqrt[3]{1-\Phi}} \tag{D6}$$

Ce calcul géométrique ne tient évidemment pas compte de la distribution des contre-ions. Les valeurs numériques calculées selon l'équation (D6) sont à peu près comparables avec les positions des minima en figures D.1 et D.2: R^*=900 Å à Φ=5.0% et R^*= 541 Å à Φ=8.3%. Pour comparaison, l'équation (D5) donne: R_{min} = 2555 Å à Φ=5.0% et R_{min}= 1487 Å à Φ=8.3%

[2] Pour être exact, le deuxième minimum doit être plus profond car l'entropie de mélange des vésicules favorise toujours les plus petits objets.

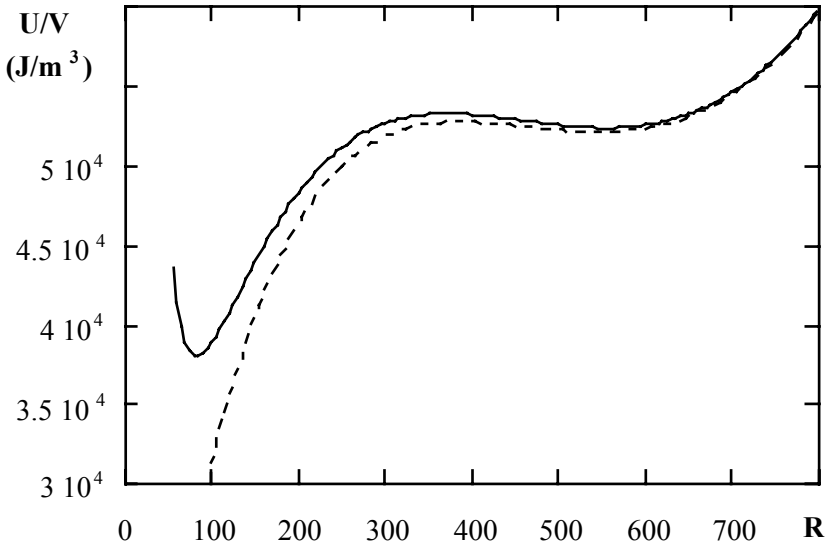


Figure D.1: Ligne en traits: énergie électrostatique par unité de volume en fonction du rayon moyen des vésicules (selon l'équation (D2)) pour Φ=5.0%, Γ=3.55%. Ligne continue: énergie électrostatique plus énergie de courbure ($\tilde{\kappa}$ =5.6 k_BT).

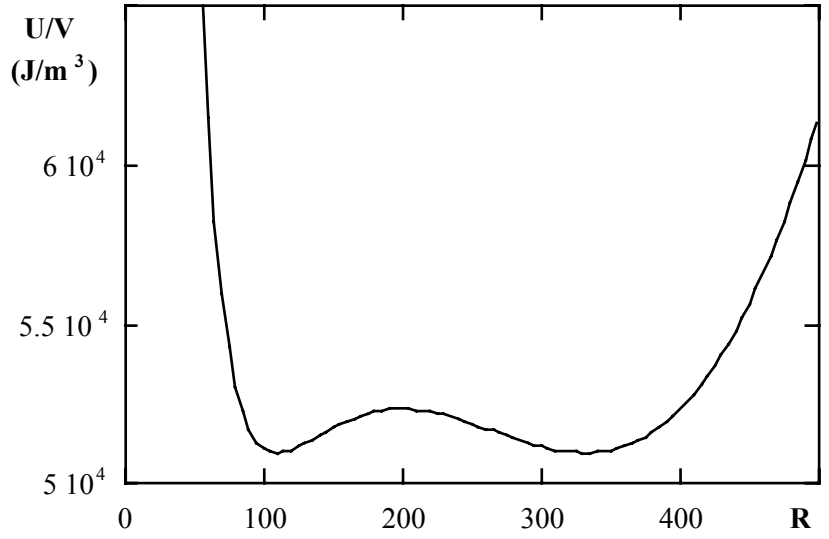


Figure D.2: Energie électrostatique par unité de volume en fonction du rayon moyen des vésicules (selon l'équation (D2)) pour Φ=8.3%, Γ= 3.55%, $\tilde{\kappa}$ =5.6 k_BT

Résumé

Nous nous intéressons aux effets électrostatiques induits dans un système amphiphile neutre (constitué de triton X-100 et d'octanol en solution dans l'eau) faiblement dopé par un tensioactif ionique, le chlorure de cétylpyridinium. La principale méthode expérimentale utilisée est la diffusion des neutrons aux petits angles, complétée par des mesures en diffusion de lumière et en conductimétrie. Lorsqu'on dope le système avec de faibles quantités de tensioactif ionique, on observe de nouvelles morphologies: i) de très petites vésicules unilamellaires à grande dilution et ii) de grandes vésicules multilamellaires à concentration modérée. Nous avons mesuré l'évolution du rayon des vésicules unilamellaires en fonction des paramètres expérimentaux en modélisant quantitativement les spectres de diffusion des neutrons. D'autre part nous avons caractérisé l'ensemble des agrégats autres que vésicules.

Nous proposons un modèle thermodynamique quantitatif permettant de décrire la phase de vésicules. Il repose sur une résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann dans une cellule de Wigner-Seitz. Les prédictions sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots-clefs

amphiphiles

électrostatique

diffusion des neutrons aux petits angles

équation de Poisson-Boltzmann

vésicules

tensioactif en solution

bicouches