



**HAL**  
open science

# Défauts d'équilibre des phases ordonnées et structure du liquide isotrope d'un mélange lyotrope de surfactant non-ionique

Doru Constantin

► **To cite this version:**

Doru Constantin. Défauts d'équilibre des phases ordonnées et structure du liquide isotrope d'un mélange lyotrope de surfactant non-ionique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Ecole normale supérieure de lyon - ENS LYON, 2002. Français. NNT : . tel-00010863

**HAL Id: tel-00010863**

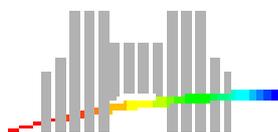
**<https://theses.hal.science/tel-00010863>**

Submitted on 4 Nov 2005

**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.

ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE DE LYON  
Laboratoire de Physique



**THÈSE**

Pour obtenir le titre de :

**Docteur de l'École normale supérieure de Lyon**  
**Spécialité : Physique**

présentée et soutenue publiquement le 11 juillet 2002 par :

**Doru-Cosmin CONSTANTIN**

---

**Défauts d'équilibre des phases ordonnées et structure  
du liquide isotrope d'un mélange lyotrope de  
surfactant non-ionique**

---

Directeur de thèse :

**Patrick OSWALD**

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard CASTAING   Président  
M. Grégoire PORTE     Rapporteur  
M. François LEQUEUX   Rapporteur  
M. Pawel PIERANSKI  
M. Frédéric NALLET  
M. Patrick OSWALD



## Remerciements

*C'est avec un grand plaisir que je tiens à exprimer toute ma gratitude envers Patrick Oswald. Son sens physique et sa rigueur scientifique ne sont égalés que par sa gentillesse et sa patience (qui a été mise à l'épreuve pendant ces trois années de thèse). J'ai beaucoup apprécié la manière dont il a su encadrer mon travail, en m'indiquant le bon chemin tout en me laissant la plus large liberté d'action.*

*J'ai aussi eu la chance (et le plaisir) de travailler avec Jean-François Palierne, qui non seulement m'a initié au monde de la rhéologie, mais qui a été aussi très disponible pour discuter des sujets les plus divers et variés, de l'art culinaire à Philip Glass.*

*Éric Freyssingeas m'a montré qu'on pouvait s'attaquer à un problème scientifique comme à un match de rugby et que si ça cassait... et bien tant pis : on est pas tenu de réussir pour essayer ! Les moments passés au coin café ont été aussi agréables que les manips de diffusion de la lumière (et bien plus nombreux).*

*À mon arrivée dans le laboratoire j'ai eu beaucoup de choses à apprendre, que ce soit sur le fonctionnement des appareils, sur les programmes informatiques etc. Jean Baudry (avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant un an), Frédéric Picano et Jean-Christophe Géminard ont toujours été là pour m'aider, avec une disponibilité et une patience remarquables. L'ambiance de travail a toujours été agréable (et instructive) et je tiens aussi à remercier les autres personnes qui y ont contribué : Bruno, Christophe, Zoher et tous ceux que je ne cite pas...*

*Je voudrais aussi mentionner la "filiale polonaise". Avec Robert Holyst j'ai passé d'innombrables soirées à discuter de tous les sujets possibles et imaginables. J'ai beaucoup apprécié son enthousiasme et son sens de l'humour. Ses explications sur la thermodynamique des défauts m'ont été particulièrement utile. Quant à Andrzej Żywocinsky, on trouve rarement un compagnon de travail plus agréable, et je dois le remercier pour les nombreuses tasses de thé à trois heures du matin.*

*La compétence en L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X de Frédéric Restagno m'a rendu la rédaction de cette thèse très agréable.*

*Je ne pourrais pas oublier dans ces remerciements Vlad Popa-Niță, qui m'a initié au domaine des cristaux liquides.*

*Je remercie tout particulièrement Bernard Castaing de m'avoir fait l'honneur de présider le jury ainsi que Grégoire Porte et François Lequeux d'avoir accepté de faire un rapport sur mon travail. Je suis également très reconnaissant à Pawel Pieranski et à Frédéric Nallet pour leur présence dans le jury.*

*Finalement, je voudrais remercier Ioana, qui a été à côté de moi pendant ces années, ainsi que ma famille et tous mes amis.*



# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
1.1	Les questions	9
1.2	Le $C_{12}EO_6$	9
1.3	Les techniques expérimentales	12
1.3.1	Photoblanchiment	12
1.3.2	Rhéologie	13
1.3.3	Diffusion de la lumière	13
<b>I</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Coefficients de diffusion</b>	<b>17</b>
2.1	Généralités	17
2.2	Préparation des échantillons	18
2.3	Montage expérimental	19
2.4	Traitement des images	20
<b>3</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>23</b>
3.1	Viscoélasticité	23
3.1.1	Modèle de Maxwell	23
3.2	Appareil de mesure	28
3.3	Technique expérimentale	31
<b>4</b>	<b>Diffusion de la lumière</b>	<b>33</b>
4.1	Principes généraux	33
4.2	Le corrélateur	36
4.3	Thermodynamique des fluctuations	39
4.4	Montage expérimental	40

<b>II</b>	<b>Propriétés structurales</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Hexagonale–isotrope</b>	<b>45</b>
5.1	Problématique . . . . .	45
5.2	Expérience . . . . .	47
5.3	Résultats . . . . .	48
5.4	Interprétation . . . . .	48
5.5	Simulation . . . . .	51
5.6	Rayons X . . . . .	53
5.6.1	Effets prétransitionnels . . . . .	54
5.6.2	Structure de la phase isotrope . . . . .	56
5.7	Influence de la concentration . . . . .	58
5.8	Mesure de $D_I$ en croissance directionnelle . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Cubique–isotrope</b>	<b>63</b>
<b>7</b>	<b>Lamellaire–isotrope</b>	<b>65</b>
7.1	Généralités . . . . .	65
7.2	Résultats . . . . .	67
7.3	Interprétation . . . . .	70
7.4	Conclusion . . . . .	71
<b>III</b>	<b>Propriétés dynamiques de la phase isotrope</b>	<b>73</b>
<b>8</b>	<b>Système connecté</b>	<b>75</b>
8.1	Problématique . . . . .	75
8.2	Rhéologie . . . . .	76
8.3	Diffusion de la lumière . . . . .	80
8.4	Possible développement du modèle. Rôle de l'élasticité . . . . .	82
8.4.1	Variation en température . . . . .	82
8.4.2	L'écart à la loi diffusive . . . . .	82
8.5	Conclusion . . . . .	84
<b>9</b>	<b>Faibles concentrations</b>	<b>85</b>
9.1	Introduction . . . . .	85
9.2	Rhéologie . . . . .	87
9.3	Diffusion dynamique . . . . .	92
9.4	Diffusion statique . . . . .	92
9.5	$C_{12}EO_8$ . . . . .	95

---

<b>10 Conclusion et perspectives</b>	<b>101</b>
10.1 Résultats . . . . .	101
10.2 Perspectives . . . . .	102
<b>Bibliographie</b>	<b>103</b>
<b>Table de figures</b>	<b>113</b>



# Chapitre 1

## Introduction

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Les questions</b>	<b>9</b>
<b>1.2</b>	<b>Le C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub></b>	<b>9</b>
<b>1.3</b>	<b>Les techniques expérimentales</b>	<b>12</b>
1.3.1	Photoblanchiment	12
1.3.2	Rhéologie	13
1.3.3	Diffusion de la lumière	13

---

### 1.1 Les questions

Le but de ce travail a été tout d'abord de caractériser du point de vue structural les effets prétransitionnels observés dans la phase hexagonale du mélange C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O (voir la section suivante). Nous avons ensuite étendu l'étude aux phases cubique et lamellaire du même système.

Une des conclusions de ces mesures a été que la phase isotrope (vers laquelle toutes ces phases transitent à haute température) a une forte connectivité. Nous avons donc étudié sa dynamique (propriétés rhéologiques et coefficients de diffusion) en essayant de l'expliquer en termes de structure.

Finalement, nous nous sommes intéressés aux changements structuraux qui ont lieu dans la phase isotrope lors d'une variation de température ou de concentration.

### 1.2 Le C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>

Une molécule amphiphile (tensio-active) possède deux parties aux propriétés opposées : une tête polaire hydrophile et une "queue" hydrophobe constituée de chaînes hydrocar-

bonées. A partir d'une certaine concentration (cmc – concentration micellaire critique<sup>1</sup>) de tensio-actif dans l'eau, les molécules de tensio-actif forment des structures (micelles) dont la taille et la forme varient selon la nature et la concentration du produit. Lorsque la concentration augmente, plusieurs types de structures peuvent apparaître, comme dans le cas du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ , dont le diagramme de phases est le suivant (il s'agit de la concentration en masse) :

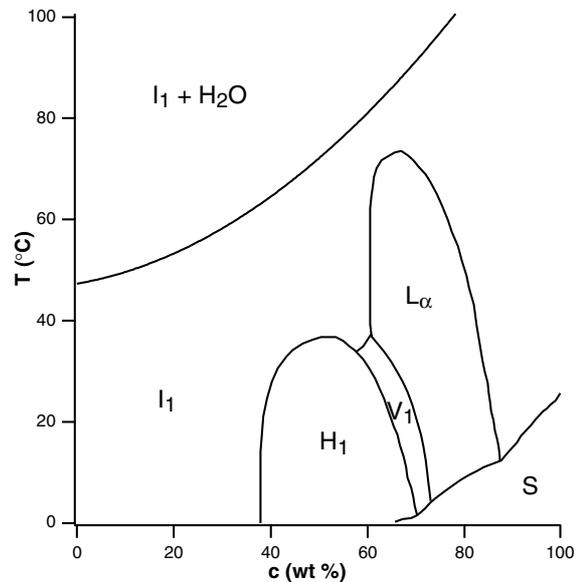


FIG. 1.1 – Diagramme de phases du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ .

Ce diagramme de phases a été déterminé il y a plus de quinze ans [73]; depuis, beaucoup d'études ont été menées pour déterminer la structure des trois mesophases présentes, à savoir (en augmentant la concentration) la phase hexagonale  $H_1$ , la phase cubique bicontinue  $V_1$  et la phase lamellaire  $L_\alpha$ . Leurs propriétés sont déjà très bien établies [117].

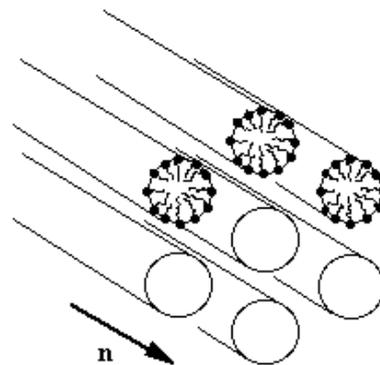


FIG. 1.2 – Structure de la phase hexagonale  $H_\alpha$ .

Dans la phase hexagonale  $H_1$ , les molécules forment des cylindres très longs, qui s'or-

<sup>1</sup>Pour le  $C_{12}EO_6$  la cmc est de  $68 \mu\text{mol/l}$  (valeur donnée par Nikko, le fabricant)

ganisent parallèlement entre eux selon un réseau hexagonal. Le système est ordonné dans le plan du réseau et liquide le long des cylindres. Cette phase est biréfringente, l'axe optique étant parallèle aux cylindres.

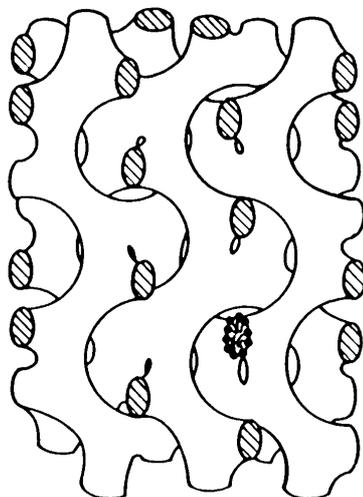


FIG. 1.3 – Structure de la phase cubique  $V_1$  (d'après [94]).

La phase cubique  $V_1$  est bicontinue, de groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$ , et formée de deux réseaux de surfactant qui s'interpénètrent tout en restant séparés par une couche d'eau. Elle est très visqueuse et optiquement isotrope.

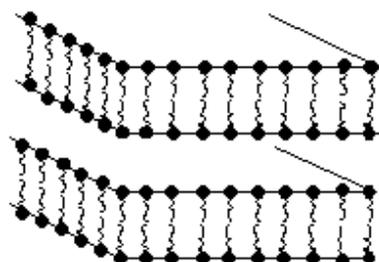


FIG. 1.4 – Structure de la phase lamellaire  $L_\alpha$ .

Finalement, dans la phase lamellaire  $L_\alpha$  les molécules de surfactant s'agencent dans des bicouches parallèles séparées par de l'eau. Le système est fluide dans le plan des bicouches et ordonné dans la direction transverse, qui représente aussi l'axe optique de la phase.

En revanche, la situation est beaucoup moins claire en ce qui concerne l'organisation de la phase isotrope vers laquelle toutes les mésophases mentionnées transitent à haute température. Le manque d'ordre à longue distance et, par voie de conséquence, de toute activité optique, rend assez inefficaces des techniques comme la diffusion des rayons X ou la microscopie optique. Par contre, cette phase a été étudiée par diffusion de lumière et RMN, mais l'interprétation des données expérimentales dépend considérablement du modèle adopté.

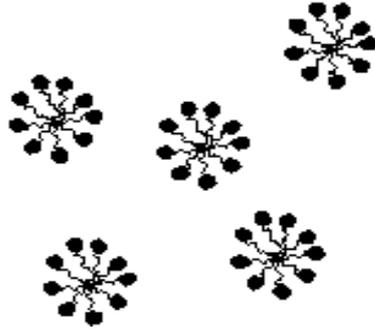


FIG. 1.5 – Structure de la phase isotrope  $I_1$  à faible concentration.

Si à faible concentration de nombreuses études ont prouvé qu'il s'agit d'une phase de micelles sphériques (comme sur la figure 1.5), on peut faire une observation préliminaire, seulement en regardant le diagramme de phases : la phase isotrope est présente dans tout le domaine de concentration. On peut donc soupçonner que sa structure microscopique change beaucoup lorsque l'on augmente le contenu en  $C_{12}EO_6$ , pour passer de "très peu de surfactant dans de l'eau" à "très peu d'eau dans du surfactant", même s'il n'y a pas de transition nette entre deux phases isotropes distinctes.

Ceci est à rapprocher du fait expérimental (généralement accepté pour le  $C_{12}EO_6/H_2O$  et des systèmes similaires) que les micelles sphériques, présentes à faibles concentrations, augmentent en taille et deviennent anisotropes quand la température ou la concentration augmentent [78, 16, 18, 17, 56]. Une discussion plus détaillée de l'évolution structurale des agrégats de surfactant en fonction de la température et de la concentration sera faite dans le chapitre 9.

## 1.3 Les techniques expérimentales

### 1.3.1 Photoblanchiment

Une manière d'obtenir des renseignements morphologiques indirects est d'étudier la variation d'une grandeur physique (liée à la structure que forme le surfactant) lors d'une transition entre une phase ordonnée et la phase isotrope. La structure de la première étant bien connue, elle peut servir de référence. De telles mesures ont déjà été effectuées. Par exemple, la décroissance du paramètre d'ordre a été mesurée à la transition hexagonale-isotrope par biréfringence optique et RMN [100, 101] ainsi qu'à la transition lamellaire-isotrope par biréfringence optique et RPE [6, 5, 7, 87].

Toutes ces mesures ont montré pour le paramètre d'ordre (dans les phases hexagonale et lamellaire) un comportement similaire : quand on augmente la température il diminue d'abord linéairement, pour subir une décroissance assez rapide quelques degrés avant la transition vers la phase isotrope. Cet effet a été interprété en termes de défauts qui appa-

raissent dans la phase ordonnée et qui "annoncent" la transition [101]. Si l'on a pu estimer à partir de ces méthodes la densité des défauts (ou, plus précisément, le taux de molécules de surfactant appartenant à ces défauts), il n'est pas possible de conclure quant à leur *structure* ou à leur durée de vie.

C'est ce que nous avons voulu déterminer, en utilisant une autre technique, qui est sensible non seulement à la densité de défauts mais aussi à leur topologie et, dans une certaine mesure, à leur dynamique.

Une phase ordonnée lyotrope est composée de plusieurs (dans notre cas seulement deux) espèces chimiques ; elle est donc hétérogène à l'échelle microscopique. Considérons une particule confinée dans son mouvement à la structure formée par *une seule* de ces espèces ; par exemple, pour une molécule hydrophile restant dans l'eau, les agrégats formés par le surfactant constituent une barrière. Si l'ordre s'étend à une distance suffisamment grande (monocristaux), le tenseur (macroscopique) des coefficients de diffusion de cette molécule sera anisotrope. Il est évident que cette anisotropie sera reliée à la connectivité du milieu aqueux, donnant ainsi une indication sur sa topologie.

La technique employée (photoblanchiment d'une molécule fluorescente) est décrite dans le chapitre 2, et les résultats dans la partie II.

### 1.3.2 Rhéologie

Les propriétés rhéologiques d'un système complexe varient fortement en fonction de sa structure ; ainsi, elles constituent un complément très utile aux mesures statiques. Néanmoins, les méthodes rhéologiques les plus répandues ont en général un spectre de fréquence assez restreint ou produisent un cisaillement trop fort, qui perturbe la structure d'équilibre du système. Pour cette raison, nous avons utilisé un piézorhéomètre qui nous permet de monter à des fréquences de  $10^4$  Hz avec un cisaillement très faible. Les détails de la méthode (ainsi qu'une introduction à la viscoélasticité) sont présentés dans le chapitre 3 et les résultats et leur interprétation dans la partie III. Nous avons essayé d'esquisser la problématique du comportement rhéologique des phases isotropes de surfactants dans les sections 8.1 et 9.1.

### 1.3.3 Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière est une autre méthode très utile pour caractériser la dynamique des systèmes complexes. Elle donne accès au taux de relaxation des fluctuations de concentration et donc aux coefficients de diffusion, qui permettent de relier l'échelle sur laquelle un processus a lieu à son temps typique d'évolution. Cette méthode peut donc servir à relier les données sur la structure statique (ordre local, par exemple) aux temps de réponse obtenus en rhéologie. Le principe de la méthode et le montage expérimental sont présentés dans le chapitre 4. Les résultats sont discutés dans la partie III.



**Première partie**

**Techniques expérimentales**



# Chapitre 2

## Coefficients de diffusion

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Généralités</b>	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Préparation des échantillons</b>	<b>18</b>
<b>2.3</b>	<b>Montage expérimental</b>	<b>19</b>
<b>2.4</b>	<b>Traitement des images</b>	<b>20</b>

---

### 2.1 Généralités

La technique employée est une variante de la méthode FRAP (Fluorescence Recovery After Photobleaching). On rajoute d'abord dans l'échantillon à étudier une sonde fluorescente. A l'aide d'un faisceau laser intense on "blanchit" localement l'échantillon (les molécules de sonde sont dénaturées et ne fluorescent plus). On obtient ainsi une tache plus sombre, dont on suit l'évolution. L'ajustement du profil d'intensité avec une loi de diffusion nous permet d'accéder aux coefficients de diffusion de la sonde.

Le signal enregistré est la lumière de fluorescence, dont l'intensité est proportionnelle à la concentration  $c_n(x, y, t)$  de molécules non dénaturées. Néanmoins, il est plus facile de travailler avec la concentration de molécules *blanchies*,  $c(x, y, t) = c_{\text{tot}} - c_n$ .

On peut considérer que le blanchiment ne varie pas dans l'épaisseur de l'échantillon, qui est très mince ( $75 \mu\text{m}$ ) et transparent, donc les concentrations ne dépendent pas de la coordonnée  $z$ . L'équation d'évolution pour  $c$  est :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_{\parallel} \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + D_{\perp} \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \beta I_0 c_n \quad (2.1)$$

où le terme de source  $\beta I_0 c$  rend compte du blanchiment dû à la lumière d'observation, d'intensité (uniforme)  $I_0$ . Nous avons vérifié que son effet est négligeable et nous pouvons l'ignorer par la suite.

On peut considérer que la tache initiale (produite par le laser) est elliptique et présente un profil gaussien :

$$c(x, y, 0) = \frac{C}{a_1 a_2} \exp\left(-\frac{x^2}{a_1^2} - \frac{y^2}{a_2^2}\right) \quad (2.2)$$

avec  $a_1$  et  $a_2$  les valeurs initiales des demi-axes<sup>1</sup>.

En résolvant (2.1) avec la condition initiale (2.2) on trouve le profil de concentration en fonction du temps :

$$c(x, y, t) = C \frac{\exp\left(-\frac{x^2}{a_1^2 + 4D_{\parallel}t} - \frac{y^2}{a_2^2 + 4D_{\perp}t}\right)}{\sqrt{(a_1^2 + 4D_{\parallel}t)(a_2^2 + 4D_{\perp}t)}} \quad (2.3)$$

Les carrés du petit et du grand axe varient donc linéairement avec le temps, avec une pente qui donne directement les coefficients de diffusion.

## 2.2 Préparation des échantillons

Le principal problème lié au mélange lyotrope est d'éviter que l'eau s'évapore pendant et surtout après le remplissage de l'échantillon. Nous devons également éviter la présence de bulles d'air, qui créent un gradient de concentration en surfactant dans l'échantillon (l'eau s'évaporant dans les bulles). Nous avons utilisé une méthode de fabrication mise au point par Laurent Sallen [100], qui a l'avantage d'être rapide (la durée de fabrication d'un échantillon est d'environ une heure) et de garder un échantillon homogène en concentration pendant près d'une semaine. Deux lames de verre rectangulaires (de dimensions  $20 \times 30$  mm

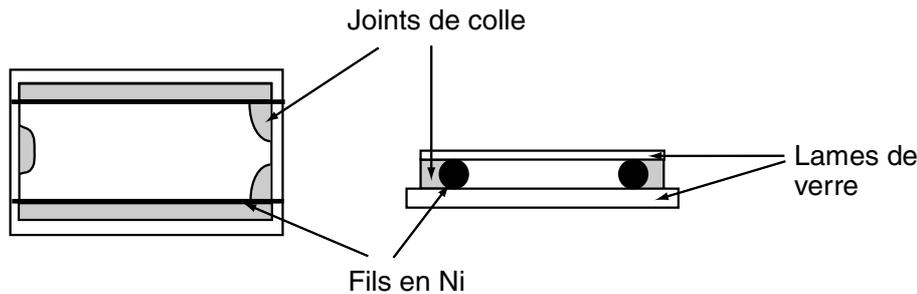


FIG. 2.1 – Schéma de l'échantillon.

pour la lame inférieure et  $18 \times 26$  mm pour la lame supérieure) préalablement nettoyées sont posées l'une sur l'autre et séparées par deux fils de nickel identiques dont le diamètre peut varier de  $40 \mu\text{m}$  à  $200 \mu\text{m}$ . Nous réalisons ensuite un joint périphérique avec de la colle Araldite rapide qui pénètre entre les deux lames par capillarité sur une distance d'environ un millimètre. Nous avons choisi cette colle car elle présente les avantages suivants :

<sup>1</sup>Les deux valeurs  $a_1$  et  $a_2$  sont différentes *a priori*, même si le faisceau laser a un profil circulaire, à cause de la diffusion pendant l'exposition.

- elle est assez fluide pour pénétrer entre les plaques mais durcit suffisamment vite pour ne pas obturer les trous de remplissage (contrairement à l’Araldite ”normale”).
- elle ne pollue pas le cristal liquide.
- elle n’absorbe pas l’eau du mélange, ce qui est important pour contrôler la concentration.
- elle ne se détériore pas dans la gamme de température utilisée (typiquement  $20\text{ °C} < T < 70\text{ °C}$ ).

Des trous sont ménagés pour permettre le remplissage de l’échantillon. Ce montage est ensuite placé sur une plaque chauffante en atmosphère saturée en vapeur d’eau, puis il est rempli par capillarité (le temps de remplissage est inférieur à 30 s). Les trous sont finalement scellés avec de la colle à réticulation UV (Epotecny Luxtrak LCR 208).

L’échantillon est ensuite orienté en utilisant la technique de la croissance directionnelle [83], à une vitesse de tirage d’environ  $1\mu\text{m/s}$ .

L’épaisseur de l’échantillon ne peut pas être inférieure à  $40\mu\text{m}$ , sinon le temps de remplissage est trop long et le mélange peut sécher. Au-dessus de  $200\mu\text{m}$ , nous avons des difficultés à orienter la phase hexagonale convenablement. Dans la plupart de nos expériences, nous avons utilisé une épaisseur de  $75\mu\text{m}$ .

Au problème de séchage déjà mentionné s’est ajouté un problème de dégradation du surfactant ( $\text{C}_{12}\text{EO}_6$ ) à la chaleur et à la lumière. Chaque échantillon n’est donc utilisable qu’une semaine tout au plus ; quand il s’agit de la phase lamellaire, dont la transition vers la phase isotrope a lieu à  $70\text{ °C}$  environ, le ”temps de vie” est plutôt de l’ordre de deux jours.

## 2.3 Montage expérimental

Le montage expérimental a été conçu pour l’étude des films minces smectiques [11]. Le schéma est présenté sur la figure 2.3 :

Le mode  $\text{TEM}_{00}$  d’un laser multimode à  $\text{Ar}^+$  (puissance totale 70 mW) est focalisé sur l’échantillon et crée une tache d’environ  $40\mu\text{m}$  de diamètre. Le profil d’intensité du faisceau est approximativement gaussien. Les temps typiques d’exposition sont de l’ordre de 5 secondes.

Le laser est ensuite remplacé par une lampe à incandescence. A l’aide du cube de fluorescence on sélectionne le signal de la sonde (émission dans le vert), qui est enregistré à l’aide d’une caméra digitale. Par rapport au montage initial on a utilisé une nouvelle caméra, plus performante (Hamamatsu au capteur CCD refroidi) et un logiciel de traitement d’image évolué (OPTIMAS 6.5). Le profil de concentration est suivi pendant une minute et on enregistre des images toutes les deux secondes (format TIFF-12 bits). Avant de réaliser l’exposition, on prend l’image du fond.

Pour chaque point en température on réalise un minimum de trois mesures (pour évaluer la dispersion des résultats).

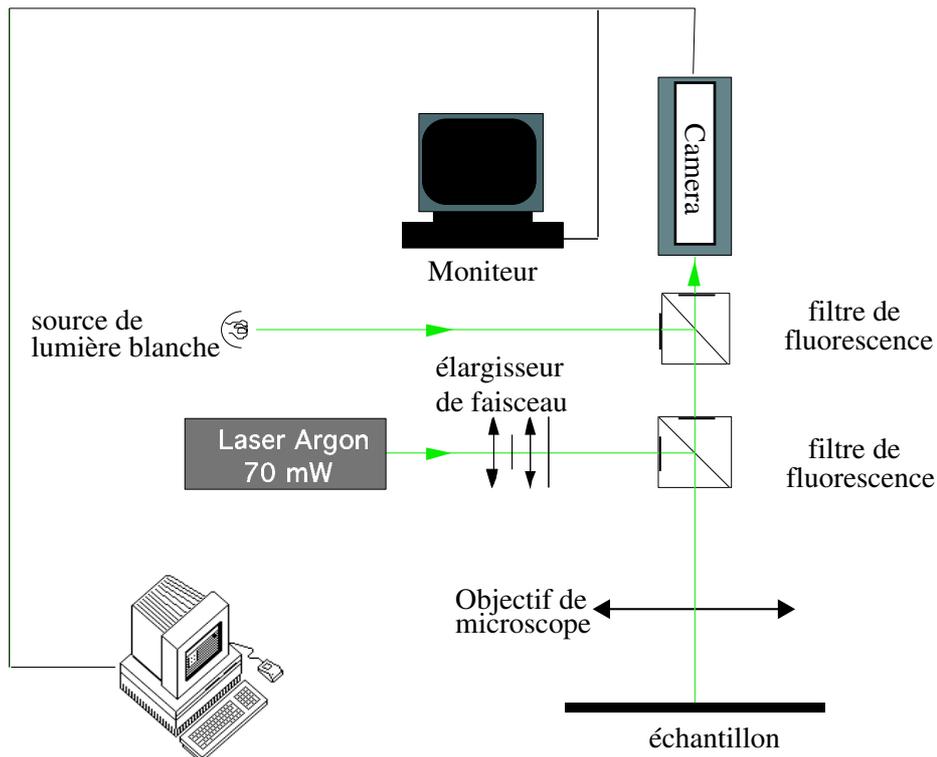


FIG. 2.2 – Montage expérimental pour le photoblanchiment.

## 2.4 Traitement des images

Typiquement, une série de mesures comprend 20 à 30 points en température, et on doit traiter quelques milliers d'images. Il a donc fallu mettre au point un système de traitement des données rapide, requérant un minimum d'intervention extérieure et, si possible, qui réduise le temps de calcul.

Les étapes utilisées sont les suivantes :

- Division des images de la tache par celle du fond pour s'affranchir des inhomogénéités d'éclairage.
- Sélection d'un carré de taille  $200 \times 200$  pixels centré sur la tache (sur une image de  $512 \times 512$ ), pour limiter le temps de traitement et la taille des fichiers ; les valeurs d'intensité sont écrites dans un fichier texte.
- Ce dernier est chargé par un programme FORTRAN qui réalise l'ajustement avec le profil gaussien (2.3) en utilisant la méthode du simplex [90].
- Finalement, l'ajustement avec une loi linéaire du carré des grands axes et des petits axes en fonction du temps nous donne les deux coefficients de diffusion  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$ .

Il faut souligner que les valeurs des coefficients  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  sont déterminées *simultanément*, à partir des mêmes images, et qu'ils sont en général très différents, leur rapport étant compris entre 10 et 100 ; il est donc impérativement nécessaire de travailler sur des domaines planaires de phase hexagonale très bien orientés.

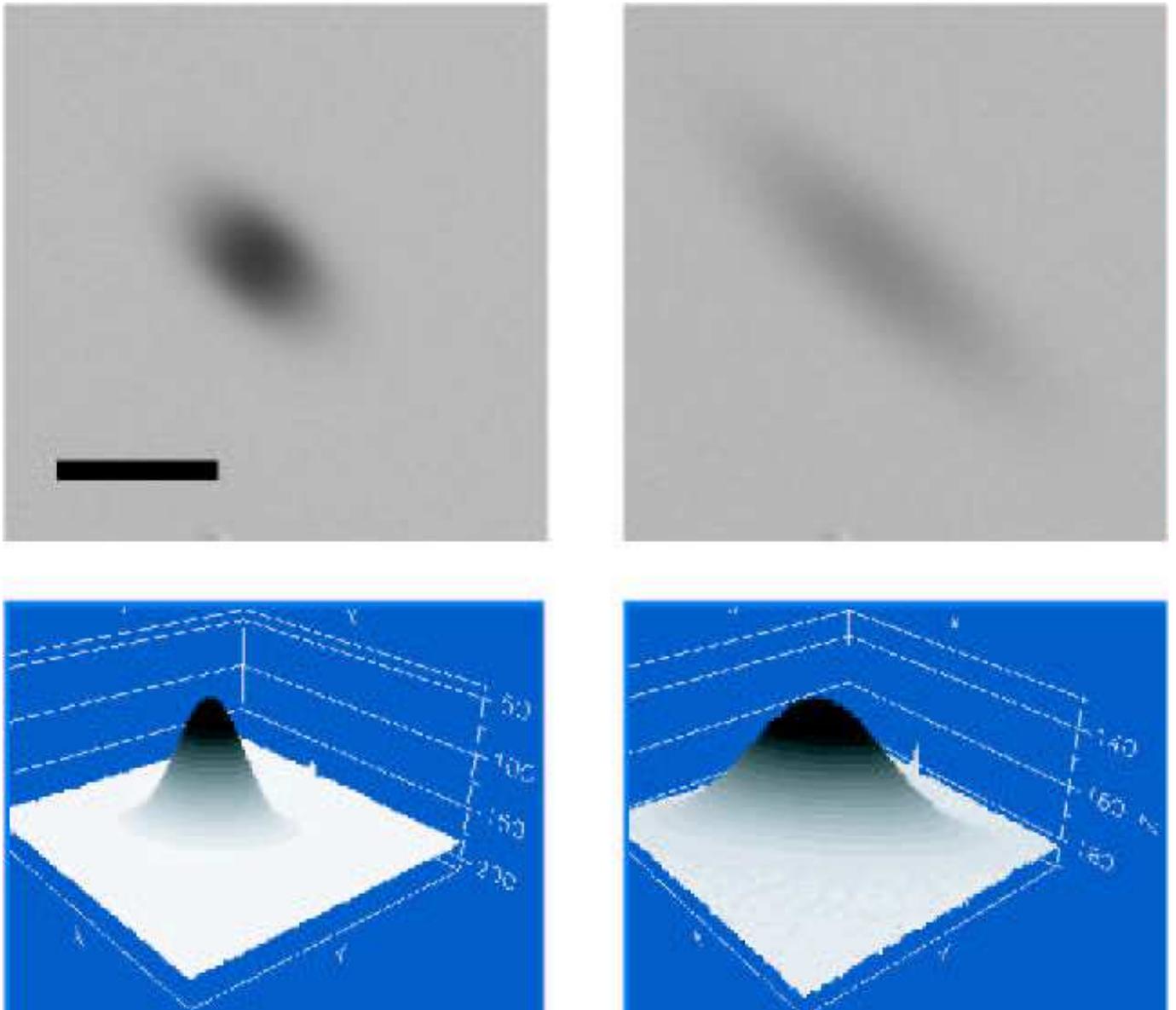


FIG. 2.3 – Image de la tache de photoblanchiment (après soustraction du fond) et son profil d'intensité. Les images sont prises aux instants  $t = 0$ , immédiatement après l'exposition, et  $t = 60$  s, qui marque la fin de la mesure. La barre représente  $100 \mu\text{m}$ .



# Chapitre 3

## Rhéologie

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Viscoélasticité</b>	<b>23</b>
3.1.1	Modèle de Maxwell	23
<b>3.2</b>	<b>Appareil de mesure</b>	<b>28</b>
<b>3.3</b>	<b>Technique expérimentale</b>	<b>31</b>

---

### 3.1 Viscoélasticité

#### 3.1.1 Modèle de Maxwell

Comme on le verra par la suite, le mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  a un comportement qui ne peut être décrit de manière satisfaisante ni par le modèle d'un liquide newtonien, ni par celui d'un solide élastique. Il s'agit d'un matériau *viscoélastique*, qu'on peut considérer, d'une certaine manière, comme combinant les propriétés des deux modèles précédents.

Essayons de quantifier cette remarque préliminaire, en considérant un matériau contenu entre deux plaques et soumis à une déformation de cisaillement simple, schématisée sur la figure 3.1. Dans toute cette section on désignera par  $\sigma$  la composante  $\sigma_{zx}$  du tenseur des contraintes.  $\gamma$  représente le cisaillement et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement.



FIG. 3.1 – Matériau sous cisaillement. La plaque inférieure est fixe et l'on déplace la plaque du haut.

Pour un solide élastique,  $\sigma$  est relié à  $\gamma$  par l'équation :

$$\sigma = G\gamma, \quad (3.1)$$

avec  $G$  le module de cisaillement. Cette relation ne dépend pas du temps : une fois le matériau cisailé, la contrainte persiste indéfiniment ; on peut dire qu'un solide parfaitement élastique présente un *temps de relaxation infini*.

En revanche, pour un fluide visqueux (newtonien), la contrainte est proportionnelle, non pas à la déformation, mais au *taux de cisaillement*  $\dot{\gamma}$  :

$$\sigma = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (3.2)$$

et, dès que le cisaillement s'arrête, la contrainte s'annule. Un fluide newtonien a donc un *temps de relaxation nul*.

Ni le modèle de solide élastique, ni celui de fluide newtonien ne possèdent donc une échelle de temps intrinsèque. On définira le *fluide viscoélastique* comme un matériau dont la relaxation présente un (ou plusieurs) *temps caractéristiques*. Dans cette section on discutera des propriétés générales qui découlent de la présence de ce(s) temps.

On peut généraliser la relation (3.1) à un produit de convolution, tout en gardant la linéarité de la dépendance entre  $\sigma$  et  $\gamma$  (qui, de manière générale, dépendent aussi du temps) :

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t')\dot{\gamma}(t')dt', \quad (3.3)$$

en faisant intervenir le module dépendant du temps  $G(t)$ <sup>1</sup>. Si l'on prend  $G(t) = G$  (pour  $t > 0$ ), la formule (3.3) redonne (3.1) (avec la condition initiale  $\gamma(-\infty) = 0$ ). On peut également remarquer que le choix  $G(t) = \eta_0\delta(t)$ , avec  $\delta$  la fonction de Dirac, nous ramène à la formule (3.2). La relation (3.3) est donc suffisamment générale pour rendre compte des deux comportements limites : solide élastique et liquide purement visqueux, mais elle peut aussi décrire des comportements intermédiaires (figure 3.2).

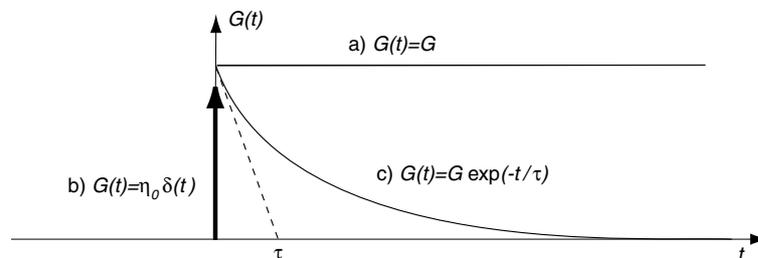


FIG. 3.2 – Différentes formes possibles de  $G(t)$  : a) solide élastique ; b) fluide visqueux ; c) modèle de Maxwell.

<sup>1</sup>La causalité impose que  $G(t) \equiv 0$  pour  $t < 0$

Il est pratique d'introduire le *module de cisaillement complexe*, relié à la transformée de Fourier temporelle de  $G(t)$  :

$$G^*(\omega) = i\omega \int_{-\infty}^{\infty} G(t)e^{-i\omega t} dt \quad (3.4)$$

À partir de l'équation (3.3) il est facile de montrer que :

$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)} \quad (3.5)$$

On peut aussi écrire  $G^* = G' + iG''$ , en séparant la partie réelle (le *module de charge*  $G'$ ) décrivant le comportement élastique et la partie imaginaire (le *module de perte*  $G''$ ) qui rend compte de la dissipation visqueuse.

La forme la plus simple pour  $G(t)$  est une exponentielle décroissante,  $G(t) = G \exp(-t/\tau)$  (courbe c) sur la figure 3.2); il s'agit du modèle de Maxwell [14]. En première approximation, on pourrait dire que le matériau se comporte élastiquement (maintient la contrainte) jusqu'au temps  $\tau$  et coule comme un fluide visqueux après ce temps. Dans le domaine de Fourier, cela donne :

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\tau}{1 + i\omega\tau} G \quad (3.6)$$

Pour éviter les confusions on utilisera dorénavant la notation  $G_\infty$  pour  $G = \lim_{\omega \rightarrow \infty} G^*(\omega)$  (le module élastique à haute fréquence, c'est-à-dire pour  $\omega \gg 1/\tau$ ).

Le modèle de Maxwell est extrêmement important, non seulement parce que c'est le plus simple, mais surtout parce que toute forme de  $G^*(\omega)$  peut s'exprimer comme une somme (ou intégrale) de tels modèles :

$$G^*(\omega) = \int_0^\infty H(\tau) \frac{i\omega}{1 + i\omega\tau} d\tau \quad (3.7)$$

où  $H(\tau)$  décrit la distribution de temps de relaxation.

Pour mieux comprendre le modèle de Maxwell, nous allons l'introduire de manière phénoménologique, en considérant que le matériau présente à la fois un comportement élastique et un comportement visqueux et que les deux types de déformation  $\gamma_e$  et  $\gamma_v$  se superposent linéairement<sup>2</sup> (voir la figure 3.3 pour une représentation schématique).

On peut alors dériver la relation (3.1) (avec  $\gamma_e$ ) par rapport au temps et l'ajouter à (3.2) (avec  $\gamma_v$ ); on obtient ainsi :

$$\frac{\sigma}{\tau} + \frac{\partial\sigma}{\partial t} = G_\infty \dot{\gamma} \quad \text{avec } \gamma = \gamma_e + \gamma_v \quad (3.8)$$

---

<sup>2</sup>Cette hypothèse implique que la contrainte est constante dans l'échantillon, ce qui revient à négliger le terme inertiel dans l'équation de Navier-Stokes :  $\rho D_t \vec{v} = \text{div} \bar{\sigma}$ . Puisqu'on est toujours à très faible nombre de Reynolds, la condition est remplie.

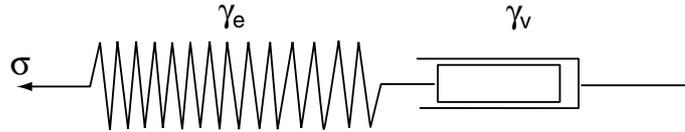


FIG. 3.3 – Représentation schématique du modèle de Maxwell.

ce qui fait intervenir la quantité  $\tau = \frac{\eta_0}{G_\infty}$ , qui a la dimension d'un temps. Dans l'espace de Fourier, l'équation (3.8) devient :

$$\sigma(\omega)(1 + i\omega\tau) = G_\infty i\omega\tau \gamma(\omega), \quad (3.9)$$

ce qui permet de définir le module de relaxation complexe à partir de (3.5) ; on retrouve ainsi le module de Maxwell (3.6).

On a donc montré comment l'équation constitutive (3.1) peut se généraliser pour aboutir à (3.6) ; cette présentation a aussi l'avantage d'être symétrique, dans le sens où l'on peut tout aussi bien voir le modèle de Maxwell comme une généralisation de la loi de comportement d'un fluide newtonien, à condition de définir une *viscosité complexe* dépendant de la fréquence :

$$\eta^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\dot{\gamma}(\omega)} = \frac{\eta_0}{1 + i\omega\tau} \quad (3.10)$$

Les deux fonctions de réponse que nous venons d'introduire,  $G^*(\omega)$  et  $\eta^*(\omega)$ , décrivent les mêmes propriétés du matériau ; en effet, elles sont reliées par la formule :

$$G^*(\omega) = i\omega\eta^*(\omega) \quad (3.11)$$

On peut ainsi voir la fréquence de relaxation  $1/\tau$  comme le point de séparation (ou plutôt de rencontre) entre les deux types de comportement : à haute fréquence  $\omega > 1/\tau$  la réponse du matériau est essentiellement élastique, tandis qu'à basse fréquence  $\omega < 1/\tau$  il se comporte comme un fluide visqueux. Le paramètre  $\eta_0$  représente donc la valeur de la viscosité pour un processus très lent et  $G_\infty$  le module de cisaillement pour une évolution très rapide.

Pour caractériser le comportement rhéologique d'un matériau il faut connaître  $G^*(\omega)$  dans une gamme de fréquence suffisamment large pour couvrir toute la distribution de temps de relaxation. Ceci étant, quand les temps de relaxation sont trop courts par rapport aux performances de l'appareil de mesure il faut se contenter des données "basse fréquence" et, éventuellement, les extrapoler vers les grandes valeurs de  $\omega$  afin d'obtenir des renseignements sur le comportement du système. Voyons donc quelles sont les propriétés générales du module complexe de cisaillement à basse fréquence<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>En pratique, "basse fréquence" signifie  $\omega \ll \tau^{-1}$ , avec  $\tau$  le temps de relaxation le plus long.

En utilisant l'équation (3.4) on démontre que  $G^*(\omega)$  jouit d'une propriété très importante :  $G^*(\omega) = \overline{G^*(-\omega)}$ , où  $\bar{\cdot}$  dénote la conjugaison complexe. Ainsi, la partie réelle  $G'$  est paire en  $\omega$ , tandis que  $G''$  est impaire. Si le système ne présente pas de module élastique à fréquence nulle on aura, à l'ordre le plus bas en  $\omega$  :  $G'(\omega) \propto \omega^2$  et  $G''(\omega) \propto \omega$ . Ce comportement est bien illustré par le modèle de Maxwell (fig. 3.4).

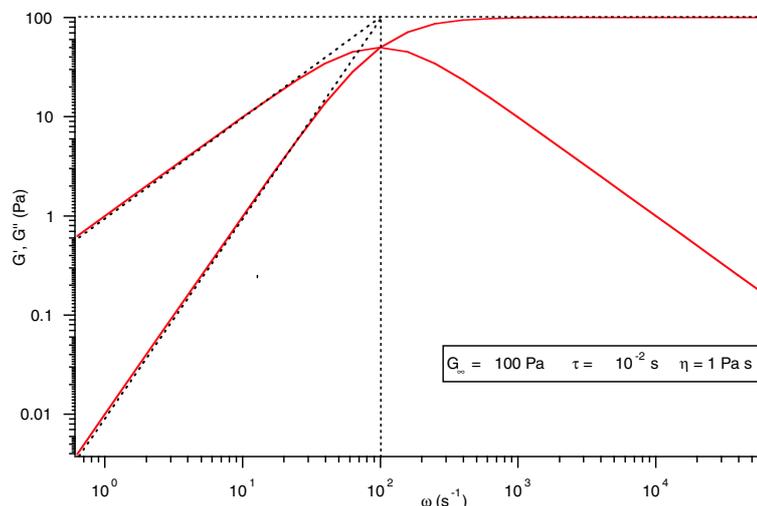


FIG. 3.4 –  $G^*(\omega)$  pour le modèle de Maxwell. En pointillé, les valeurs de  $G_\infty = G(\omega \rightarrow \infty)$  et de la fréquence typique  $1/\tau$ , ainsi que le comportement asymptotique à basse fréquence. Les asymptotes de  $G'$  et  $G''$  se croisent en  $\omega = 1/\tau$  et  $G = G_\infty$  ; les courbes de  $G'$  et  $G''$  se croisent à la même fréquence, mais en  $G = G_\infty/2$ .

Les asymptotes du comportement à basse fréquence des parties réelle  $G'$  et imaginaire  $G''$  se croisent dans un point qui a comme coordonnées  $\omega = 1/\tau$  (l'inverse du temps de relaxation) et  $G = G_\infty$  (le module élastique à haute fréquence).

Le plus souvent, seul le comportement asymptotique de  $G^*(\omega)$  à basse fréquence est accessible ; on peut prendre comme paramètres  $\eta_0$ , facilement déterminable expérimentalement comme la pente de  $G''$  et un "temps de relaxation terminale"  $\tau_R$  défini comme l'abscisse du point de croisement des deux asymptotes à basse fréquence des courbes  $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ . Comme on peut le voir sur la figure 3.4, pour un modèle de Maxwell  $\tau_R = \tau$  et l'ordonnée du point de croisement, donnée par  $\eta_0/\tau$ , est précisément le module à haute fréquence  $G_\infty$ . Donc, pour un matériau n'ayant qu'un seul temps de relaxation, la connaissance de la partie "basse fréquence" suffit pour décrire complètement le comportement viscoélastique.

Qu'en est-il des matériaux plus complexes, possédant plusieurs temps de relaxation ? Discutons le cas d'une somme de deux mécanismes de Maxwell, décrits par  $(\eta_1, \tau_1)$  et  $(\eta_2, \tau_2)$ , respectivement. On a bien sûr  $\eta_0 = \eta_1 + \eta_2$  et on peut facilement montrer que le temps de relaxation terminale défini comme précédemment et le module au point de croisement des asymptotes sont donnés par :

$$\tau_R = \frac{\eta_1 \tau_1 + \eta_2 \tau_2}{\eta_1 + \eta_2} \quad (3.12)$$

$$G_R = \frac{\eta_1 + \eta_2}{\tau_R} = \frac{(\eta_1 + \eta_2)^2}{\eta_1\tau_1 + \eta_2\tau_2} \quad (3.13)$$

En fonction de la contribution relative des deux mécanismes à la viscosité  $\eta_0$  et de la séparation en fréquence (donnée par  $\tau_2/\tau_1$ ), les paramètres  $(G_R, \tau_R)$  peuvent soit être très proches des paramètres  $(G_{\infty 1}, \tau_1)$  du mécanisme le plus lent, comme sur la figure 3.5 (on dira que les deux mécanismes sont "bien séparés") soit prendre des valeurs intermédiaires entre  $(G_{\infty 1}, \tau_1)$  et  $(G_{\infty 2}, \tau_2)$ , comme représenté sur la figure 3.6. Dans le premier cas, la contribution du mécanisme rapide à la mesure est négligeable et l'on "voit" seulement le mode lent. Dans la deuxième situation, la tentation d'interpréter physiquement les valeurs  $(G_R, \tau_R)$  comme correspondant à un unique processus de relaxation peut évidemment mener à l'erreur.

Malheureusement, quand on n'a accès qu'au comportement asymptotique on ne peut pas trancher entre les deux cas de figure qu'on vient de présenter ; néanmoins, si nous avons une idée de la nature du mécanisme lent et de son module à haute fréquence  $G_{\infty 1}$ , le fait de trouver une valeur  $G_R \simeq G_{\infty 1}$  nous assure que les mécanismes sont bien séparés : pour que le mécanisme rapide soit important il faudrait que  $G_{\infty 2} \gg G_{\infty 1}$ , ce qui impliquerait  $G_R \gg G_{\infty 1}$ .

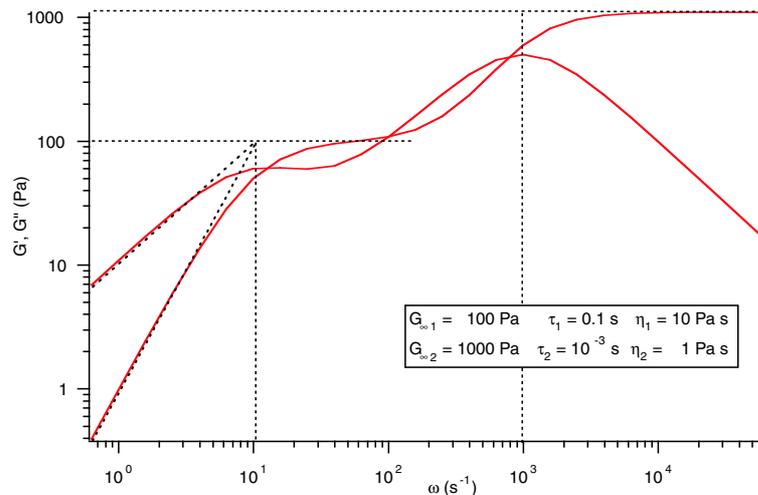


FIG. 3.5 – La somme de deux modèles de Maxwell bien séparés en fréquence.

## 3.2 Appareil de mesure

Les mesures ont été faites en utilisant un rhéomètre initialement mis au point pour l'étude de la plasticité des smectiques [10, 22] et amélioré par J.-F. Paliarne [86] :

L'échantillon étudié se trouve entre deux plaques de verre (surface commune :  $\sim 1\text{cm}^2$ ), dont le mouvement est contrôlé par des céramiques piézoélectriques. Une des céramiques travaille en moteur et impose à la plaque un déplacement  $\delta$ . L'autre est utilisée comme

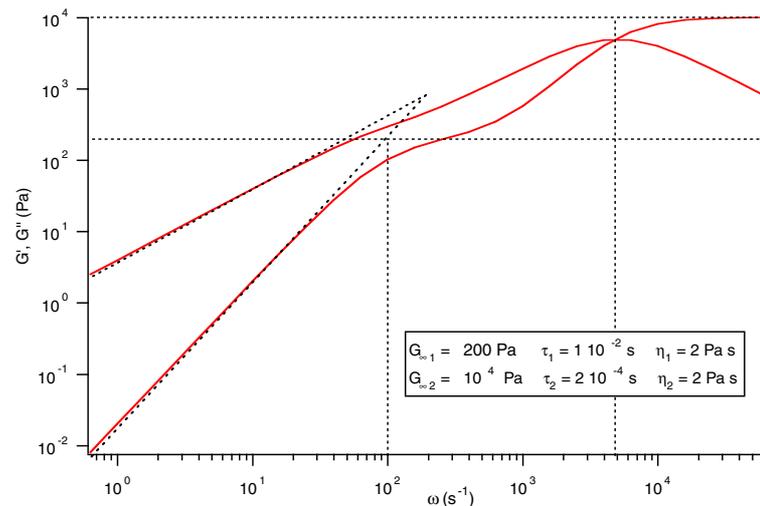


FIG. 3.6 –  $G^*(\omega)$  pour la somme de deux modèles de Maxwell assez rapprochés en fréquence.

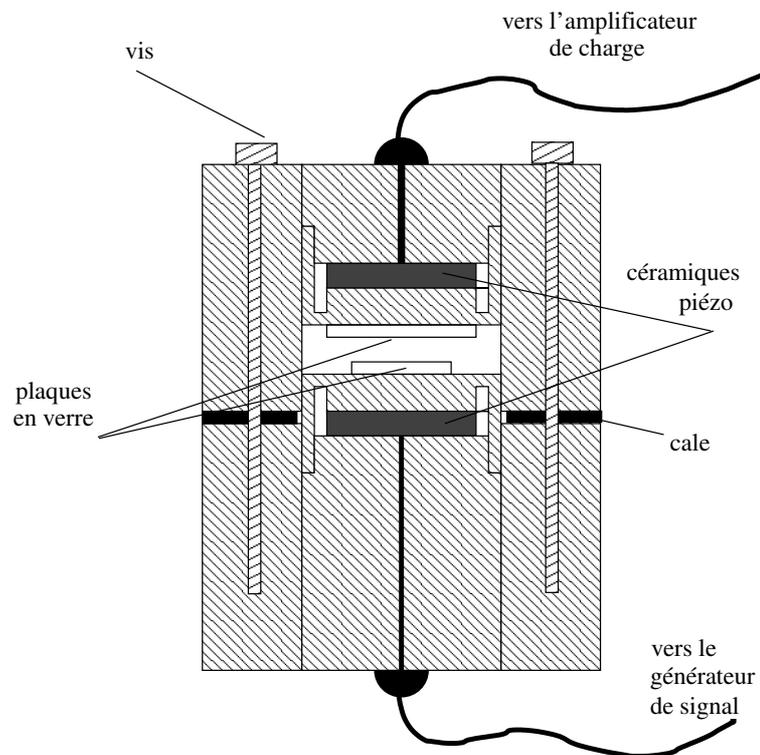


FIG. 3.7 – Schéma du piézo-rhéomètre.

capteur et mesure la contrainte  $\sigma$  transmise par le matériau ( $\sigma$  désigne ici la composante  $\sigma_{zz}$  du tenseur des contraintes, et non plus  $\sigma_{zx}$ , comme dans la section précédente).

L'effet piézoélectrique présente donc deux aspects :

– effet inverse (moteur)

Un signal appliqué produit une variation d'épaisseur proportionnelle à la tension et indépendante de l'épaisseur  $d$  :  $d \longrightarrow d + \delta$  avec  $\delta = g_i V$ , où  $g_i = \frac{\partial \delta}{\partial V}$

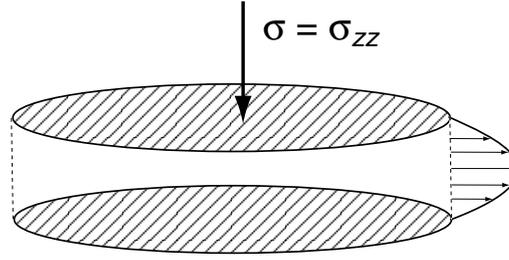


FIG. 3.8 – Géométrie de l'écoulement.

– effet direct (récepteur)

Lorsqu'une force est appliquée, sur les faces de la céramique s'accumule une charge qui lui est proportionnelle :  $Q = g_d F$ , où  $g_d = \frac{\partial Q}{\partial F}$ . On peut montrer<sup>4</sup> qu'il s'agit de la même constante pour les deux effets :  $g_i = g_d$ . Pour les céramiques que nous utilisons (P468) elle vaut :

$$g = 2.5 \frac{\text{Å}}{\text{V}} = 2.5 \cdot 10^{-10} \frac{\text{C}}{\text{N}}$$

Soit  $h$  la distance entre les plaques ; définissons la compression relative  $\epsilon = \delta/h$  et la contrainte  $\sigma = \sigma_{zz} = F/S$ . La mesure du rapport entre la tension appliquée et la charge reçue nous donne le rapport  $\sigma/\epsilon$  :

$$\frac{Q_{\text{reçue}}}{V_{\text{appl}}} = \frac{gF}{g^{-1}\delta} = g^2 \frac{F}{\delta} = g^2 \frac{S}{h} \frac{\sigma}{\epsilon}$$

L'interprétation de ce résultat dépend du comportement du matériau étudié : s'il est comprimé élastiquement, le rapport  $\frac{\sigma}{\epsilon} = E$  donne directement le module de compression.

Si, par contre, il y a écoulement (le cas d'un fluide), il faut modéliser cet écoulement et calculer la contrainte transmise en fonction de la viscosité. En utilisant l'approximation de la lubrification et celle du fluide incompressible on obtient pour des plaques circulaires [14] :

$$\frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{3}{2} \eta \left( \frac{R}{h} \right)^2 \frac{\dot{\delta}}{\delta} \quad (3.14)$$

où  $\dot{\delta}$  est la dérivée temporelle de  $\delta$  et  $R$  le rayon des plaques. La présence du facteur  $(R/h)^2$  (qui est de l'ordre de 500 ou plus) assure une très haute sensibilité de la mesure.

L'équation (3.14), écrite pour un fluide newtonien, où  $\eta$  est une constante réelle, peut être généralisée pour décrire un comportement viscoélastique, en remplaçant  $\eta$  par la viscosité complexe  $\eta^*(\omega)$  définie dans la section précédente, pourvu que l'on reste dans le régime linéaire.

<sup>4</sup>Le potentiel thermodynamique adapté est  $\tilde{\Phi}(F, V)$ , avec  $d\tilde{\Phi} = -\delta dF - QdV$  [66] ; l'égalité  $g_i = g_d$  est donc une relation de Maxwell, exprimant l'égalité des dérivées croisées :  $\frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial F \partial V} = \frac{\partial^2 \tilde{\Phi}}{\partial V \partial F}$ .

### 3.3 Technique expérimentale

Le remplissage de la cellule de mesure doit être fait de manière à ce que la concentration du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  reste constante. Il faut, de plus, que le mélange adhère bien aux plaques. Pour les échantillons à haute concentration, la meilleure solution est donc de le faire à chaud (en phase isotrope) et en atmosphère saturée en eau. Pour les échantillons de basse concentration en surfactant, qui sont toujours en phase isotrope, on peut faire le remplissage à l'ambiante et sans précautions spéciales.

Un problème assez délicat est de s'assurer que la composition reste inchangée pendant la mesure, qui dure entre 10 et 20 heures. Pour ralentir l'évaporation, nous avons bouché hermétiquement les fenêtres d'observation (non représentées sur la figure 3.7) avec de la colle silicone CAF4. En plus, la mesure est toujours faite en chauffant pour que le mélange reste le moins de temps possible à haute température. Nous obtenons ainsi des mesures reproductibles (les résultats ne dépendent pas de la séquence de températures choisie) et nous trouvons la bonne température pour la transition de phases hexagonale-isotrope, ce qui nous assure que la concentration de l'échantillon n'a pas changé durant les mesures.

Nous supposons que si le mélange est en quantité suffisante et s'il mouille bien l'intérieur de la cellule (d'où l'intérêt du remplissage en phase isotrope) il se forme un bourrelet qui joue le rôle de "joint" autour de l'échantillon dans la zone de mesure, qui sèche en quelques heures pour une épaisseur de l'ordre du millimètre<sup>5</sup>.

La mesure proprement dite est complètement pilotée par ordinateur, qui assure le balayage en fréquence et en température ainsi que le traitement des données (mesures, corrections, calcul des grandeurs d'intérêt).

---

<sup>5</sup>Avec un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-10}$  m<sup>2</sup>/s. Le bourrelet ne perturbe pas non plus la mesure, car son épaisseur est beaucoup plus grande que  $h$ .



# Chapitre 4

## Diffusion de la lumière

### Sommaire

---

<b>4.1 Principes généraux</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Le corrélateur</b>	<b>36</b>
<b>4.3 Thermodynamique des fluctuations</b>	<b>39</b>
<b>4.4 Montage expérimental</b>	<b>40</b>

---

### 4.1 Principes généraux

La technique de la diffusion de la lumière étant bien connue, on se contentera d'une discussion très succincte ; pour une présentation approfondie, voir [12].

Une expérience de diffusion de la lumière consiste à envoyer sur l'échantillon un rayonnement parallèle et monochromatique (typiquement, un faisceau laser) et à analyser le faisceau diffusé à un angle donné  $\phi$  par rapport à la direction d'incidence.

Comme on le verra par la suite, la plus petite échelle spatiale sondée est de l'ordre de la longueur d'onde  $\lambda \sim 1\mu\text{m}$ , donc beaucoup plus grande que la taille microscopique (qui varie en général de 0.1 à 10 nm) ; on peut ainsi faire une approximation de milieu continu, caractérisé en tout point  $\mathbf{r}$  par son tenseur diélectrique  $\epsilon_{ij}(\mathbf{r})$ . Si le milieu est parfaitement homogène, le faisceau incident se propage sans être diffusé<sup>1</sup>. La diffusion est donc la signature des inhomogénéités de  $\epsilon_{ij}(\mathbf{r}) = \frac{\epsilon_{ii}}{3}\delta_{ij} + \Delta\epsilon_{ij}$  ; on négligera la partie anisotrope  $\Delta\epsilon_{ij}$  qui se trouve à l'origine de la diffusion dépolarisée (très faible pour notre système). On s'intéressera donc aux fluctuations spatiales et temporelles de la constante diélectrique moyenne :

$$\epsilon(\mathbf{r}, t) = \frac{\epsilon_{ii}}{3} = \langle \epsilon \rangle + \delta\epsilon(\mathbf{r}, t) \quad (4.1)$$

---

<sup>1</sup>Ceci n'est pas en contradiction avec le point de vue microscopique, selon lequel toute particule diffuse le rayonnement ; si la densité de diffuseurs est constante et la distance entre eux très petite par rapport à la longueur d'onde, le champ total diffusé s'annule (interférences destructives) dans toutes les directions sauf à  $q = 0$ .

ou, de manière équivalente, de l'indice de refraction  $n(\mathbf{r}, t) = \sqrt{\epsilon(\mathbf{r}, t)} = \langle n \rangle + \delta n(\mathbf{r}, t)$

Considérons, au sein de l'échantillon, une variation périodique de l'indice, de la forme :  $\delta n = \delta n_0 \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ , sur laquelle arrive un faisceau incident de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_i$ . La modulation d'indice agit comme un réseau de diffraction (Fig. 4.1) et on a un faisceau diffusé de vecteur d'onde  $\mathbf{k}_f = \mathbf{k}_i + \mathbf{q}$  (et, symétriquement, un faisceau avec  $\mathbf{k}'_f = \mathbf{k}_i - \mathbf{q}$ ). Dans le cas général, la fréquence du faisceau diffusé  $\omega_f$  est différente de celle du faisceau incident  $\omega_i$ ; néanmoins, la différence  $\Delta\omega = \omega_f - \omega_i \ll \omega_{i,f}$  (diffusion quasi-élastique)<sup>2</sup>, si bien que  $|\mathbf{k}_f| = \omega_f/c \simeq |\mathbf{k}_i| = \omega_i/c$ .

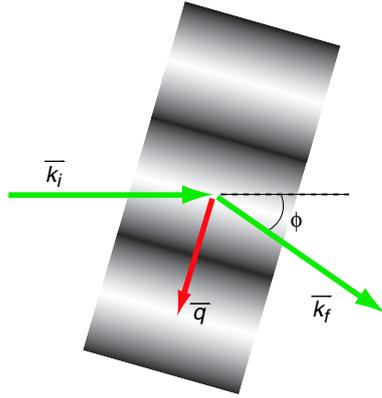


FIG. 4.1 – Diffusion de la lumière par les inhomogénéités d'indice.

En pratique, on place le détecteur à un angle  $\phi$  par rapport à la direction du faisceau incident ( $\mathbf{k}_i$ ) et le signal récupéré ( $\mathbf{k}_f$ ) nous renseigne sur des fluctuations de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$ , dirigé selon la bissectrice extérieure de l'angle  $(\widehat{\mathbf{k}_f, \mathbf{k}_i})$  et de module :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} n \sin\left(\frac{\phi}{2}\right) \quad (4.2)$$

avec  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement *dans le vide*. La valeur maximale de  $q$  est obtenue en rétrodiffusion ( $\phi \rightarrow 180^\circ$ ) :  $q_{\max} = 2n|\mathbf{k}|$ , donc la plus petite échelle spatiale  $a_{\min} = 2\pi/q_{\max} = \lambda/(2n)$ .

On peut écrire le champ électrique diffusé sous la forme ([12], chapitre 3) :

$$E_f(t) = -\frac{\mathbf{k}_f^2 E_{i0}}{4\pi R \langle \epsilon \rangle} \delta\epsilon(\mathbf{q}, t) \exp[i(|\mathbf{k}_f| R - \omega_i t)] \quad (4.3)$$

avec  $E_{i0}$  l'amplitude du champ incident ( $E_i(\mathbf{r}, t) = E_{i0} \exp[i(\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega_i t)]$ ),  $R$  la distance du volume diffusant au point d'observation et  $\delta\epsilon(\mathbf{q}, t)$  la composante de Fourier de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  des inhomogénéités d'indice.

<sup>2</sup>La variation la plus importante est due à l'effet Doppler, donc à la diffusion sur les ondes sonores, et on peut l'observer sous la forme des pics de Brillouin dans le spectre de fréquence du signal diffusé. On peut estimer cette variation à  $\Delta\omega = \omega_{\text{son}} = c_{\text{son}} q \sim qq$ .  $10^9 \text{s}^{-1}$  pour la gamme de  $q$  accessible, à comparer à  $\omega \sim 10^{15} \text{s}^{-1}$ .

Dans notre cas, le détecteur reçoit uniquement le signal diffusé ; il s'agit d'une détection *homodyne*, qui donne un signal (courant de sortie) proportionnel au carré du champ électrique diffusé :  $i(t) \propto |E_f(t)|^2$ , donc à l'intensité lumineuse (autrement dit, au nombre de photons), contrairement à la technique *hétérodyne*, dans laquelle le champ diffusé est superposé à une partie du faisceau incident pour donner  $i(t) \propto |E_i(t) + E_f(t)|^2$ . Néanmoins, l'information structurale et dynamique est en général<sup>3</sup> la même pour les deux techniques ; on discutera donc uniquement le cas homodyne.

On peut considérer que le système étudié est à densité et température constantes, puisque les modes de relaxation des fluctuations correspondantes (les ondes sonores pour  $\delta\rho$  et la diffusion de la chaleur pour  $\delta T$ ) sont trop rapides<sup>4</sup> pour notre technique de mesure. Ainsi, pour un mélange binaire comme le nôtre, la cause principale de la variation de  $n$  est représentée par les fluctuations de concentration :

$$\delta n(\mathbf{r}, t) = \frac{\partial n}{\partial c} \delta c(\mathbf{r}, t) \quad (4.4)$$

Il est cependant plus aisé de travailler dans l'espace de Fourier, en utilisant les composantes  $\delta c(\mathbf{q}, t)$ , reliées à  $\delta c(\mathbf{r}, t)$  par<sup>5</sup> :

$$\begin{aligned} \delta c(\mathbf{q}, t) &= \frac{1}{V} \int_V \delta c(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \\ \delta c(\mathbf{r}, t) &= \frac{V}{(2\pi)^3} \int_V \delta c(\mathbf{q}, t) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d^3\mathbf{q} \end{aligned}$$

ou  $V$  est le volume total d'intérêt (en pratique, le volume éclairé par la faisceau incident).

Dans le cas le plus simple, l'évolution temporelle d'une fluctuation de concentration est donnée par une relaxation monoexponentielle :  $\delta c(\mathbf{q}, t) = \delta c(\mathbf{q}, 0) \exp(-\Omega(q)t)$ , avec  $\Omega(q)$  le taux de décroissance de la perturbation.

Le signal recueilli pendant le temps de mesure est une superposition de nombreuses fluctuations individuelles indépendantes, mais ayant toutes le même vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  et donc le même taux de décroissance  $\Omega(q)$ . La fonction d'autocorrélation du signal d'intensité sera donc elle aussi monoexponentielle, mais avec un taux de relaxation *double*  $2\Omega(q)$  (puisqu'il s'agit du *carré* de l'intensité) :

$$C(q, t) = \frac{\langle i(0)i(t) \rangle - \langle i \rangle^2}{\langle i \rangle^2} = \beta [\exp(-\Omega(q)t)]^2 \quad (4.5)$$

<sup>3</sup>À l'exception des systèmes non-ergodiques ou présentant des corrélations à longue portée.

<sup>4</sup>Les ondes sonores représentent un mode propagatif et donc leur taux de décroissance a une partie imaginaire  $\Im(\Omega) = \omega_{\text{son}}$  estimée dans la note précédente, qui donne une modulation rapide du signal diffusé, même si l'amortissement  $\Re(\Omega)$  est lent. La diffusion de la chaleur est un mode purement amorti, avec une constante de diffusion (conductivité thermique/chaleur spécifique) très grande :  $\Omega_{\text{ch}} = (\kappa/c_p)q^2 \sim \text{qq. } 10^6 - 10^8 \text{ s}^{-1}$  pour l'eau.

<sup>5</sup>On utilise pour les transformées de Fourier la convention présentée dans [27], Appendix 2A, avec le choix de la constante de normalisation  $A = 1$ .

avec  $\beta$  un facteur numérique qui est en pratique inférieur à 1 à cause de la perte de cohérence engendrée par la taille finie du volume diffusant et du détecteur, et qui vaut 1 dans le cas idéal (extension spatiale nulle).

## 4.2 Le corrélateur

Le *corrélateur* est l'élément le plus important de la chaîne de détection ; il détermine la fonction de corrélation du signal temporel fourni par le photomultiplicateur. Une présentation claire et détaillée du principe de fonctionnement peut être trouvée dans la référence [28] (chapitre 4). On se contentera donc d'une description sommaire, en insistant sur les limitations imposées par la méthode et sur l'intérêt des différentes configurations (linéaire ou logarithmique, par exemple).

La fonction de corrélation entre deux signaux temporels est définie comme :

$$C(\tau) = \langle A(0)B(\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t)B(t - \tau) dt \quad (4.6)$$

Puisqu'on travaille en configuration homodyne, on s'intéresse uniquement à la corrélation entre l'intensité du même signal diffusé à différents moments ( $A \equiv B$ ), donc à sa fonction d'*autocorrélation*. Il est évident que, pour obtenir  $C(\tau)$  avec une bonne précision, le temps d'intégration  $T$  doit être suffisamment long et que la gamme de temps  $\tau$  doit couvrir tout son domaine de variation.

Bien que la fonction  $C(\tau)$  puisse être obtenue par traitement analogique, en multipliant le signal  $A(t)$  avec une version décalée de  $B(t)$  et en intégrant le résultat pour un temps  $T$ , cette approche n'est pas très performante et peut, en outre, conduire à des distortions dans la fonction finale.

Il est beaucoup plus facile de traiter le signal de manière digitale, en remplaçant l'intégrale par une somme finie de  $N$  produits obtenus en échantillonnant le signal en intervalles de temps discrets. Puisque le signal de sortie du photomultiplicateur consiste en une série de pulses (chacun signalant l'arrivée d'un photon), chaque temps d'échantillonnage  $\Delta\tau_i$  est caractérisé par un nombre de pulses  $n_i$ . Le produit des valeurs de  $n$  correspondant à des intervalles d'échantillonnage séparés par le temps  $\tau_j$  s'accumule dans un canal  $N_j$ . La fonction d'autocorrélation du signal est donc représentée par :

$$C(\tau_j) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_j}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N n_i n_{i-j}, \quad \text{pour } j = \overline{1, M} \quad (4.7)$$

avec  $\tau_j$  le délai associé à l'intervalle  $\Delta\tau_j$  et  $M$  le nombre total de canaux. L'approximation discrète pose une condition supplémentaire, qui est que le temps d'échantillonnage  $\Delta\tau$  soit beaucoup plus petit que le temps typique de variation de  $C(\tau)$ . D'autre part,  $\Delta\tau$  ne peut pas être plus petit que le "temps mort" du photomultiplicateur et de l'électronique (de l'ordre de

10 – 50 ns) ; une autre borne inférieure pour  $\Delta\tau$  est donnée par l'intensité du signal diffusé :  $n_i$  doit être de l'ordre de 1 pour avoir une statistique de bonne qualité.

L'implémentation la plus simple consiste à choisir un temps d'échantillonnage  $\Delta\tau$  fixe et des délais  $\tau_i = i \times \Delta\tau$  ; c'est le cas du corrélateur *linéaire* (figure 4.2), formé d'une queue  $n_0 \rightarrow n_1 \rightarrow n_2 \rightarrow \dots \rightarrow n_M$  et d'une suite de registres  $N_1, N_2, \dots, N_M$ .

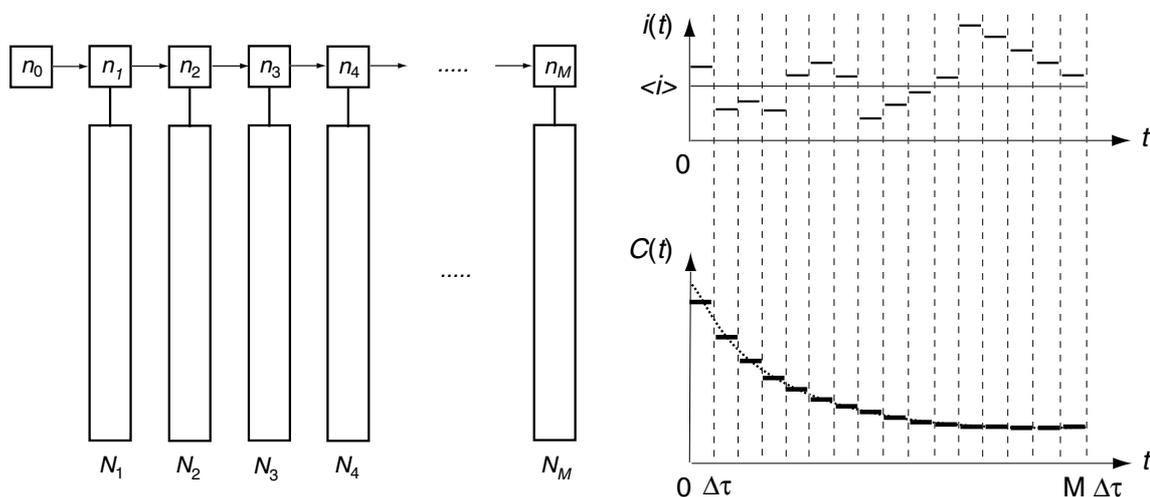


FIG. 4.2 – Schéma d'un corrélateur linéaire.

Le mode de fonctionnement est le suivant : les photons arrivés pendant un temps  $\Delta\tau$  sont comptés dans le registre  $n_0$  ; le résultat est multiplié avec le contenu de  $n_i$  et rajouté au registre  $N_i$ , pour  $1 < i < M$ . Ensuite, la queue est déplacée vers la droite et le contenu de  $n_0$  placé dans la cellule  $n_1$ . Ainsi, la queue  $n_i$  représente une "mémoire" du signal reçu dans les dernières  $M\Delta\tau$  secondes, tandis que la suite  $N_j$  accumule la fonction de corrélation discrète dans la même gamme de temps. Le mode linéaire est satisfaisant si la fonction de corrélation présente un seul temps caractéristique  $\tau$  ; il suffit alors de choisir un  $\Delta\tau$  suffisamment petit ( $\tau/20$ , disons) et, puisque  $M \sim 100$  canaux<sup>6</sup>,  $M\Delta\tau > 5\tau$ , contenant toute l'information essentielle.

En revanche, si le signal est plus complexe, on ne peut pas obtenir des résultats satisfaisants et il faudra étendre la dynamique du corrélateur à plus de deux décades pour avoir accès simultanément aux processus rapides et lents. Puisque le nombre de canaux est fini, la meilleure solution est d'augmenter le temps de délai  $\tau_j$  avec  $j$ , de manière à couvrir aussi uniformément que possible l'intervalle de temps  $\tau$ , mais en échelle logarithmique, d'où le nom de *corrélateur logarithmique*. Dans ces conditions, le temps d'échantillonnage ne peut plus être maintenu constant, puisqu'on utiliserait une fraction infime du signal total. Pour pouvoir utiliser tout le signal, il faut ainsi augmenter les temps d'acquisition  $\Delta\tau_j$ . Une distribution typique des temps de délai et d'acquisition est représentée sur la figure 4.3 :

Les canaux sont distribués en groupes de huit ; le temps d'acquisition est le même dans un

<sup>6</sup>Dans cette configuration, on dira que le corrélateur couvre deux décades en temps de relaxation.

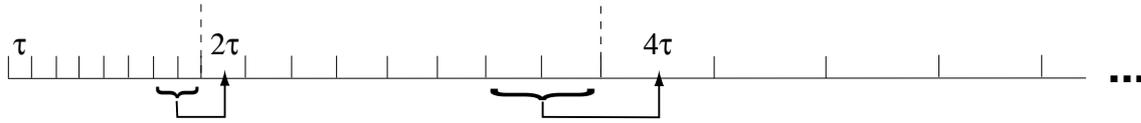


FIG. 4.3 – Schéma d'un corrélateur logarithmique.

groupe et double d'un groupe au suivant. Les temps de délai sont donnés par :  $\tau_j = \tau_{j-1} + \Delta\tau_j$ , donc tout le signal est utilisé. Estimons la dynamique du corrélateur : pour un nombre de canaux  $N = 128$  (une valeur typique), on peut construire  $128/8 = 16$  groupes de canaux, le premier ayant un temps d'acquisition  $\Delta\tau_{1-8} = \tau$  et le dernier  $\Delta\tau_{121-128} = 2^{15}\tau$ . Selon la discussion précédente, le temps final est donné par la somme de tous les  $\Delta\tau_j$ , donc  $\tau_{\text{final}} = 8(2^{16} - 1)\tau \simeq 5 \cdot 10^5 \tau$ . On obtient donc une dynamique de presque six décades. Il suffit de doubler le nombre de canaux pour avoir accès à plus de dix décades et demi ! La figure 4.4 présente deux fonctions de corrélation typiques, ayant un et respectivement deux temps de relaxation.

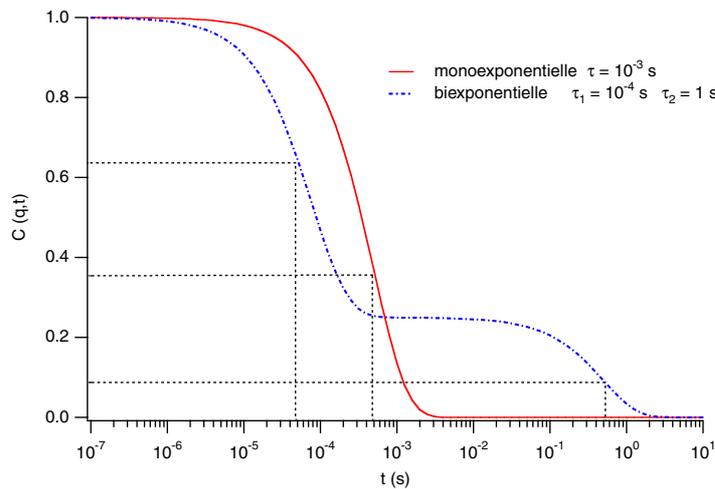


FIG. 4.4 – Fonctions de corrélation (mono- et bi-exponentielle).

L'actualisation des valeurs dans la queue qui, pour un corrélateur linéaire, se faisait par simple translation vers la droite de tous les  $\tau$  devient maintenant légèrement plus complexe, dans le sens que les groupes de canaux ne sont pas actualisés à la même vitesse : pour un  $\Delta\tau_j = k\tau$ , l'actualisation doit se faire tous les  $k$  pas, pour "conserver l'histoire". De même, le passage entre deux groupes se fait en rajoutant au premier compteur du groupe lent le contenu des deux derniers compteurs du groupe rapide, comme représenté sur la figure 4.3. La plupart des opérations d'actualisation et de remplissage concernent donc les premiers groupes de canaux (avec les  $\Delta\tau$  les plus petits).

La configuration logarithmique soulève aussi quelques difficultés techniques : les compteurs qui enregistrent le nombre  $n_i$  de photons arrivés pendant un certain intervalle ont une taille finie (entre 4 et 16 bits, généralement), limitée par la nécessité d'effectuer les

multiplications  $n_i \times n_j$  en temps réel et ils pourraient donc être saturés ( $n_i$  dépassant la capacité de comptage). Pour un temps d'acquisition suffisamment petit, le problème ne se pose pas<sup>7</sup>, mais comme  $\Delta\tau_j$  augmente fortement pour les compteurs éloignés, il est inévitable dès lors qu'on a besoin d'une dynamique étendue. Il faut donc trouver un juste milieu entre la rapidité de calcul et la capacité de comptage.

Une solution astucieuse consiste à utiliser deux corrélateurs indépendants :

- l'un avec un  $\tau$  faible, donc une vitesse élevée (ce qui demande une capacité de comptage réduite), mais avec un nombre modéré de canaux, pour éviter la saturation.
- le deuxième plus lent, mais avec une capacité de comptage plus élevée, permettant l'utilisation de  $\Delta\tau$  longs.

En général, les gammes de temps des deux corrélateurs se recouvrent partiellement.

### 4.3 Thermodynamique des fluctuations

On a vu que la diffusion de la lumière donne accès à l'amplitude et à la dynamique des fluctuations. Il faut maintenant trouver le lien entre celles-ci et les propriétés thermodynamiques du système envisagé (voir [12], Appendix 10 C).

On a accès aux fluctuations de concentration à l'intérieur du volume diffuseur  $V$  éclairé par le laser (en pratique, de l'ordre du  $\text{mm}^3$ ). On peut considérer que le fluide environnant représente pour notre volume un réservoir de chaleur et de particules. Considérons d'abord un système binaire sans structure, c'est-à-dire que le potentiel thermodynamique (potentiel grand-canonique par unité de volume) ne dépend que des paramètres macroscopiques :

$$\frac{J}{V} = j(T, \mu_1, \mu_2) \quad (4.8)$$

avec  $\mu_1$  et  $\mu_2$  les potentiels chimiques des deux composants. Définissons  $c$  comme la concentration (massique) du composant 1 :  $c = \frac{m_1}{m_1+m_2}$  et notons  $\mu = \mu_1$ . Une variation locale de concentration  $\delta c$  induit une variation du grand potentiel  $\delta^2 j = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T (\delta c)^2$ , proportionnelle au module osmotique isotherme  $K = \left( \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T$ . On a donc, pour la variation *homogène* de concentration dans le volume  $V$  :

$$\langle |\delta c(\mathbf{q} = 0)|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V} \left( \frac{\partial c}{\partial \mu} \right)_T \quad (4.9)$$

L'amplitude des fluctuations de concentration est proportionnelle à l'énergie thermique, à la compressibilité osmotique isotherme  $\chi_T = K^{-1} = \left( \frac{\partial c}{\partial \mu} \right)_T$  du mélange et inversement proportionnelle au volume total (théorème de la limite centrale).

Les fluctuations avec  $q \neq 0$  ne peuvent plus être traitées par la thermodynamique habituelle, qui s'applique seulement aux systèmes homogènes. La manière la plus simple de traiter les inhomogénéités consiste à inclure dans le potentiel thermodynamique un terme

<sup>7</sup>Ce qui fait qu'il n'afflige pas les corrélateurs linéaires, où  $\tau$  est constant.

phénoménologique  $g_{\text{inh}} = L(\nabla c(\mathbf{r}))^2$  (approximation du gradient carré). Ceci permet de définir une distance typique de corrélation des fluctuations  $\xi = \sqrt{L\chi_T}$ , et l'amplitude des fluctuations est donnée par la formule de Ornstein-Zernike :

$$\langle |\delta c(\mathbf{q})|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V} \frac{\chi_T}{1 + (q\xi)^2} \quad (4.10)$$

Il faut maintenant déterminer l'évolution temporelle des fluctuations pour obtenir l'expression de  $\Omega(q)$ . Pour un fluide sans structure les inhomogénéités relaxent simplement par diffusion. L'équation d'évolution du champ de concentration (dans l'espace de Fourier) s'écrit :

$$\partial_t \delta c(\mathbf{q}, t) = -D\mathbf{q}^2 \delta c(\mathbf{q}, t),$$

ce qui donne  $\Omega(q) = D\mathbf{q}^2$ .

## 4.4 Montage expérimental

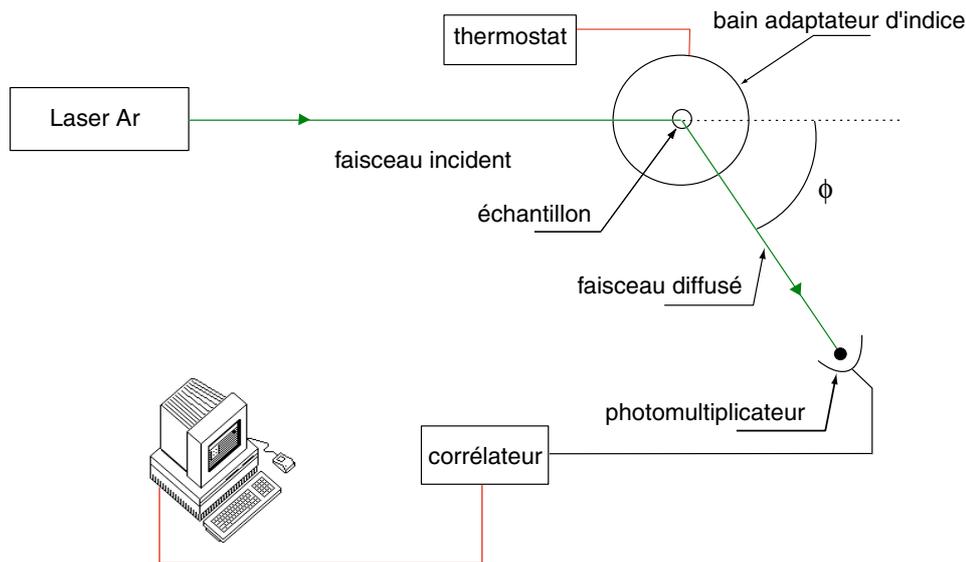


FIG. 4.5 – Schéma du montage de diffusion de la lumière.

Le montage employé (présenté sur la figure 4.5) comprend un laser à argon (Coherent), dont on utilise la raie verte ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ ) qui peut délivrer une puissance maximale de 2W, une cuve pour liquide adaptateur d'indice (décahydronaphtalène,  $n = 1.48$ ), thermostatée au dixième de degré à l'aide d'un bain Julabo et d'une résistance chauffante interne.

La partie détection (système Malvern) est formée d'un photomultiplicateur monté sur un goniomètre et d'un corrélateur. L'angle  $\phi$  entre le faisceau laser incident et l'axe du

goniomètre peut varier entre  $10$  et  $150^\circ$  donc, selon la formule (4.2), le vecteur de diffusion  $q$  varie entre  $4 \cdot 10^6 - 3 \cdot 10^7 \text{m}^{-1}$ .

Le corrélateur a un nombre total de 256 canaux. Les expériences ont été menées exclusivement en mode logarithmique ; les 64 premiers canaux forment le corrélateur rapide, avec  $\tau = 0.1$  ou  $0.2 \mu\text{s}$ . Sur les 192 canaux restants, on n'en a utilisé que 128 pour le corrélateur lent, avec un  $\tau = 32 \mu\text{s}$ , ce qui nous a permis d'obtenir la fonction de corrélation  $C(t)$  pour des temps allant jusqu'à  $t = 15$  s. Le temps total de mesure pour chaque acquisition a été de l'ordre de 2 minutes.



Deuxième partie

Propriétés structurales



# Chapitre 5

## Hexagonale–isotrope

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Problématique</b>	<b>45</b>
<b>5.2</b>	<b>Expérience</b>	<b>47</b>
<b>5.3</b>	<b>Résultats</b>	<b>48</b>
<b>5.4</b>	<b>Interprétation</b>	<b>48</b>
<b>5.5</b>	<b>Simulation</b>	<b>51</b>
<b>5.6</b>	<b>Rayons X</b>	<b>53</b>
5.6.1	Effets prétransitionnels	54
5.6.2	Structure de la phase isotrope	56
<b>5.7</b>	<b>Influence de la concentration</b>	<b>58</b>
<b>5.8</b>	<b>Mesure de <math>D_I</math> en croissance directionnelle</b>	<b>60</b>

---

### 5.1 Problématique

La structure microscopique de la phase hexagonale est assez bien connue, grâce à des études de diffraction de rayons X et de cryofracture [100] :

Les molécules amphiphiles forment ici des cylindres très longs qui s'organisent selon un réseau hexagonal. L'interface eau-surfactant est de courbure moyenne positive (l'eau est à l'extérieur des cylindres) et de courbure gaussienne nulle. Le pas du réseau varie peu avec la température et vaut environ 60 Å pour une concentration de 50 %. Le rayon des cylindres est proche de 22 Å et la surface par tête polaire est d'environ 45 Å<sup>2</sup>. Cette phase est biréfringente d'axe optique  $\mathbf{n}$  dirigé selon l'axe des cylindres.

En revanche, la structure de la phase isotrope est beaucoup moins bien connue, car elle ne présente pas d'ordre à longue distance. En principe, on pourrait avoir soit des micelles séparées (dont la forme serait plutôt allongée que sphérique, voir 9.1), soit une structure fortement connectée où des micelles très longues se connectent les unes aux autres en formant

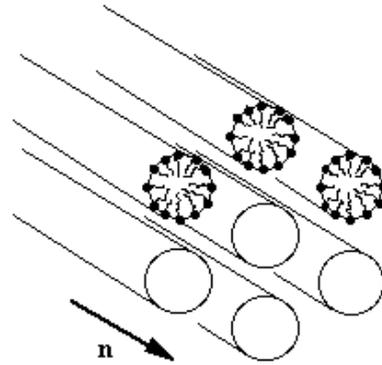


FIG. 5.1 – Structure de la phase hexagonale  $H_\alpha$ . Le directeur  $\mathbf{n}$  est parallèle à l’axe des cylindres.

des ponts. La concentration élevée en surfactant et le fait qu’à haute température la courbure spontanée de l’interface eau–surfactant tend à diminuer [55] semblent favoriser la deuxième hypothèse.

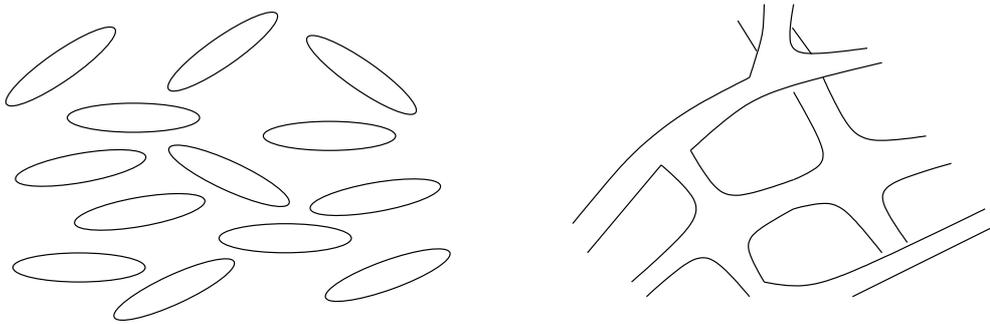


FIG. 5.2 – Structures possibles pour la phase isotrope.

La motivation principale de notre étude est donc d’accéder à la structure de la phase isotrope en étudiant les changements de structure qui ont lieu en phase hexagonale, à l’approche de la transition.

Le milieu aqueux étant continu, la diffusion d’une molécule hydrophile contenue dans l’eau est quasiment isotrope. Ainsi, on s’intéressera seulement aux coefficients de diffusion d’une impureté hydrophobe (et donc confinée à l’intérieur des cylindres). L’anisotropie des coefficients de diffusion  $D_{\parallel}$  et  $D_{\perp}$  en phase hexagonale (parallèlement et perpendiculairement aux cylindres, respectivement) s’annule dans la phase isotrope, où l’on a une seule valeur  $D_I$ . On pourrait donc s’attendre à observer à l’approche de la transition une réduction de l’anisotropie. Il y a deux types de scénario pour cette variation, selon la structure de la phase isotrope : pour le modèle 1 (micelles séparées), il est probable que les cylindres se coupent près de la transition, et donc  $D_{\parallel}$  devrait diminuer et se rapprocher de  $D_{\perp}$  qui, lui, resterait plus ou moins constant. Pour le modèle 2 (structure connectée) on s’attend à ce que les cylindres forment des ponts entre eux, ce qui provoquerait une augmentation de  $D_{\perp}$  (alors que  $D_{\parallel}$  resterait constant).

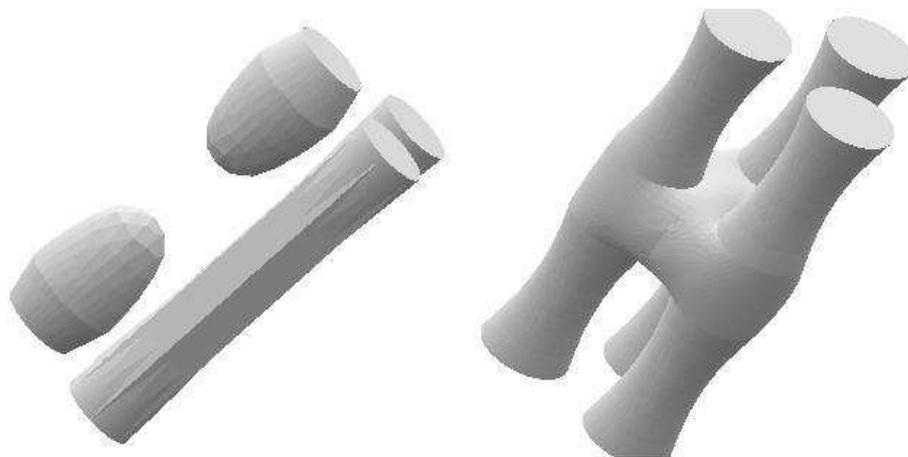


FIG. 5.3 – Structures possibles pour les défauts dans la phase hexagonale : ”coupures” et ”ponts”.

## 5.2 Expérience

La transition entre les phases hexagonale et isotrope est faiblement du premier ordre : la chaleur latente vaut [100] :

$$\lambda = 1200 \text{ J/kg},$$

une valeur environ 250 fois plus petite que pour la transition eau-glace. Cela suggère que les effets prétransitionnels seront importants sur un écart assez large de température, facilitant ainsi leur étude.

Pour étudier les effets prétransitionnels il faut que la transition de phase soit la plus nette possible (la zone de coexistence des deux phases doit être étroite). On a donc intérêt à se placer au voisinage du point azéotrope, où les courbes du liquidus et du solidus ( $T_\ell$  et  $T_s$ ) se rejoignent ; ce point a comme coordonnées  $c_0 = 50\%$  et  $T_0 = 38.95^\circ\text{C}$ .

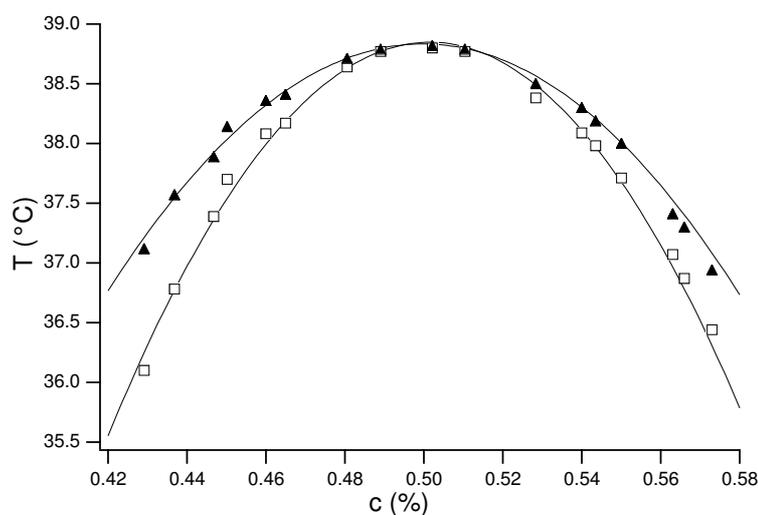


FIG. 5.4 – Diagramme de phases du mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  au voisinage du point azéotrope de la phase hexagonale (établi par Laurent Sallen [100]).

On observe qu’au point azéotrope, le mélange se comporte comme un corps pur, la largeur de la zone de coexistence étant nulle. En revanche, dès que la concentration en savon augmente (par perte d’eau), la température de transition diminue et l’on a coexistence. L’ajustement des courbes du liquidus et du solidus par des paraboles donne [100] :

$$\begin{aligned} T_0 - T_\ell &= 325.7(c - c_0)^2 \\ T_0 - T_s &= 496.7(c - c_0)^2 \end{aligned}$$

On peut ainsi estimer le séchage (et donc l’écart  $T_\ell - T_s$ ) en déterminant la température de transition  $T_\ell$ .

Il faut aussi considérer l’effet des sondes fluorescentes. On a vérifié qu’aux concentrations utilisées ( $\sim 0.1\%$ ) la sonde hydrophobe diminue la température de transition hexagonale – isotrope d’environ  $0.4^\circ\text{C}$ , mais la zone de coexistence reste petite (de l’ordre de  $0.1^\circ\text{C}$  à la concentration azéotrope).

### 5.3 Résultats

Les résultats pour la transition hexagonale-isotrope sont présentés sur les figures 5.5 et 5.6. L’erreur de la mesure augmente en phase hexagonale sur le dernier degré avant la transition parce qu’on doit réduire l’intensité du faisceau laser (et donc le photoblanchiment) de  $70\text{ mW}$  à environ  $15\text{ mW}$  (un faisceau trop intense peut induire localement la transition en chauffant l’échantillon). Loin de la transition,  $D_\parallel$  et  $D_\perp$  suivent tous les deux des lois d’Arrhenius, avec des énergies d’activation de  $0.35\text{ eV}$  et  $0.75\text{ eV}$ , respectivement. Sur les cinq derniers degrés avant la transition,  $D_\perp$  augmente rapidement, en s’éloignant de la loi d’activation observée à basse température et atteint une valeur de  $4.1 \cdot 10^{-12}\text{ m}^2/\text{s}$  à la température de transition ( $38.60^\circ\text{C}$ ). Le comportement de  $D_I$  (dans la phase isotrope), est aussi bien décrit par une loi d’Arrhenius, avec une énergie d’activation de  $0.65\text{ eV}$ .

### 5.4 Interprétation

On peut relier le comportement prétransitionnel de  $D_\perp$  à l’apparition de défauts structuraux. Il est clair que des ponts entre cylindres (Fig. 5.3 – b) constituent un passage pour les molécules de sonde. Par contre, nous pouvons exclure les défauts de type ”coupure”, qui conduiraient à une diminution accentuée de  $D_\parallel$ .

La structure des défauts a d’abord été envisagée dans le cadre de l’étude des relations epitaxiales entre les différentes phases ordonnées du système  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  [94, 95] ; on a proposé des modèles pour leur structure en termes de surfaces minimales de Kärcher connectant trois cylindres voisins [29, 57] (ressemblant à la représentation des ponts sur la figure 5.3 – b). Néanmoins, une étude microscopique de la structure des défauts est encore à faire ; il est probable qu’une description du type ”microémulsion”, qui tient compte seulement

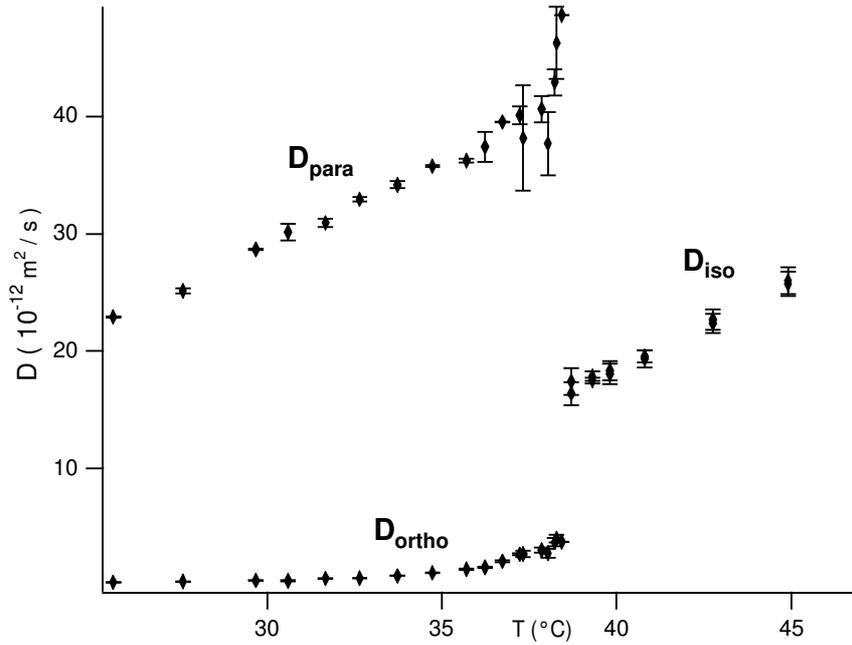


FIG. 5.5 – Coefficients de diffusion en fonction de la température dans les phases hexagonale et isotrope. Les barres d’erreur sont estimées à partir de trois mesures.

de l’élasticité de la monocouche de surfactant (décrite par l’hamiltonien d’Helfrich) ne soit pas suffisante, compte tenu des contraintes supplémentaires provenant de l’empilement des chaînes alkyl (qui ne peuvent pas être traitées comme un milieu continu, leur conformation étant essentielle pour les propriétés élastiques du film de surfactant [115]). La solution pourrait donc s’écarter considérablement d’une surface minimale. On peut néanmoins supposer que la connaissance de la structure exacte des défauts n’est pas indispensable pour estimer leur rôle dans la diffusion. Ainsi, dans le modèle minimal que nous présenterons par la suite, seule la topologie des défauts est prise en compte.

Pour estimer la densité des défauts  $n_{\text{def}}$  il faut quantifier leur rôle dans la diffusion transverse en reliant  $n_{\text{def}}$  à  $D_{\text{def}} = D_{\perp} - D_{\text{norm}}$  (où  $D_{\text{norm}}$  caractérise le comportement ”normal” de  $D_{\perp}$ , obtenu en extrapolant jusqu’à la température de transition la loi d’Arrhenius discutée précédemment). Soient  $a \simeq 60\text{\AA}$  le paramètre de la phase hexagonale et  $L$  la distance moyenne entre connexions le long d’un cylindre. Le paramètre adimensionnel  $x = a/L$  constitue une mesure de la densité de défauts. On verra par la suite que la contribution des défauts à la diffusion dépend aussi de leur temps de vie,  $\tau$ . On considère que tous les défauts sont du type présenté en (Fig. 5.3 – b), connectant trois cylindres voisins<sup>1</sup>.

Dans le cas où le temps de vie des défauts est très court par rapport au temps caractéristique de diffusion des molécules sur une distance de l’ordre de  $a$ ,  $D_{\text{def}}$  peut être

<sup>1</sup>On pourrait aussi envisager des défauts connectant les cylindres deux à deux; le raisonnement est strictement le même, la seule différence intervenant sous la forme d’une constante numérique.

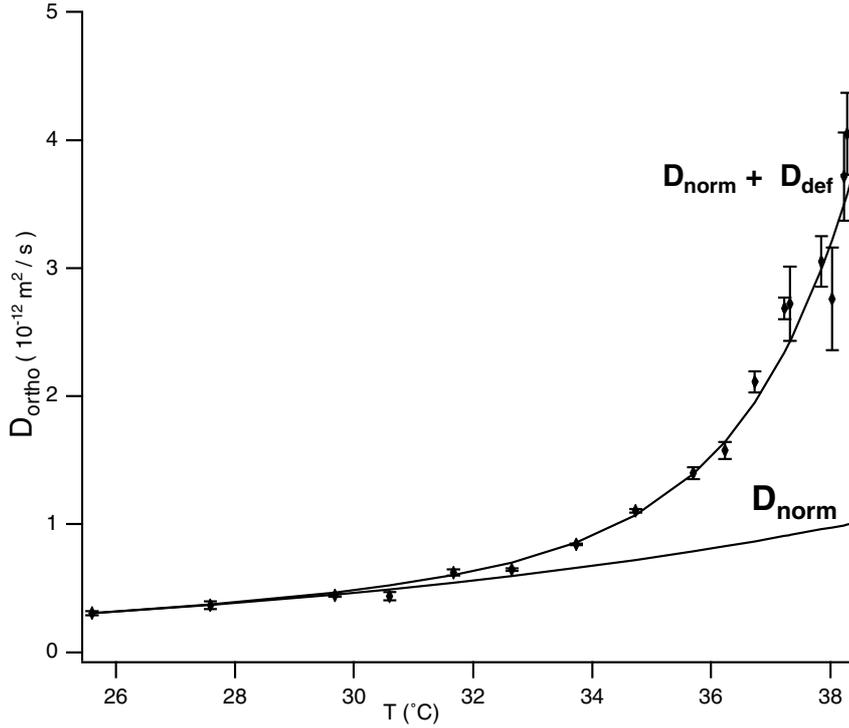


FIG. 5.6 – Coefficient de diffusion perpendiculairement aux cylindres en phase hexagonale.  $D_{\text{norm}}$  est obtenu en extrapolant jusqu'à la transition la loi d'Arrhenius obtenue pour  $D_{\perp}$  à basse température. Les barres d'erreur sont estimées à partir de trois mesures. L'ajustement de  $D_{\text{def}} = D_{\perp} - D_{\text{norm}}$  est fait avec une loi exponentielle (voir le texte).

évalué analytiquement. La molécule a une probabilité constante  $x$  de rencontrer un défaut. Une fois le défaut rencontré, la molécule peut (avec la même probabilité) soit le traverser, soit continuer de se déplacer sur le même cylindre. Elle passera donc (en moyenne) une fraction  $x/2$  de son temps à traverser des défauts (déplacement transversal) et une fraction  $1 - x/2$  de son temps à se déplacer le long des cylindres. Soit  $z$  l'axe parallèle aux cylindres et  $\boldsymbol{\rho} = (\rho_1, \rho_2)$  le rayon vecteur dans le plan perpendiculaire à  $z$ . Pour une particule qui exécute une marche aléatoire en partant de l'origine, la probabilité de présence est (le temps est donné en unités de  $t_0 = \frac{a^2}{2D_{\parallel}}$ , le pas élémentaire, qui est le temps de diffusion le long du cylindre sur une longueur  $a$ ) :

$$P(\boldsymbol{\rho}, z, t) = C(t) \exp \left[ \frac{-z^2}{2a^2(1 - x/2)t} \right] \exp \left[ \frac{-\boldsymbol{\rho}^2}{(4/3)a^2(x/2)t} \right] \quad (5.1)$$

avec  $C(t)$  une constante de normalisation qui ne dépend que du temps.

La signification de la formule (5.1) est assez simple : le mouvement est découpé en une marche aléatoire 1D selon l'axe  $z$  et une marche aléatoire 2D dans le plan transverse (le coefficient  $4/3$  apparaît parce qu'on a un réseau hexagonal). En tenant compte du fait que l'on s'intéresse non pas à la distribution suivant  $\boldsymbol{\rho}$ , mais à sa projection  $\rho_1$  sur le plan fixe de

l'échantillon (ce qui introduit un facteur supplémentaire  $1/\sqrt{2}$ <sup>2</sup>), on peut estimer le rapport  $r = D_{\text{def}}/D_{\parallel}$  comme étant :

$$r = \frac{2}{3\sqrt{2}} \frac{x/2}{1 - x/2} \quad (5.2)$$

## 5.5 Simulation

Pour vérifier la validité de la formule (5.2) et pour étudier l'influence du temps de vie des défauts, nous avons effectué des simulations numériques. On génère des marches aléatoires d'une particule sur un réseau 3D qui reproduit la structure du réseau. Le pas de la marche aléatoire est égal au paramètre du réseau. En absence des défauts, la particule diffuse seulement selon l'axe  $z$ . Pour permettre le mouvement transversal, on introduit des défauts connectant trois cylindres voisins. Quand elle rencontre un défaut, la particule a une probabilité  $1/2$  de rester sur le même cylindre et des probabilités égales de  $1/4$  de passer vers l'un ou l'autre des deux voisins connectés.

Le pas de la marche aléatoire définit l'unité de temps de la simulation. Les défauts ont un temps de vie  $\tau$ , ce qui signifie que, tous les  $\tau$  pas, les défauts sont effacés puis remplacés de manière aléatoire.

La longueur de la marche aléatoire est de  $10^4$  pas; la statistique sur  $10^4$  particules nous donne les coefficients de diffusion le long de l'axe  $z$  et transversalement. Leur rapport  $r = D_{\text{def}}/D_{\parallel}$  est représenté en fonction de  $x = a/L$  (Fig. 5.7) pour différentes valeurs du temps de vie  $\tau$ .

Pour  $\tau = 1$ , on devrait changer la configuration des défauts à chaque pas de la marche aléatoire. Comme cela demanderait trop de temps de calcul, on a donné à chaque particule une probabilité constante  $x$  de rencontrer un défaut à chaque pas. Cela est justifié par le fait que les positions des défauts sont totalement décorrélatées d'un pas à l'autre. La dépendance  $r(x)$  est bien décrite par l'équation (5.2) (voir figure 5.7).

On observe que, plus les défauts sont stables, moins ils sont efficaces pour la diffusion transverse : si pour  $\tau = 1$  on a seulement besoin d'une densité  $x \simeq 0.25$  pour atteindre la valeur à la transition  $r = 0.072$ , pour  $\tau = 10$  il faut déjà  $x \simeq 0.5$ .

La dépendance  $r(x)$  change aussi de caractère en fonction de  $\tau$  : pour  $\tau = 1$ ,  $r \sim x$  (au premier ordre en  $x$ ), tandis que, pour les défauts "figés" ( $\tau = 10^4$ ),  $r \sim x^2$ .

Cette différence de comportement peut être facilement comprise en observant que pour sauter d'un cylindre au suivant, dans le cas des défauts "figés" (Fig. 5.8) la molécule doit diffuser selon  $z$  sur une distance  $L$ , donc le temps de saut est proportionnel à  $L^2$  :

$$\frac{a^2}{D_{\perp}} = t_{\text{saut}} \sim \frac{L^2}{D_{\parallel}} \Rightarrow \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \sim \left(\frac{a}{L}\right)^2 \Rightarrow r \sim x^2 \quad (5.3)$$

---

<sup>2</sup>Puisque  $\rho^2 = \rho_1^2 + \rho_2^2$ , avec  $\rho_1$  et  $\rho_2$  jouant des rôles symétriques,  $\sqrt{\langle \rho_1^2 \rangle} = 1/\sqrt{2} \sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$

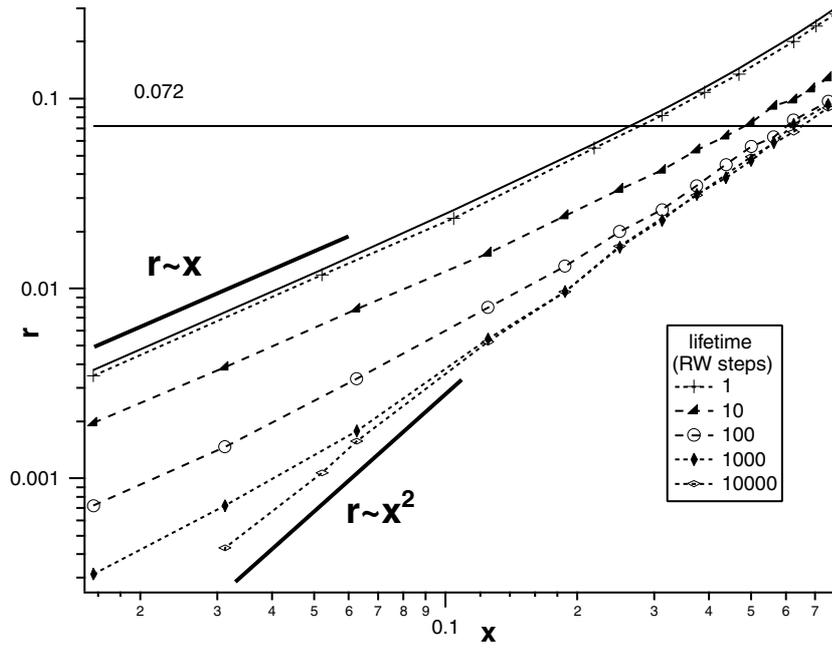


FIG. 5.7 – Simulations numériques :  $r = D_{\text{def}}/D_{\parallel}$  représenté en fonction de  $x = a/L$  pour différentes valeurs du temps de vie des défauts  $\tau$ . La courbe continue représente la loi théorique (5.2).

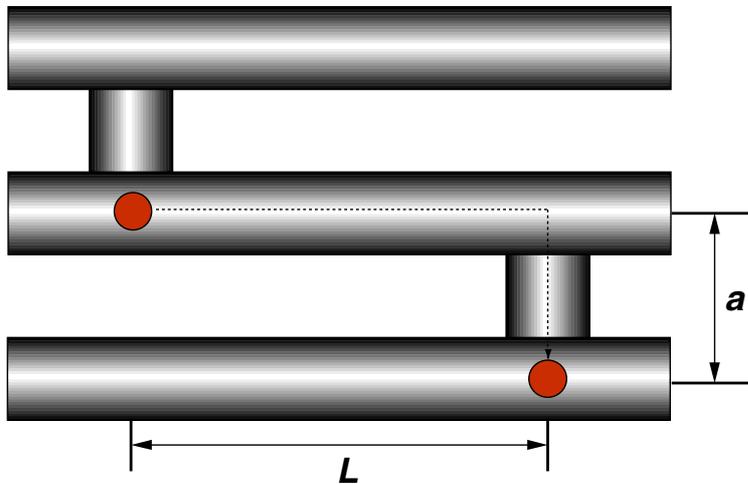


FIG. 5.8 – Représentation schématique de la diffusion des molécules de sonde lorsque le temps de vie des défauts est très grand.

En revanche, si les défauts sont transitoires (Fig. 5.9), toute corrélation de position des défauts est perdue très vite par rapport au temps typique d'évolution de la molécule, qui a donc une probabilité constante (proportionnelle à  $x$ ) de rencontrer un défaut à tout moment de sa trajectoire, comme nous l'avons discuté plus haut. Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{a^2}{D_{\perp}} = t_{\text{saut}} \sim \frac{L}{a} \times \frac{a^2}{D_{\parallel}} \Rightarrow \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \sim \frac{a}{L} \Rightarrow r \sim x, \quad (5.4)$$

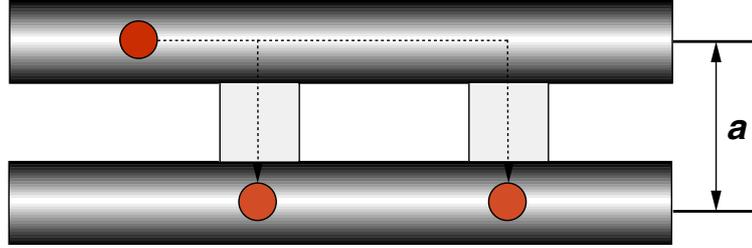


FIG. 5.9 – Représentation schématique de la diffusion des molécules de sonde lorsque le temps de vie des défauts est très petit.

en accord avec (5.2).

Puisque les défauts sont à l'équilibre, leur densité est donnée par une loi de Boltzmann :

$$n_{\text{def}} = n_0 \exp\left(\frac{-E_{\text{def}}}{k_B T}\right) \quad (5.5)$$

où  $E_{\text{def}}$  est l'énergie du défaut par rapport à la structure parfaitement ordonnée. Le fait que le nombre de défauts augmente considérablement proche de la transition signifie que leur énergie décroît. L'hypothèse la plus simple est celle d'une variation linéaire :

$$E_{\text{def}} = \alpha(T_0 - T) + E_0 \quad (5.6)$$

L'ajustement de  $D_{\text{def}}(T)$  avec une exponentielle est en effet très bon (voir figure 5.6) et donne une valeur de  $\alpha = 180 k_B$ . Le même type d'ajustement appliqué à  $n_{\text{def}}(T)$  (relations (5.5) et (5.6)) obtenu par des mesures de biréfringence et de RMN [100] donne une constante  $\alpha = 225 k_B$  ; On peut donc considérer que  $D_{\text{def}}$  est proportionnel à  $n_{\text{def}}$  (plutôt qu'à  $n_{\text{def}}^2$ ), ce qui montre que le temps de vie des défauts est très court. Il est donc justifié d'utiliser (5.2) pour évaluer la distance moyenne entre connexions à la température de transition  $L_0$  :  $L_0 \simeq 4a \simeq 240\text{\AA}$ , en bon accord avec les résultats de [100], qui donnent  $L_0 \simeq 170\text{\AA}$ . La conséquence la plus importante est que la densité des défauts dans la phase hexagonale est très grande à la transition. L'idée habituelle qu'on se fait de la phase hexagonale comme étant formée de cylindres séparés n'est plus adéquate dans ces conditions.

On peut en déduire que la phase isotrope au-dessus de la phase hexagonale du mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  est elle-même fortement connectée.

## 5.6 Rayons X

Des expériences de diffraction de rayons X réalisées par Marianne Impéror-Clerc et Patrick Davidson au LURE [31] sur la phase hexagonale du  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  ont également montré la présence d'effets prétransitionnels quelques degrés avant la transition, en bon accord avec les données de FRAP.

Encouragés par ces résultats, nous avons réalisé des mesures similaires (quoiqu'à basse résolution) au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay ; ces mesures nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'un ordre à courte portée dans la phase isotrope.

### 5.6.1 Effets prétransitionnels

On se contentera de présenter les résultats de ces mesures, sans rentrer dans les détails techniques, qui peuvent être trouvés dans la référence [31] ; voir également [40] pour une description de la ligne H10 de LURE.

L'échantillon étudié a été la phase hexagonale du  $C_{12}EO_6/H_2O$  à  $c = 50\%$ , parfaitement orientée [53] dans un capillaire plat de 0.1mm. La faible largeur du faisceau incident ( $0.005^\circ$ ) et la haute résolution du diffractomètre ( $0.002^\circ$ ) permettent de déterminer la position du premier pic de Bragg du réseau hexagonal avec une excellente précision (figure 5.10).

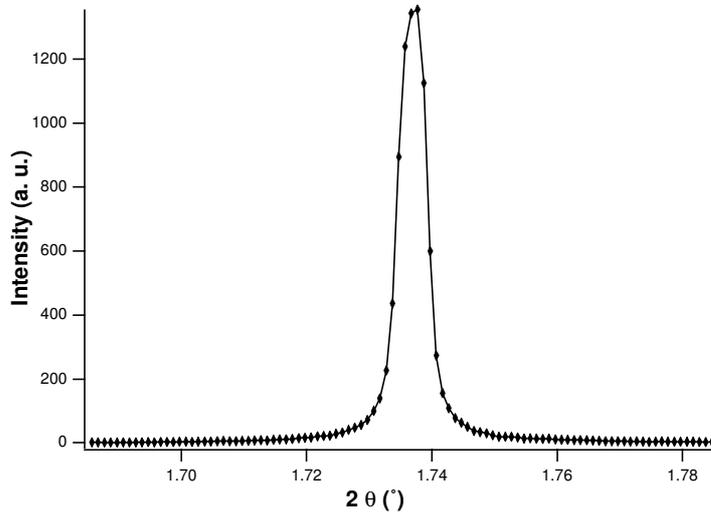


FIG. 5.10 – Profil du pic de Bragg (10) de la phase hexagonale, limité par la résolution expérimentale (M. Impéror-Clerc et P. Davidson).

A partir de la position du maximum du pic de diffraction  $2\theta_{\max}$  on peut déterminer la valeur du paramètre de maille du réseau hexagonal  $a$  comme étant :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{10} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{\max})} = \frac{\lambda}{\sqrt{3} \sin(\theta_{\max})} \quad (5.7)$$

M. Impéror-Clerc et P. Davidson ont pu ainsi mesurer de très petites variations de  $a$  en fonction de la température, comme on peut le voir sur la figure 5.11. Loin de la transition, on peut considérer que  $a(T)$  varie linéairement :

$$a = a_{\text{lin}}(T) = [5.9 - 0.0019(T_h - T)] \text{ nm} \quad (5.8)$$

avec un coefficient de dilatation thermique positif :  $\frac{1}{a} \frac{da}{dT} = 3.2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ , en accord avec des études précédentes [82], qui montrent que l'instabilité en zigzag de la phase hexagonale dans notre système apparaît en refroidissant (contrairement, par exemple, au système

SDS/pentanol/eau [53]). Puisque toutes nos mesures de coefficients de diffusion ont été faites en chauffant, ceci nous assure que les effets prétransitionnels observés sont bien liés à la structure microscopique du système, et non à une désorientation des colonnes induite par l'instabilité en zigzag<sup>3</sup>.

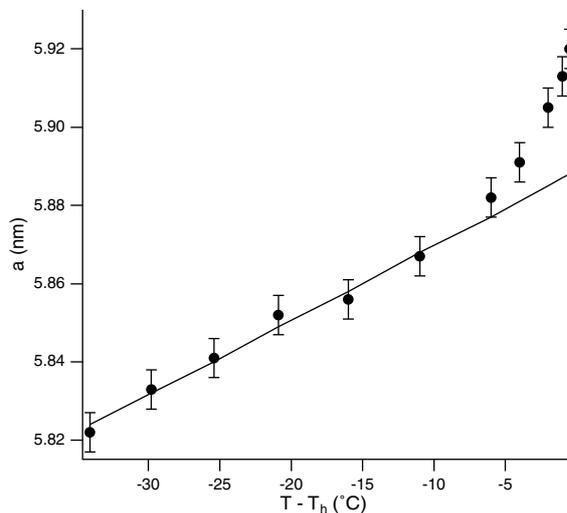


FIG. 5.11 – Le paramètre de maille  $a$  en fonction de la température dans la phase hexagonale. La droite est l'extrapolation du comportement à basse température (M. Impéror-Clerc et P. Davidson).

A l'approche de la transition, en revanche, on peut observer une augmentation de  $a$  par rapport à la loi linéaire (5.8),  $\Delta a = a - a_{\text{lin}}$ . Cet effet est présent dans la gamme de température ( $T_h - T$ )  $< 5$  °C, en bon accord avec les mesures de biréfringence et de RMN [102], d'un côté, et les données de FRAP [31], de l'autre.

L'apparition de défauts connectant les cylindres de surfactant peut expliquer de manière très intuitive l'écart  $\Delta a(T)$  à la loi linéaire. Effectivement, si une fraction  $f$  de molécules de surfactant se trouve dans les connexions, il ne reste que  $1 - f$  molécules dans les cylindres. La conservation de la masse exige alors que le nombre total de cylindres dans un volume fixé soit divisé par  $\frac{1}{1-f}$ ; puisque les cylindres forment un réseau bidimensionnel<sup>4</sup>, le paramètre de maille se trouve donc multiplié par un facteur  $\frac{1}{\sqrt{1-f}}$ . On peut ainsi remonter à la valeur de  $f$  en fonction de la température :

$$a(T) = \frac{a_{\text{lin}}(T)}{\sqrt{1-f}} \implies f(T) = 1 - \left[ \frac{a_{\text{lin}}(T)}{a(T)} \right]^2, \quad (5.9)$$

représentée dans la figure 5.12 et bien décrite par une loi exponentielle, du type (5.5) (courbe continue).

<sup>3</sup>On a aussi une preuve directe : le profil du pic de Bragg de la figure 5.10 reste très fin à toutes les températures, ce qui exclut une éventuelle désorientation de la phase

<sup>4</sup>On néglige ici les effets "3D" provenant de la longueur finie des cylindres, cette dernière étant beaucoup plus grande que la distance entre les défauts.

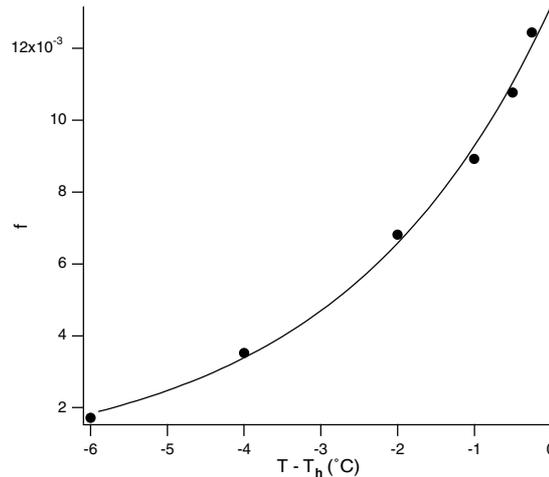


FIG. 5.12 – La fraction  $f$  de molécules dans les défauts (estimée à partir de l'équation 5.9) en fonction de la température. La courbe continue est un ajustement exponentiel (voir le texte).

La variation exponentielle de  $f(T)$  dans la même gamme de température que pour les autres techniques, montre bien qu'il s'agit du même effet. Cependant, l'estimation quantitative n'est pas très satisfaisante : on obtient  $f(T_h) = 1.3\%$ , une valeur beaucoup plus faible que celle de 8% donnée par les mesures de biréfringence [102] et une constante  $\alpha \simeq 100k_B T$ , deux fois plus petite que celle donnée par toutes les autres méthodes. Ceci n'est pas trop surprenant, dans la mesure où le modèle est extrêmement simplifié. Par exemple, il ne prend pas en compte les éventuelles déformations du réseau provoquées par les défauts ; si, comme il est raisonnable de le penser, les cylindres se rapprochent au voisinage d'un défaut, la relation (5.9) sous-estime la valeur de  $f$ . Cet effet irait dans le bon sens, mais il n'est pas facile à quantifier.

## 5.6.2 Structure de la phase isotrope

Nous avons aussi effectué des expériences de rayons X dans la phase isotrope au-dessus du point azéotrope de la phase hexagonale ( $c = 50\%$ ), à trois températures différentes (40, 50 et 60 °C). Les résultats sont présentés sur la figure 5.13 ; à titre de comparaison, on a aussi représenté le profil du pic de Bragg de la phase hexagonale peu avant la transition.

La phase isotrope présente un maximum assez fin (1) dont la position est quasiment identique à celle du pic hexagonal, ainsi qu'un épaulement (2) correspondant au deuxième pic de Bragg (en position  $\sqrt{3}$  par rapport au premier). Ceci montre que la structure locale du système (notamment la forme des agrégats de surfactant) change peu à la transition<sup>5</sup>, et que la phase isotrope conserve un certain ordre local, sur une distance  $d$  qui vaut typiquement :

<sup>5</sup>Par exemple, si les cylindres se cassaient pour former des micelles sphériques, la distance typique entre les objets devrait varier d'au moins 10%.

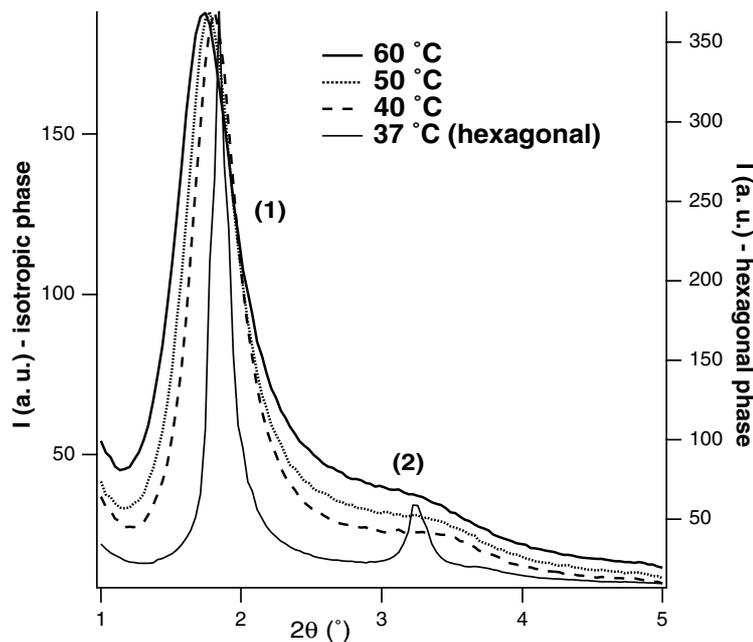


FIG. 5.13 – Spectre de rayons X dans la phase isotrope. Le profil du pic de Bragg de la phase hexagonale est donné à titre de comparaison (noter la différence d'intensité entre les deux échelles).

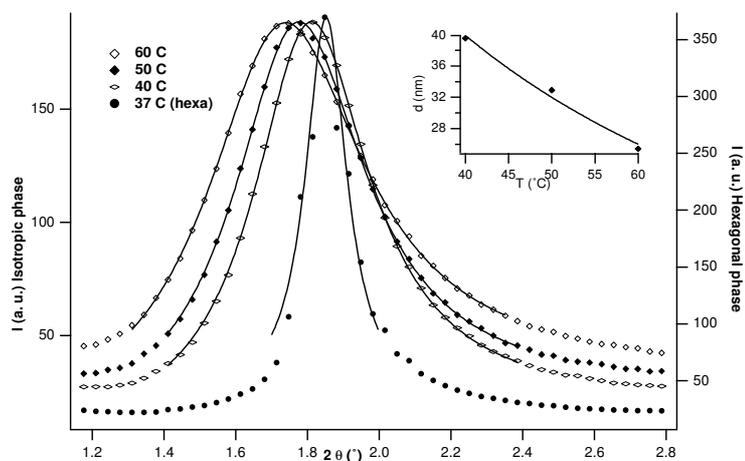


FIG. 5.14 – Détail du maximum (1) dans la figure 5.13. Les courbes continues sont des ajustements par des lorentziennes. Encadré : variation en température de la distance de corrélation  $d$  donnée par l'équation 5.10.

$$d \sim a \frac{q_0}{\Delta q} \sim 7a, \quad (5.10)$$

avec  $\Delta q$  la largeur du pic dans la phase isotrope, dont on a soustrait la résolution expérimentale (égale à la largeur du pic de Bragg en phase hexagonale<sup>6</sup>).

<sup>6</sup>Dans la phase hexagonale, le pic de Bragg devrait être proche d'une fonction  $\delta$  de Dirac (réseau parfait

La figure 5.14 montre l’ajustement du maximum en phase isotrope avec une lorentzienne pour différentes températures, ainsi que la variation de  $d$  en fonction de  $T$  (encadré).  $d$  varie de 40 à 25 nm entre 40 et 60 °C et son évolution peut être décrite par une loi d’Arrhenius avec une énergie d’activation  $E_d = 7 \pm 1k_B T$  <sup>7</sup>.

## 5.7 Influence de la concentration

Toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été réalisées à la même concentration,  $c = 50\%$ , correspondant au point azéotrope de la phase hexagonale. Comme on l’a déjà vu, les raisons de ce choix sont multiples et découlent toutes du fait que la transition hexagonale–isotrope est ici très nette. Plus précisément,

1. on peut approcher de très près la transition sans rentrer dans un domaine biphasique.
2. en croissance directionnelle, le front de phase est très étroit, ce qui facilite beaucoup l’obtention de monodomains ordonnés dans des temps raisonnables, puisqu’on peut déplacer rapidement l’échantillon dans le gradient sans provoquer l’instabilité de Mullins-Sekerka.

Néanmoins, nous avons pensé qu’il était intéressant d’étudier l’influence de la concentration sur la densité de défauts, surtout en relation avec la ligne de transition. Effectivement, des études théoriques des transitions de phase en systèmes lyotropes [106, 99] ont souligné l’importance des interactions entropiques de type Helfrich pour la stabilité des phases dans des systèmes non-chargés. Cependant, le rôle des défauts n’a pas été pris en compte.

On pourrait penser que les défauts induisent la transition de phases en réduisant les interactions entropiques entre les cylindres voisins, et donc la stabilité de la phase (voir la référence [105] pour une discussion des interactions de type Helfrich dans les phases hexagonales). On s’attendrait alors à avoir une densité de défauts  $n$  constante le long de la ligne de transition  $T(c)$ .

D’autre part, on pourrait s’attendre à ce que la densité de défauts  $n$  augmente tout simplement avec la concentration en surfactant  $c$  (quand  $c$  augmente, la distance entre les cylindres diminue et la courbure spontanée de la monocouche de surfactant décroît également [55, 91] ; ces deux effets devraient favoriser la formation des défauts de type ”ponts”).

Les deux scénarios présentés vont dans le même sens à droite de l’azéotrope et prédisent que  $n(c > 50\%) > n(c = 50\%)$  à la même température.

---

et infini). Sa largeur est ainsi donnée seulement par la résolution expérimentale. Cette quantité doit donc être soustraite des mesures afin d’estimer l’ordre dans la phase isotrope. Ainsi corrigé, le résultat  $\Delta q$  donne une mesure directe de la distance de corrélation,  $d$  (5.10).

<sup>7</sup>A priori, il n’y a aucune raison physique pour que  $d(T)$  suive une loi activée ; de plus, on ne peut pas vraiment conclure quant à sa dépendance à partir de trois points uniquement ; la loi d’Arrhenius est juste une fonction commode que nous utiliserons pour relier  $d$  à d’autres grandeurs dans l’étude dynamique de la phase isotrope.

En revanche, leurs prédictions diffèrent pour des concentrations plus faibles que celle de l'azéotrope, puisque nous devrions avoir :

- $n(c < 50\%) > n(c = 50\%)$  si  $n = C^{te}$  sur la ligne de transition

tandis que

- $n(c < 50\%) < n(c = 50\%)$  si  $n$  augmente de manière monotone avec la concentration.

Pour tester ces possibilités, nous avons effectué des mesures de FRAP pour deux autres concentrations,  $c = 43.6$  et  $55.4\%$ . À chaque concentration nous avons réalisé deux mesures sur des échantillons différents pour caractériser la dispersion des résultats. La figure 5.15 présente les valeurs de  $D_{\parallel}$ ,  $D_{\perp}$  et  $D_I$ . Un agrandissement de  $D_{\perp}$  est donné sur la figure 5.16. À titre de comparaison, nous avons rajouté les données obtenues pour  $c = 50\%$  (figures 5.5 et 5.6).

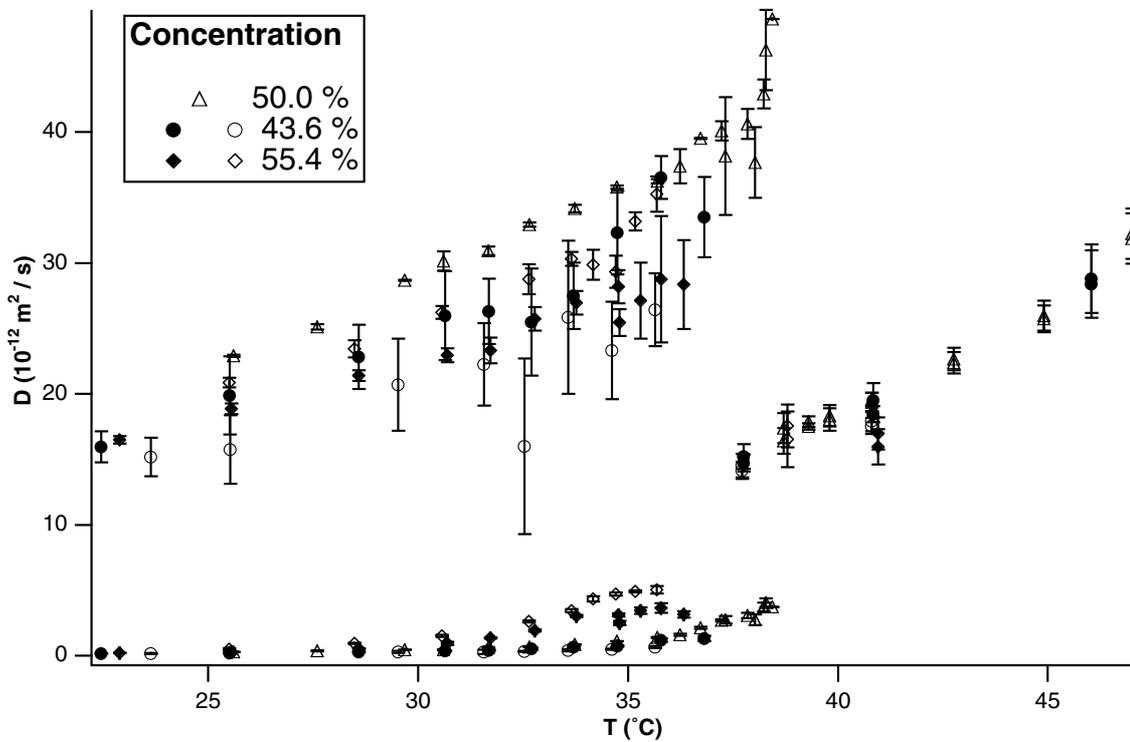


FIG. 5.15 – Coefficients de diffusion en fonction de la température dans les phases hexagonale et isotrope pour trois concentrations. Les barres d'erreur sont obtenues à partir de trois mesures.

On observe que  $D_I$  est quasiment identique pour les trois concentrations. En revanche, les valeurs de  $D_{\parallel}$  sont assez bruitées et varient fortement avec la concentration. Néanmoins, comme la densité de défauts  $n$  est liée au rapport  $D_{\perp}/D_{\parallel}$  et que  $D_{\perp}$  varie typiquement d'un facteur  $\sim 5$  entre la ligne de base  $D_{\text{norm}}$  et la valeur maximale juste avant la transition, on peut négliger la variation de  $D_{\parallel}$  et se concentrer sur la figure 5.16.

Si, pour  $c = 55.4\%$ ,  $D_{\perp}(T)$  s'écarte plus tôt de  $D_{\text{norm}}$  que la courbe correspondant à  $c = 50\%$ , en revanche, pour  $c = 43.6\%$ , la valeur de  $D_{\perp}(T)$  reste très proche de  $D_{\text{norm}}$  jusqu'à la transition. La conclusion est donc claire : la concentration de défauts augmente

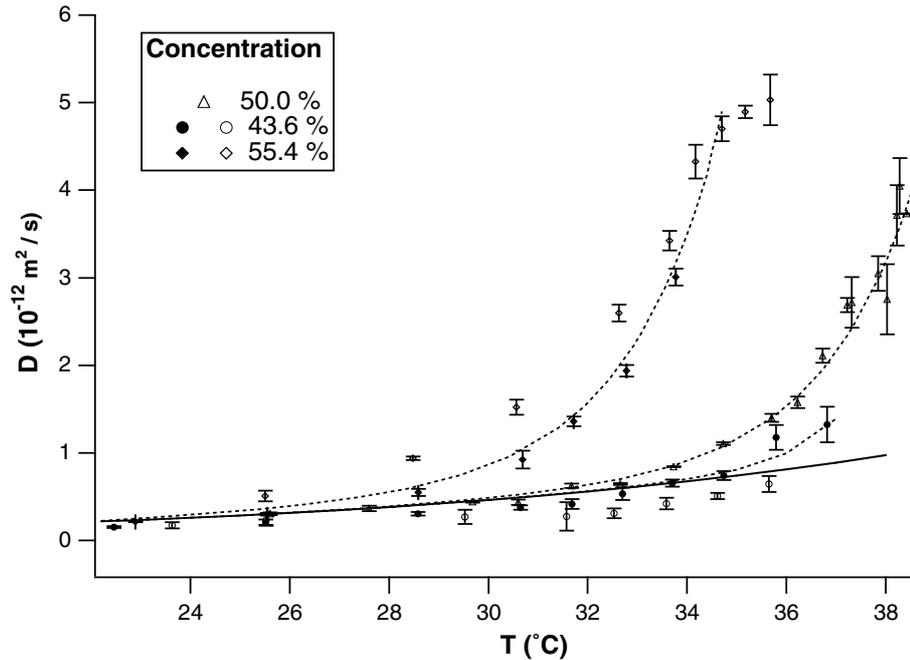


FIG. 5.16 – Coefficient de diffusion perpendiculairement aux cylindres en phase hexagonale pour trois concentrations. Les barres d'erreur sont obtenues à partir de trois mesures. La courbe continue représente  $D_{\text{norm}}$ , c'est-à-dire la valeur de  $D_{\perp}$  à  $c = 50\%$  obtenue à basse température et extrapolée jusqu'à la température de transition (voir Fig. 5.6). Cette courbe de base semble être commune aux trois concentrations. Les courbes en pointillé représentent la tendance générale de  $D_{\perp}$  pour les trois concentrations.

avec la concentration en surfactant et n'est pas constante à la température de transition. Il n'y a donc pas de relation simple entre la transition et la présence des défauts. Autrement dit, les défauts ne sont pas directement responsables de la fusion de la phase hexagonale. Il ne s'agit manifestement pas d'une transition de phase par défauts.

## 5.8 Mesure de $D_I$ en croissance directionnelle

La discussion précédente est uniquement fondée sur les variations relatives des coefficients de diffusion ; néanmoins, nous avons voulu vérifier que les valeurs numériques obtenues sont, elles aussi, correctes.

Nous avons ainsi déterminé le coefficient de diffusion en phase isotrope  $D_I$  en mesurant (par microscopie de fluorescence en réflexion) le profil de concentration de l'impureté lors de la croissance de la phase hexagonale. Très brièvement, la phase solide (hexagonale) rejette de l'impureté dans la phase liquide (isotrope). Le profil de concentration présente donc un saut à l'interface, et une décroissance exponentielle en phase isotrope vers la concentration moyenne (voir [84], chapitre B.IX). On peut montrer que la longueur de diffusion de l'impureté (sur laquelle a lieu la décroissance de la concentration) est reliée à la vitesse  $v$  du front de

croissance (égale à la vitesse de l'échantillon dans le gradient) et au coefficient de diffusion  $D_I$  de l'impureté par la relation :

$$\ell_{\text{diff}} = \frac{D_I}{v}$$

Le coefficient de partage  $K$  d'une impureté à la transition hexagonale-isotrope est très proche de 1, ce qui fait que l'amplitude du saut de concentration à l'interface est faible. La qualité de l'image est donc extrêmement importante. Un point crucial pour la réussite de la mesure a été de s'affranchir des inhomogénéités d'éclairage, surtout parce qu'il faut faire une moyenne du profil dans la direction parallèle à l'interface. Il est donc nécessaire de soustraire le fond (image de la phase isotrope loin du front).

Néanmoins, on s'est vite rendu compte qu'il ne convenait pas de déplacer l'ensemble fours+échantillon dans le champ de vision pour prendre l'image du fond, puisque l'éclairage changeait. Nous avons donc adopté la procédure suivante :

- Fixer le gradient thermique et laisser l'interface se stabiliser ; faire la mise au point.
- Augmenter la température du four chaud ; l'interface se déplace vers la phase hexagonale et tout le champ de vision est occupé par la phase isotrope. Ceci constitue l'image de fond. Par la suite, il ne faut plus modifier ni la mise au point, ni l'intensité de l'éclairage.
- Revenir à la température initiale (l'interface reprend sa position).
- Mettre en mouvement l'échantillon à une vitesse  $v$  fixée vers le four froid (croissance de la phase hexagonale).
- Prendre une image de l'interface et tracer le profil de concentration (moyenné sur toute la hauteur de l'image) (figure 5.17).

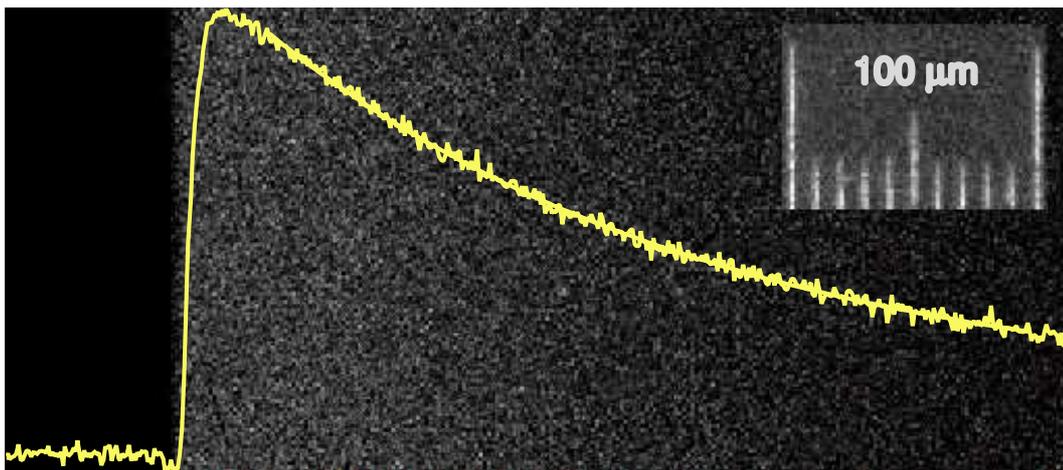


FIG. 5.17 – Image de l'interface (après soustraction du fond) et profil de concentration de la sonde fluorescente dans la phase isotrope pour une vitesse  $v = 0.133 \mu\text{m/s}$ .

Nous avons mesuré  $\ell_{\text{diff}}$  pour plusieurs vitesses de croissance (figure 5.18) ; les résultats sont :

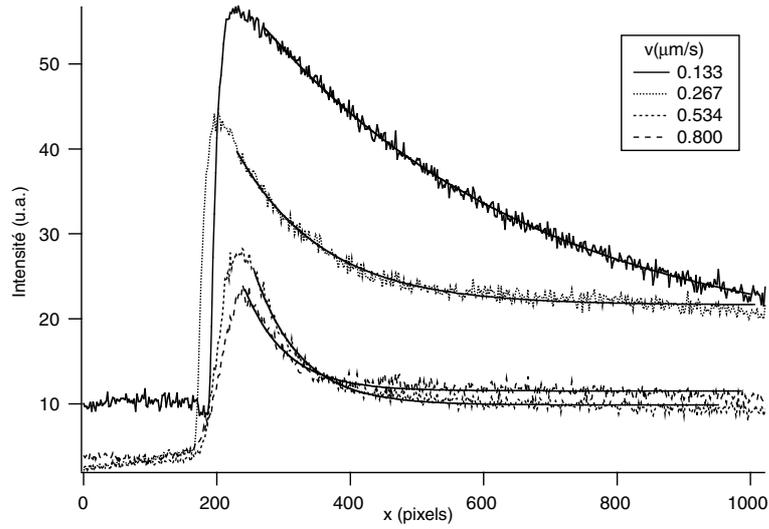


FIG. 5.18 – Profils de concentration pour différentes vitesses.

$v(\mu\text{m/s})$	$\ell_{\text{diff}}(\mu\text{m})$	$D_I(10^{-10}\text{m}^2/\text{s})$
0.133	240.6	0.32
0.267	74.10	0.20
0.534	39.28	0.21
0.800	32.16	0.26

ce qui donne en final :

$$D_I = 0.25 \pm 0.05 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s},$$

en assez bon accord avec la valeur de  $D_I = 0.18 \cdot 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$  donnée par les mesures de FRAP.

# Chapitre 6

## Cubique–isotrope

Comme on l’a vu dans le chapitre précédent, les mesures effectuées à la transition hexagonale – isotrope semblent montrer que, pour les valeurs de concentration et de température étudiées, la structure de la phase isotrope est très connectée.

On a essayé de vérifier cela en mesurant le coefficient de diffusion à la transition cubique – isotrope. Ce type d’expérience a déjà été réalisé par Monduzzi *et al.* [74] pour le coefficient d’auto-diffusion du surfactant dans le système ionique CPyCl/NaSal/D<sub>2</sub>O. En utilisant la RMN, ils ont observé des différences très faibles entre les valeurs de  $D$  dans les deux phases.

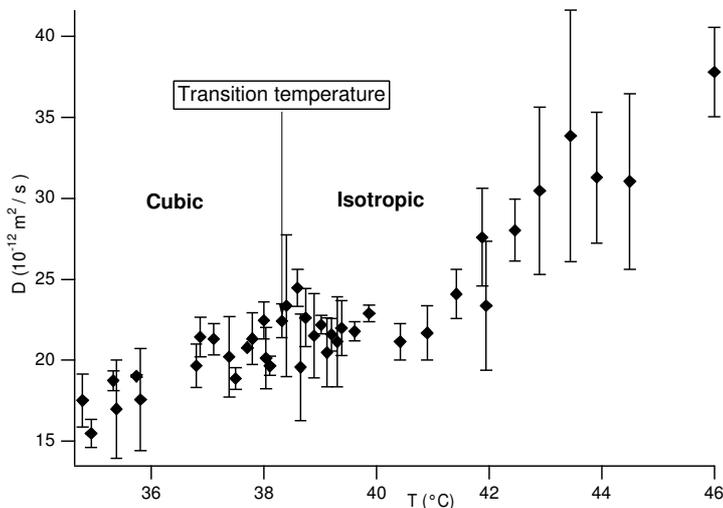


FIG. 6.1 – Coefficients de diffusion à la transition cubique – isotrope.

Nos résultats expérimentaux pour  $D_C$  et  $D_I$  sont représentés figure 6.1. La température de transition est  $T_c = 38.25$   $^{\circ}\text{C}$ . Dans la limite de la précision expérimentale, il n’y a aucune discontinuité. On peut donc conclure qu’à forte concentration de surfactant la topologie de la phase isotrope est localement similaire à celle de la phase cubique (et donc fortement connectée), mais sans l’ordre à longue portée. Ce résultat vient confirmer nos conclusions sur l’étude de la phase hexagonale.



# Chapitre 7

## Lamellaire–isotrope

### Sommaire

---

<b>7.1 Généralités</b> . . . . .	<b>65</b>
<b>7.2 Résultats</b> . . . . .	<b>67</b>
<b>7.3 Interprétation</b> . . . . .	<b>70</b>
<b>7.4 Conclusion</b> . . . . .	<b>71</b>

---

### 7.1 Généralités

Les défauts structuraux des phases lamellaires ont suscité beaucoup d'intérêt dernièrement. Contrairement aux défauts texturaux (coniques focales, par exemple), ils ne sont pas visibles en microscopie optique, mais peuvent être mis en évidence en utilisant des techniques comme la cryo-fracture [6, 5, 113, 114, 112], la diffusion de neutrons aux petits angles [50], la RPE [87], les mesures de biréfringence [7], la diffraction de rayons X [94, 29], la RMN [104] etc. Néanmoins, ces méthodes ne donnent pas beaucoup d'informations sur la *topologie* des défauts.

Parallèlement, des études théoriques ont permis de préciser la structure des passages dans les phases lamellaires et leur influence sur le diagramme de phases dans des systèmes neutres [41, 75, 42] ou chargés [36]. De tels passages ont également été mis en évidence par des simulations Monte Carlo dans les phases lamellaires des systèmes ternaires, proche de la transition vers la phase microémulsion [51, 43, 52, 47].

Dans les phases lamellaires on peut avoir trois types élémentaires de défauts ponctuels : "ponts", "pores" et "passages" [48] : Leurs sections sont présentées sur la figure 7.1. L'image tridimensionnelle du défaut est obtenue en tournant autour de l'axe vertical de symétrie. On peut remarquer la différence de topologie entre ces trois différents types : les ponts (a) connectent les lamelles de surfactant, les pores (b) seulement l'eau, alors que les passages (c) connectent les deux milieux. Des mesures de RPE [87] ont montré que des défauts très

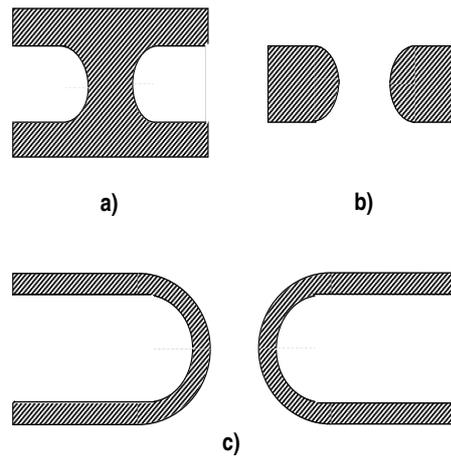


FIG. 7.1 – Types de défauts dans les phases lamellaires (d’après la référence [48]) : a – ponts, b – pores, c – passages. Le surfactant est représenté en hachuré.

courbés apparaissent quelques degrés avant la transition lamellaire-isotrope. On se propose de déterminer la structure de ces défauts en mesurant les coefficients de diffusion de sondes fluorescentes dissoutes dans l’un ou l’autre des deux milieux : eau et surfactant. Ceci nous permettra de trancher entre les trois types présentés qui doivent induire des comportements différents : augmentation de  $D_{\parallel}$  pour la sonde hydrophobe dans le cas (a), pour la sonde hydrophile dans le cas (b) ou pour les deux à la fois dans le cas (c).

Pour pouvoir mesurer les coefficients de diffusion dans les deux directions principales de la phase lamellaire (parallèlement et perpendiculairement au directeur), il faut obtenir un ancrage *planaire*, où les lamelles sont perpendiculaires aux plaques de l’échantillon.

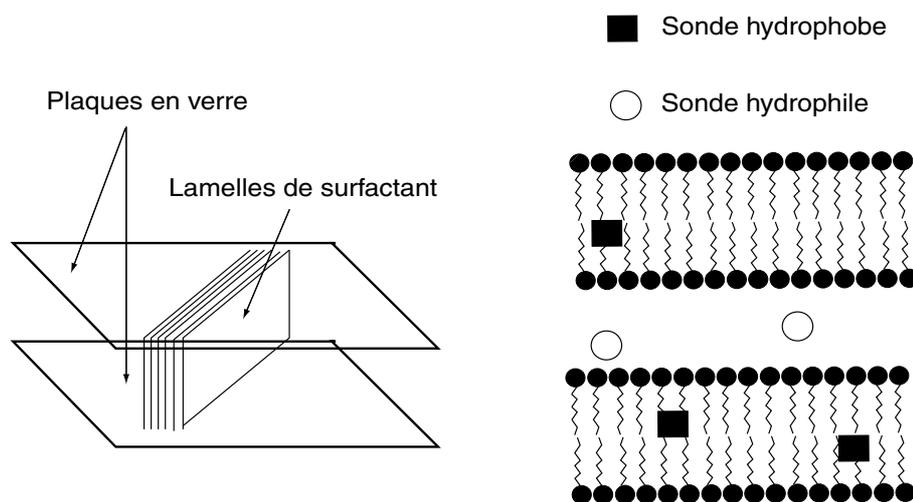


FIG. 7.2 – Phase lamellaire en ancrage planaire.

Ceci pose un problème expérimental, puisque les phases lamellaires lyotropes s’orientent spontanément en ancrage homéotrope, les lamelles se plaçant parallèlement aux plaques de verre. De plus, pour réaliser les mesures, on a besoin de monodomaines ordonnés de taille

millimétrique.

On s'est rendu compte qu'on peut obtenir un ancrage planaire de très bonne qualité en utilisant des plaques traitées avec un dépôt conducteur d'ITO (oxyde d'indium et d'étain). À l'aide de la technique de croissance directionnelle il est ensuite facile d'obtenir des domaines ordonnés de grande taille. (figure 7.3).

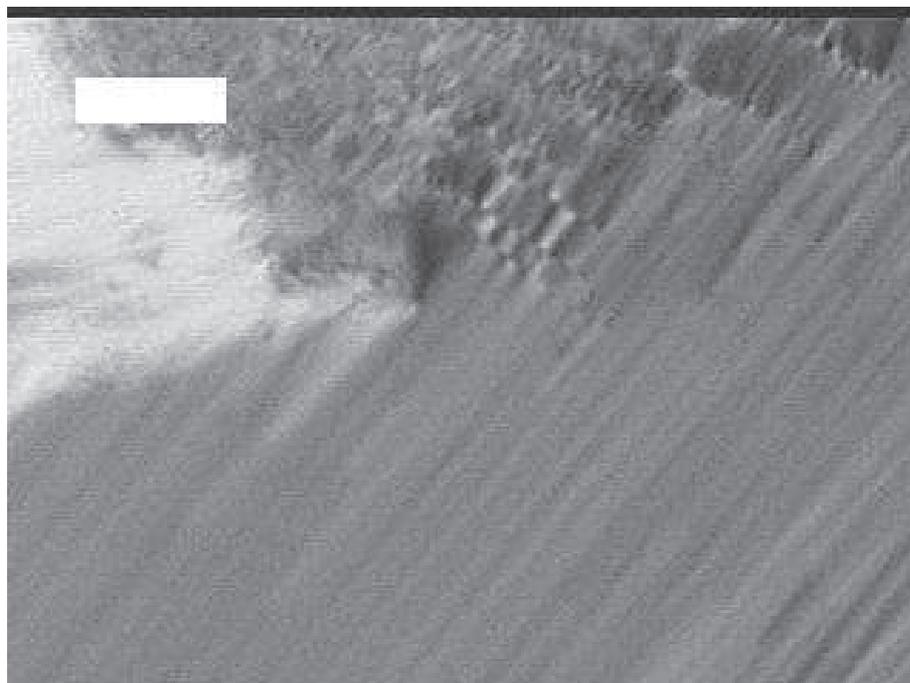


FIG. 7.3 – Domaine planaire ordonné de phase lamellaire (en bas). La barre représente 200  $\mu\text{m}$ .

## 7.2 Résultats

Comme pour la phase hexagonale, nous avons mesuré les coefficients de diffusion de la sonde hydrophobe (NBD dioctylamine) dans la direction des couches, donc normalement au directeur ( $D_{\perp}$ ; résultats sur la Fig. 7.4) et à travers les couches, donc parallèlement au directeur ( $D_{\parallel}$ ; résultats sur la Fig. 7.5) [30].  $D_{\perp}$  augmente avec la température de 40  $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  à 41  $^{\circ}\text{C}$  jusqu'à 107  $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  près de la température de transition (67.7  $^{\circ}\text{C}$ ). Il n'y a pas d'effet prétransitionnel.

L'évolution de  $D_{\parallel}$  est complètement différente : il reste de l'ordre de  $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  jusqu'à environ 55  $^{\circ}\text{C}$ , puis il commence à augmenter très vite et atteint 5  $10^{-12}\text{m}^2/\text{s}$  à la transition. La valeur loin de la transition pourrait être due soit à un mécanisme de "saut" des molécules de sonde à travers la barrière d'eau, soit à des défauts permanents (dislocations, par exemple) dont la densité ne dépend pas de la température, mais des conditions de préparation de l'échantillon.

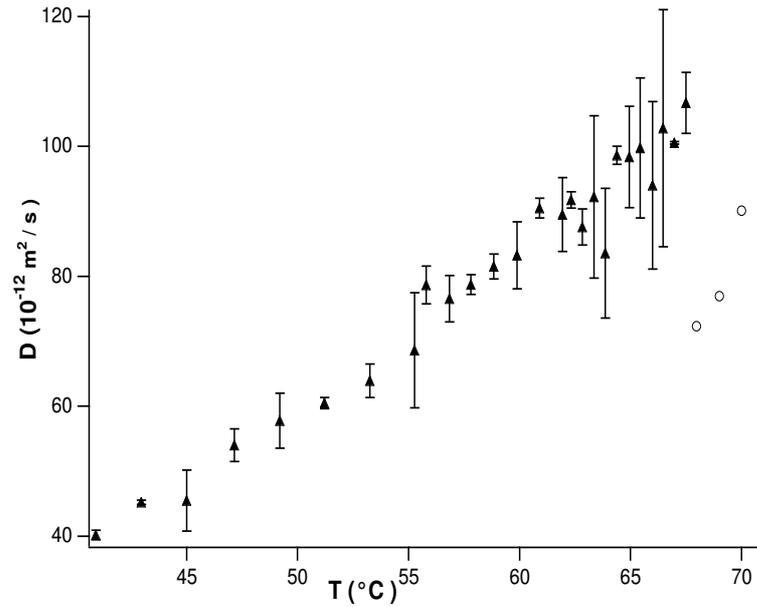


FIG. 7.4 – NBD dioctylamine :  $D_{\perp}$  dans la phase lamellaire (triangles) et  $D_{\parallel}$  dans la phase isotrope (cercles). Les barres d’erreur proviennent d’une moyenne sur trois mesures différentes.

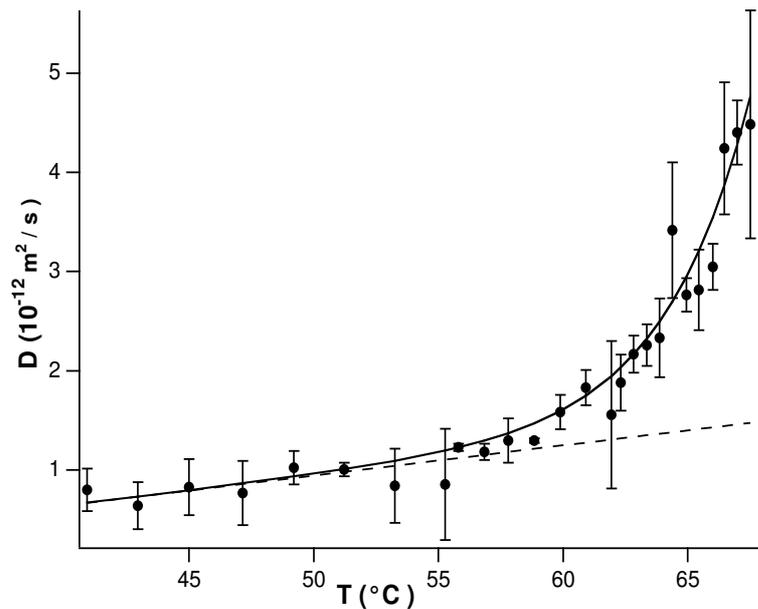


FIG. 7.5 –  $D_{\parallel}$  pour la NBD dioctylamine. L’axe sur la droite indique la température de transition. Les barres d’erreur proviennent d’une moyenne sur trois mesures différentes. La ligne en pointillé est l’extrapolation du comportement à basse température. La courbe continue est un ajustement exponentiel (voir le texte).

En revanche, la variation observée près de la transition (qu’on dénotera par  $D_{\text{def}} = D_{\parallel} - D_{\parallel}^{\text{extr}}$ , avec  $D_{\parallel}^{\text{extr}}$  le comportement basse température de  $D_{\parallel}$  extrapolé jusqu’à la température de transition), montre l’apparition de nouveaux défauts d’équilibre connectant les lamelles de surfactant. S’il s’agit de défauts ponctuels, ceux-ci sont soit du type ”pont”, soit du

type "passage". La différence entre les deux types est que les ponts connectent seulement le surfactant, tandis que les passages relient aussi le milieu aqueux. Il faut donc mesurer les coefficients de diffusion d'une sonde hydrophile pour les discerner.

On a utilisé comme sonde la fluorescéine. Les mesures sont réalisées dans la même plage de température. La fluorescéine est moins blanchie par le laser, ce qui fait que la tache est beaucoup plus faible que pour la dioctylamine. Malgré la limitation du temps de mesure à seulement 20 s (pour lequel les images sont suffisamment contrastées), les données sont relativement bruitées (figure 7.6 pour  $D_{\perp}$  et figure 7.7 pour  $D_{\parallel}$ ).

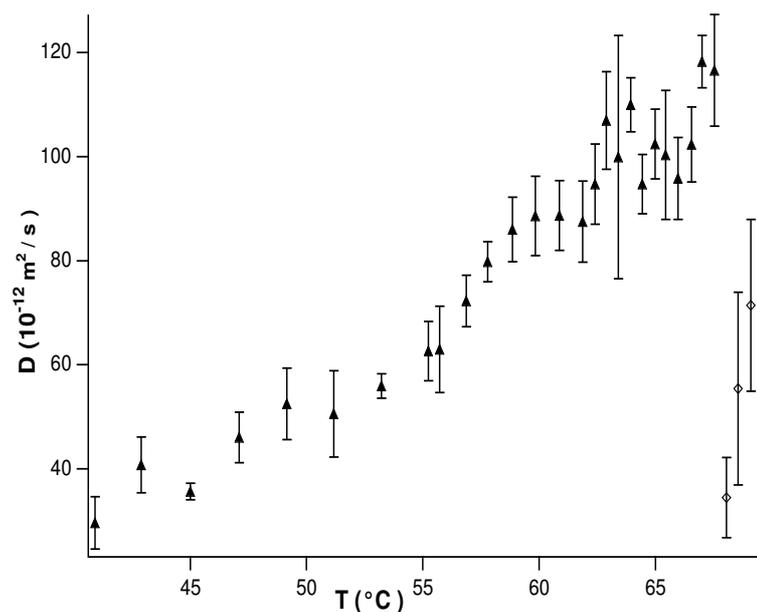


FIG. 7.6 – Fluorescéine.  $D_{\perp}$  dans la phase lamellaire (triangles) et  $D_I$  dans la phase isotrope (losanges). Les barres d'erreur proviennent d'une moyenne sur trois à cinq mesures différentes.

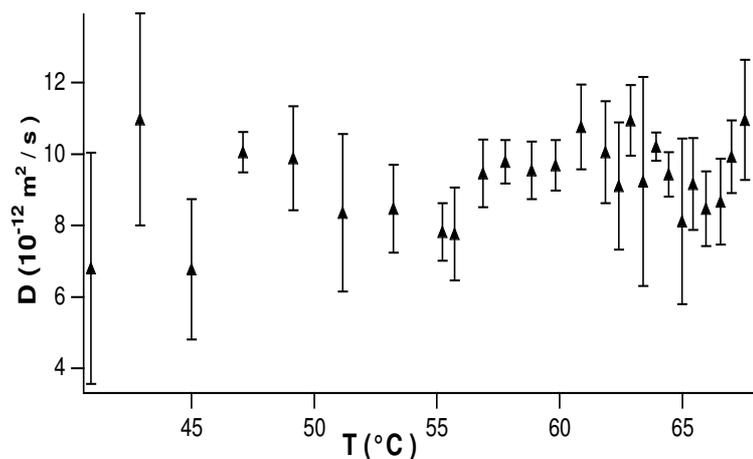


FIG. 7.7 –  $D_{\parallel}$  pour la fluorescéine. L'axe sur la droite indique la température de transition. Les barres d'erreur proviennent d'une moyenne sur trois à cinq mesures différentes.

La tendance générale est néanmoins claire :  $D_{\parallel}$  est quasiment constant et ne présente aucun effet prétransitionnel. Les défauts qui apparaissent en grand nombre à la transition n'augmentent donc pas la connectivité de l'eau, ce qui permet de dire qu'ils sont du type "ponts" (Fig. 7.1 – a). Un autre point important est que la valeur de  $D_{\parallel}$  mesurée pour la fluorescéine dans le milieu aqueux est environ dix fois plus grande (à basse température) que celle mesurée pour la dioctylamine dans le milieu hydrophobe, tandis que les valeurs de  $D_{\perp}$  sont presque égales. Cela est cohérent avec l'interprétation des mesures de RPE [87] qui suggèrent l'existence de pores dans les lamelles à basse température.

### 7.3 Interprétation

Pour l'instant, seule l'existence de défauts ponctuels a été envisagée. Avant de passer à leur analyse quantitative, il faut justifier cette hypothèse et estimer la probabilité d'apparition d'autres types de défauts.

Plus précisément, on pourrait penser aux dislocations coin qui sont des défauts typiques des phases lamellaires [48], et qu'on peut visualiser comme ayant la même section que les défauts ponctuels présentés sur la figure 7.1, mais avec une symétrie de translation le long d'un axe perpendiculaire à l'image. Ces défauts (de type bord de lamelle) sont peu probables, puisqu'ils doivent avoir une grande énergie de courbure (un des rayons de courbure est infini et le deuxième est de l'ordre de grandeur de la distance entre les lamelles), contrairement aux défauts ponctuels, dont les deux rayons de courbure ont des modules à peu près identiques mais des signes opposés, ce qui permet de minimiser leur énergie<sup>1</sup>. De plus, ce type de défauts n'a jamais été rencontré dans les simulations numériques [51, 42, 47].

Un autre type de défauts qui pourrait faciliter le passage des molécules à travers la structure sont les dislocations vis [65]. Des dislocations vis ont été observées dans le système  $C_{12}EO_6/H_2O$  [5] et elles prolifèrent près de la transition lamellaire-isotrope. Néanmoins, leur densité (mesurée en cryofracture [6, 7]) ne rend compte que d'une fraction de la valeur mesurée de  $D_{\text{def}}$  pour la sonde hydrophobe. Effectivement, un modèle simple pour la diffusion transverse induite par les dislocations vis [81] donne :

$$\frac{D_{\text{def}}}{D_{\perp}} \sim \left(\frac{r_c}{\xi}\right)^2 + 6\pi \left(\frac{b}{\xi}\right)^2 [0.07 + 0.009 \ln(\xi/r_c)] \quad (7.1)$$

avec  $b = 50 \text{ \AA}$ , le vecteur de Burgers des dislocations (égal à la périodicité du système  $\ell$ ) [5],  $r_c$  le rayon de cœur (dont la valeur est proche de  $b$ ) et  $\xi = 1500 \text{ \AA}$  la distance moyenne entre dislocations de signes opposés. Le premier terme du membre de droite de l'équation (7.1) correspond à la diffusion dans le cœur des dislocations, qu'on suppose rempli par le milieu non polaire (un cœur d'eau ne contribuerait pas à la diffusion des molécules

<sup>1</sup>Cet argument est valable seulement si la courbure spontanée de la monocouche de surfactant est faible, ce qui est assez bien confirmé par des mesures expérimentales [111].

hydrophobes). Le deuxième provient de la structure hélicoïdale des lamelles autour de la dislocation, qui permet aux molécules de passer d'une couche à l'autre sans franchir la barrière d'eau (Une simulation récente [107] donne une estimation encore plus faible pour cette deuxième contribution). La formule (7.1) donne alors :  $D_{\text{def}}/D_{\perp} \sim 3 \cdot 10^{-3}$ , d'un ordre de grandeur plus faible que la valeur mesurée :  $4 \cdot 10^{-2}$ . Les dislocations vis ne sont donc pas le seul type de défauts présent, conclusion confirmée par les mesures de RPE [87], qui indiquent qu'une fraction importante des molécules de surfactant participe aux défauts. De plus, les dislocations vis augmentent aussi la connectivité du milieu aqueux, ce qui devrait conduire à une augmentation de  $D_{\parallel}$  pour la sonde hydrophile, qui n'est pas observée.

On négligera donc par la suite la contribution des défauts autres que les "ponts". On peut alors estimer la densité  $n$  de ces derniers à partir du coefficient de diffusion induit  $D_{\text{def}}$  :

$$D_{\text{def}} \simeq D_{\perp} n \ell^2 \quad (7.2)$$

à un facteur numérique près, proche de l'unité. L'équation (7.2) signifie que, lorsqu'une molécule diffuse dans l'espace occupé par un défaut, elle passe vers la lamelle voisine. A partir de nos résultats on obtient alors (juste avant la transition)  $n \simeq 0.04 \ell^{-2} = 1600 \mu\text{m}^{-2}$ , donc 4 % des molécules se trouvent dans les défauts. Cette valeur est comparable avec l'augmentation du nombre de défauts mesurée par RPE [87] environ cinq degrés avant la transition. Elle pourrait aussi contribuer à expliquer la perte de biréfringence observée dans le même intervalle de température [7].

Pour évaluer l'énergie d'un défaut  $E_{\text{def}}$  on procède comme pour la phase hexagonale :  $n = n_0 \exp(-E_{\text{def}}/k_B T)$ . Avec :

$$E_{\text{def}} = \alpha(T_0 - T) + E_0 \quad (7.3)$$

l'accord avec les données expérimentales est très bon (figure 7.5) et donne une constante  $\alpha \simeq 100k_B$ . Les paramètres  $n_0$  et  $E_0$ , représentant respectivement la "densité maximale possible" de défauts et l'énergie d'un défaut à la température de référence  $T_0$  (qu'on va identifier à la température de transition) ne sont pas indépendants : à partir de l'équation (7.3), on obtient que la valeur de  $n$  à la transition donne seulement le produit  $n_0 \exp(-E_0/k_B T)$ . On peut cependant estimer que la taille d'un défaut est de l'ordre de  $\ell$  et, ainsi, que  $n_0 \simeq \ell^{-2}$ . Ceci donne une valeur  $E_0 = 3k_B T$ .

## 7.4 Conclusion

Les données expérimentales semblent prouver l'existence de pores à basse température, dont la densité décroît à haute température, en parallèle avec l'apparition de "ponts" entre les lamelles (sur les quelques degrés qui précèdent la transition). Cette évolution est cohérente avec la tendance, bien établie pour les surfactants non ioniques [55, 91], à la réduction de la courbure spontanée de la monocouche de surfactant avec la température.

Ces résultats ont comme première conséquence de renforcer les conclusions des chapitres précédents (5 et 6) pour ce qui est de la forte connectivité de la phase isotrope. Le comportement général mis en évidence, ainsi que les valeurs des paramètres physiques ( $\alpha$ ,  $E_0$ ) pourraient en outre servir à tester des calculs théoriques ou des simulations numériques de la structure microscopique des défauts.

## Troisième partie

# Propriétés dynamiques de la phase isotrope



# Chapitre 8

## Systeme connecté

### Sommaire

---

<b>8.1</b>	<b>Problématique</b>	<b>75</b>
<b>8.2</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>76</b>
<b>8.3</b>	<b>Diffusion de la lumière</b>	<b>80</b>
<b>8.4</b>	<b>Possible développement du modèle. Rôle de l'élasticité</b>	<b>82</b>
8.4.1	Variation en température	82
8.4.2	L'écart à la loi diffusive	82
<b>8.5</b>	<b>Conclusion</b>	<b>84</b>

---

### 8.1 Problématique

Dans les dernières années, des expériences ont permis de mettre en évidence dans des mélanges lyotropes l'existence de phases isotropes composées de micelles connectées [34, 62, 58]. Plusieurs auteurs ont souligné la position intermédiaire que ces phases occupent entre les micelles géantes enchevêtrées et les phases éponge [89, 37]. Plus précisément, l'expérience montre que, dans certains systèmes ioniques, la viscosité et le temps de relaxation diminuent fortement lorsqu'on rajoute des contre-ions à la solution [89, 9, 64], variation qui a été attribuée à l'apparition de connexions dans le réseau micellaire. Du point de vue théorique, des modèles ont été développés pour le comportement de ces phases sous écoulement [37, 69] et les données de rhéologie ont été interprétées conformément à ces théories pour caractériser la formation des connexions, de manière qualitative [76, 46, 2, 3] ou quantitative [54]. Néanmoins, tous ces travaux ne tiennent compte que des modes de relaxation spécifiques aux systèmes de polymères<sup>1</sup>. Cette approche est certainement adaptée pour des systèmes dilués et comprenant une densité réduite de connexions, mais elle doit sortir de son domaine

---

<sup>1</sup>En incluant la spécificité des micelles géantes par la prise en compte du fait que leur distribution de longueur est à l'équilibre thermodynamique [26].

de validité dès que le système devient très connecté (les notions d'enchevêtrement et de reptation n'étant plus pertinentes); en outre, elle ne contient pas les ingrédients essentiels qui permettent de prendre en compte l'ordre local induit par l'interaction (stérique ou d'une autre nature) entre les micelles.

D'où la question suivante : quel est le comportement du système lorsqu'il se connecte et quels concepts doit-on employer pour le caractériser ?

Pour y répondre, le système expérimental doit satisfaire aux exigences suivantes :

- avoir un ordre local assez marqué
- présenter une importante densité de connexions

À la fois l'ordre et la densité de connexions doivent être bien caractérisés par d'autres techniques expérimentales si l'on veut pouvoir valider quantitativement la théorie proposée.

Comme on le verra, la phase isotrope du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  est spécialement bien adaptée pour étudier ce type de problème ; sa dynamique a déjà été étudiée par des mesures de viscosité [112, 35], de vitesse du son et d'absorption ultrasonore [35], ainsi que par des mesures de temps de relaxation en RMN [21]. Toutes ces expériences indiquent la présence dans la phase isotrope de micelles géantes (au moins pour des concentrations supérieures à 10 % de surfactant en masse [35]).

Nous avons montré (voir [31] et le chapitre 5 de ce travail) que, pour une concentration massique en surfactant de 50 % (au-dessus de la phase hexagonale) la phase isotrope est formée de micelles cylindriques qui conservent localement l'ordre hexagonal sur une distance  $d$  variant de 40 à 25 nm entre 40 et 60 °C. Entre les cylindres se forment de nombreuses connexions, rapidement fluctuantes, dont la densité peut être estimée à  $n \sim 10^6 \mu\text{m}^{-3}$ .

## 8.2 Rhéologie

Les mesures de rhéologie ont été effectuées pour dix points en température, de 38.85 °C (température de fusion de la phase hexagonale) jusqu'à 48 °C, température au-dessus de laquelle la composante élastique n'est plus discernable (voir le chapitre 3 pour les détails expérimentaux). Les résultats sont représentés sur la figure 8.1. Pour ne pas trop charger la figure, nous avons uniquement porté les courbes correspondant à 40, 42, 44, 46 et 48 °C. Les valeurs inférieures à environ 1 Pa (ligne horizontale) ne sont pas significatives, le rapport signal sur bruit étant trop faible. À basse fréquence, la réponse est purement visqueuse ; ce n'est qu'au-dessus de  $\omega = 10^3$  rad/s que l'on observe une augmentation notable du module élastique de charge  $G'$ .

Sur la figure 8.2, nous montrons l'ajustement du module de cisaillement complexe avec des lois de puissance. Comme discuté dans la section 3.1, nous obtenons ainsi (par ajustement avec la relation (3.10)) la viscosité à fréquence nulle  $\eta_0$  et le temps de relaxation  $\tau$  (représentés en fonction de la température sur la figure 8.3). Si l'on considère que  $\tau$  est le seul temps caractéristique, le système sera décrit par un modèle de Maxwell (tracé en

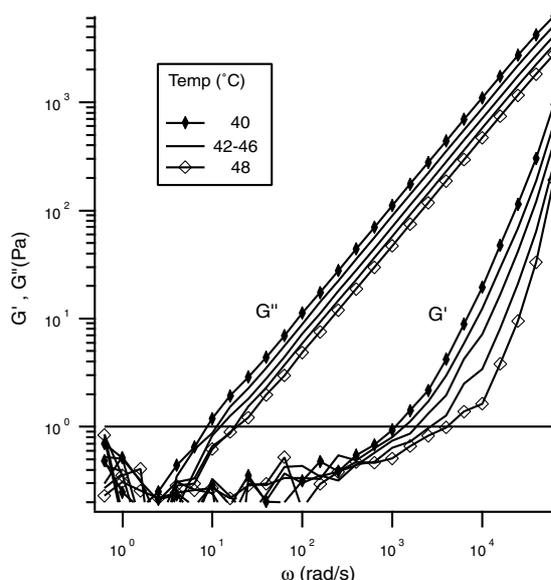


FIG. 8.1 – Les modules de charge ( $G'$ ) et de perte ( $G''$ ) en fonction de  $\omega$  pour différentes températures. Seules les valeurs supérieures à 1 Pa (ligne horizontale) sont pertinentes.

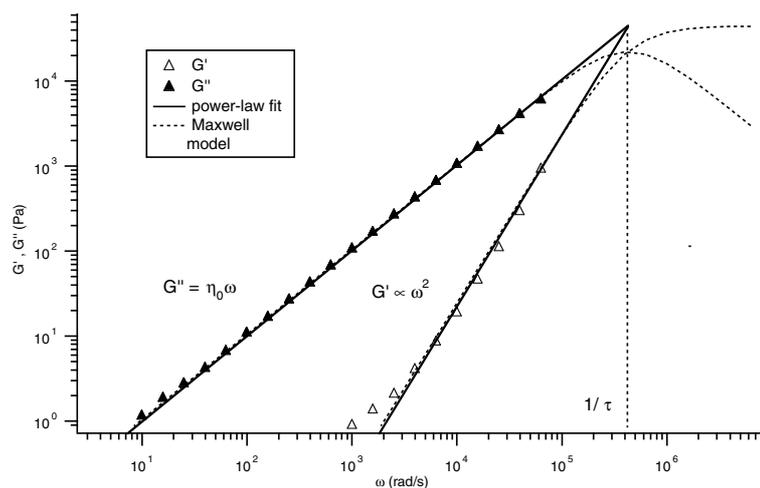


FIG. 8.2 – Ajustement typique des données (ici, pour  $T = 40^\circ\text{C}$ ) : trait épais, ajustement en loi de puissance ( $G' \propto \omega^2$  et  $G'' = \eta_0\omega$ ). Les courbes se croisent pour une fréquence  $\omega = 1/\tau$ , où  $\tau$  est le temps terminal de relaxation. En pointillé, ajustement avec un modèle de Maxwell – équation (3.10) de paramètres  $\eta_0$  et  $\tau$ .

pointillé sur la figure 8.2).

La variation en température des paramètres  $\eta_0$  et  $\tau$  est très bien décrite par des lois d'Arrhenius. Pour la viscosité :

$$\eta_0(T) = \eta_0(T^*) \exp \left[ \frac{E_\eta}{k_B} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right], \quad (8.1)$$

avec une énergie d'activation  $E_\eta = 35 \pm 1 k_B T$  (trait plein sur la figure 8.3). Pour comparaison, des mesures en cisaillement continu dans un rhéomètre de type Couette (Haake, modèle

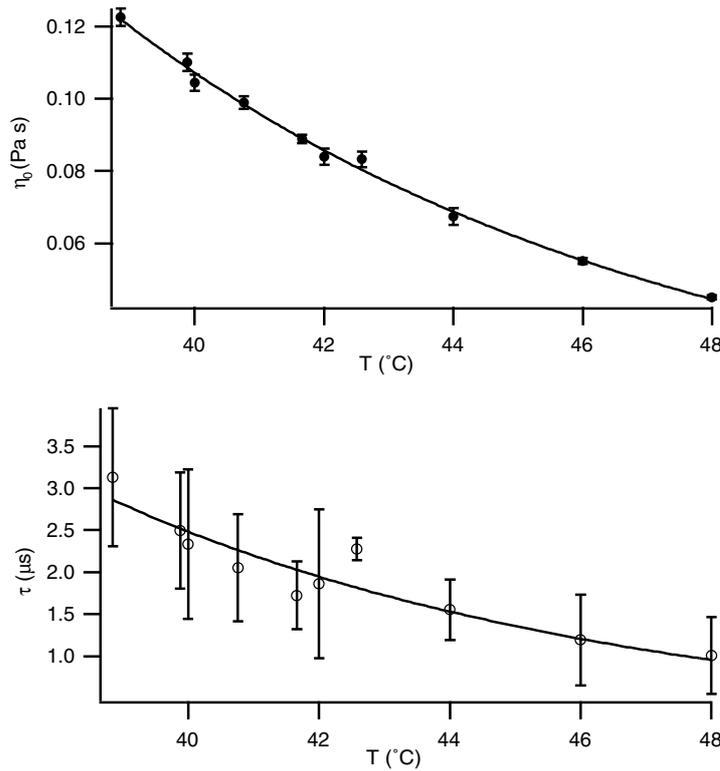


FIG. 8.3 – Viscosité "statique"  $\eta_0$  et temps de relaxation  $\tau$  en fonction de la température. Le trait plein est l'ajustement avec une loi d'Arrhenius.

RS100), donnent une énergie d'activation  $E_\eta = 31 k_B T$  [100]. Pour le temps de relaxation, on trouve une énergie d'activation  $E_\tau = 38 \pm 6 k_B T$  en prenant le même type de loi que dans (8.1) (courbe en trait plein sur la figure 8.3). On peut donc considérer que  $E_\eta = E_\tau$ , dans les limites de la précision expérimentale. Le module élastique à haute fréquence  $G_\infty$  est donc quasiment constant en température :

$$G_\infty = \eta_0 / \tau = 44 \pm 6 \cdot 10^3 \text{ Pa}. \quad (8.2)$$

Essayons d'interpréter ces mesures. Dans les systèmes micellaires non connectés [37, 26, 25], le plus important mécanisme de relaxation est la reptation : après une déformation, le mouvement brownien fait que la micelle se dégage de son environnement initial et adopte une conformation d'équilibre non contrainte. Le temps typique de reptation est donné par :  $\tau_{\text{rep}} \simeq L_m^2 / D_c$ , avec  $L_m$  la longueur moyenne d'une micelle et  $D_c$  son coefficient de diffusion curviligne. Néanmoins, si les micelles peuvent se casser (avec un temps de vie  $\tau_{\text{br}}$ ) ceci accélère le retour à l'équilibre, puisque les deux bouts sont libres de se recombinaer dans un environnement différent. Pour  $\tau_{\text{br}} \ll \tau_{\text{rep}}$ , le temps terminal de relaxation est donné par :  $\tau = \sqrt{\tau_{\text{br}} \tau_{\text{rep}}}$  [26]. Par exemple, dans le système CTAB/H<sub>2</sub>O/KBr, la longueur typique d'une micelle est  $L_m \simeq 1 \mu\text{m}$ , et  $\tau$  varie entre 0.1 et 1 s en fonction de la concentration de surfactant [23].

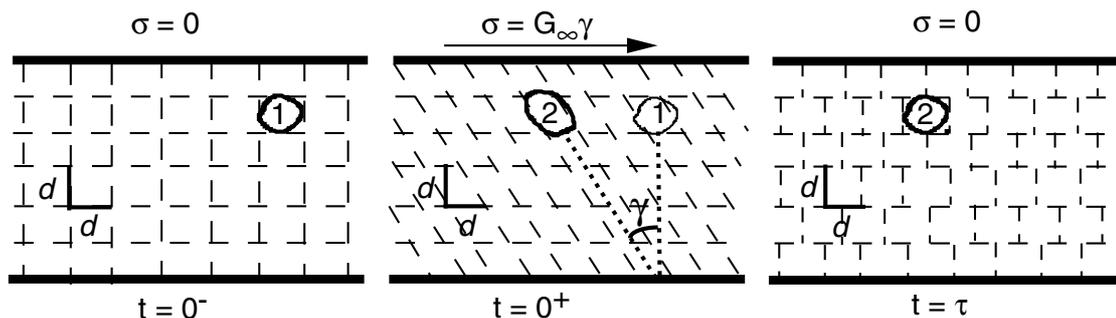


FIG. 8.4 – Représentation schématique du cisaillement dans un matériau composé d’unités élastiques d’une taille typique  $d$ . Une telle unité (trait épais) a été déplacée entre les points 1 et 2. La contrainte élastique instantanée est  $\sigma = G_\infty \gamma$ ; elle relaxe avec un temps typique  $\tau$  donné par l’équation (8.3).

Considérons maintenant l’effet des connexions en suivant le raisonnement de Drye et Cates [37], et introduisons une distance typique  $L_c$  entre connexions le long de la micelle. La reptation se fait alors sur des distances de l’ordre de  $L_c$ , au lieu de  $L_m$  [25]. Ceci explique le fait (contre-intuitif à première vue) que la présence de connexions réduit le temps de relaxation et la viscosité. Pour une assez haute densité de connexions ( $L_c$  assez petit), le système est saturé et le concept d’enchevêtrement n’est plus pertinent ; ni le mécanisme de reptation, d’ailleurs. Le système expérimental que nous étudions est clairement dans le cas saturé, la distance typique entre connexions le long d’une micelle étant seulement quatre fois la distance moyenne entre micelles [31].

Quelle est alors l’origine de la viscoélasticité? Pour commencer la discussion, faisons la remarque très générale que, dans un système dynamiquement corrélé sur une taille  $L$ , on ne peut observer des effets élastiques qu’en le sondant sur une échelle de l’ordre de, ou inférieure à, la distance de corrélation<sup>2</sup>. Le temps  $\tau$  au bout duquel la contrainte relaxe peut alors être simplement estimé comme le temps de diffusion sur la distance  $L$  :

$$\tau \sim L^2 / (2\delta D), \quad (8.3)$$

où  $\delta$  est la dimensionnalité de l’espace et  $D$  le coefficient de diffusion associé au processus de relaxation considéré (un exemple classique est le fluage de Nabarro–Herring dans les solides [92]).

Le système qu’on étudie est très concentré et présente, contrairement aux solutions semi-diluées de micelles géantes utilisées en général, un ordre local hexagonal sur une distance  $d$  qu’on a mesurée par des rayons X (section 5.6). Comment se comporte alors le système sous contrainte, et quelle est la signification de la relation (8.3)? Une représentation schématique est donnée sur la figure 8.4 :

<sup>2</sup>En cisaillement, il y a un comportement élastique seulement si l’ordre local est à deux ou trois dimensions. Pour un ordre uni-dimensionnel (smectique), le module de cisaillement associé est nul!

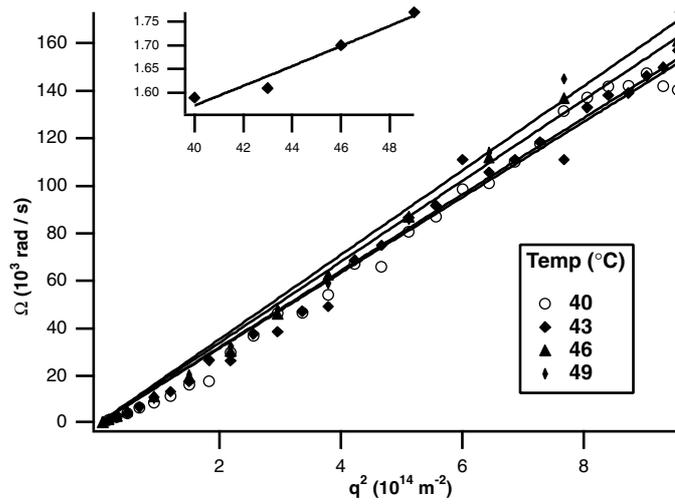


FIG. 8.5 – Taux de relaxation  $\Omega$  en fonction de  $q^2$  pour différentes températures. Les droites sont des ajustements linéaires passant par l'origine (loi de diffusion). En encadré, le coefficient de diffusion  $D$  (en unités de  $10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ) en fonction de la température. En trait plein, l'ajustement avec une loi d'Arrhenius.

Considérons un matériau possédant un ordre à courte portée confiné entre deux plaques. Pour simplifier, on peut considérer que le système est composé "d'unités élastiques" d'une taille typique  $d$  glissant visqueusement les unes sur les autres. Appliquons brusquement un cisaillement  $\gamma$  en déplaçant la plaque supérieure vers la gauche ; une telle unité (représentée en trait épais) est advectée du point 1 au point 2. Juste après la déformation, au moment  $t = 0^+$ , la contrainte exercée par la matériau sur la plaque du haut vaut  $\sigma = G_\infty \gamma$ . Puisqu'il n'y a pas de force de rappel à longue distance, les particules vont rester dans leur nouvelle position. En revanche, leur configuration interne va s'équilibrer (sur une distance  $d$ ), pour relaxer la contrainte élastique ; donc,  $\sigma \simeq 0$  après un temps  $\tau$  donné par l'équation (8.3).

Reste à estimer le coefficient de diffusion ; puisque le réarrangement de la structure locale d'un "bloc" implique le déplacement relatif de l'eau et du surfactant, le choix le plus évident est bien-entendu de prendre le coefficient de diffusion collective, qui décrit la relaxation des fluctuations de concentration et qu'on a déterminé par des expériences de diffusion de la lumière.

### 8.3 Diffusion de la lumière

Le détail de la technique est présenté dans le chapitre 4. Le signal  $C(q, t)$  est monoexponentiel pour toutes les valeurs accessibles de  $q$ . Le taux de relaxation  $\Omega(q)$  est représenté en fonction de  $q^2$  dans la figure 8.5, pour des températures comprises entre 40 et 49°C, correspondant au domaine dans lequel on a étudié le comportement viscoélastique.

Le comportement de  $\Omega$  en fonction de  $q$  peut être ajusté en première approximation

avec une loi diffusive (droites passant par l'origine sur la figure 8.5). Les écarts à cette loi seront discutés dans la section 8.4. Le coefficient de diffusion collective  $D$  est représenté en fonction de la température dans l'encadré de la figure 8.5. L'ajustement avec une loi d'Arrhenius donne une énergie d'activation  $E_D \simeq 4 k_B T$ . La valeur moyenne de  $D$  :

$$D = 1.65 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s} \quad (8.4)$$

est en bon accord avec celle obtenue par Laurent Sallen en croissance directionnelle [101] :  $D = 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  à la température de transition ( $38.85^\circ\text{C}$ ).

Estimons maintenant le temps de relaxation en utilisant cette valeur de  $D$  (éq. 8.4) et la distance de corrélation obtenue en rayons X (section 5.6) :  $25 \text{ nm} < d < 40 \text{ nm}$ ; la relation (8.3) donne :

$$\tau \simeq d^2/(6D) \sim 10^{-6} \text{ s}, \quad (8.5)$$

en bon accord avec les résultats expérimentaux (figure 8.3).

Le mécanisme proposé rend donc bien compte du temps de relaxation. On peut aussi estimer la valeur du module élastique à haute fréquence  $G_\infty$  à partir de l'observation que, à courte portée (en dessous de  $d$ ), la structure de la phase isotrope est semblable à celle de la phase hexagonale. Par conséquent, elle devrait aussi présenter un module de cisaillement similaire<sup>3</sup>. On peut estimer le module de cisaillement de la phase hexagonale à

$$G_{\text{hex}} = k_B T/a^3 \simeq 2 \cdot 10^4 \text{ Pa} \quad (8.6)$$

(avec  $a = 6 \text{ nm}$  le paramètre de maille), en bon accord avec nos résultats (éq. 8.2). Cette valeur peut aussi être comparée à des mesures préliminaires du module de cisaillement du même produit effectuées par Pawel Pieranski [88] sur des polycristaux de phase hexagonale à la température ambiante :

$$G_{\text{hex}} \simeq 2 \cdot 10^5 \text{ Pa} \quad (8.7)$$

Ce module est du même ordre de grandeur que notre valeur de  $G_\infty$  (8.2). L'estimation (8.6) prédit aussi une très faible variation de  $G_\infty$  avec la température, ce qui est bien cohérent avec les données expérimentales (8.2).

REMARQUE : Pour déterminer  $G_\infty$  à partir des données de rhéologie nous avons supposé que le spectre de relaxation était décrit par un modèle de Maxwell à un seul temps de relaxation. Évidemment, rien ne nous assure qu'il n'y a pas un autre mécanisme de relaxation à plus haute fréquence puisque, dans la gamme de fréquence accessible, on n'a accès qu'au comportement "asymptotique" basse fréquence de  $G(\omega)$  (dans le sens défini en section 3.1). Néanmoins, on peut faire un raisonnement inverse : notre modèle prédit un temps de relaxation  $\tau$  et un module à haute fréquence  $G_\infty$ , donc une certaine viscosité à basse fréquence

---

<sup>3</sup>À une constante géométrique près, provenant du fait que la phase isotrope réalise une moyenne sur toutes les orientations possibles de la phase hexagonale, dont le module de cisaillement est  $G_{\text{hex}}$  dans le plan du réseau et 0 dans un plan contenant le directeur.

$\eta_0$ , qui est raisonnablement proche de la valeur mesurée. On peut en déduire que, s'il y a un autre mécanisme de relaxation à plus haute fréquence (de viscosité à basse fréquence  $\eta_1$ , disons), son importance (quantifiée par le rapport  $\eta_1/\eta_0$ ) sera faible.

## 8.4 Possible développement du modèle. Rôle de l'élasticité

Par souci de clarté, nous n'avons pas abordé dans la discussion précédente deux aspects dont notre modèle très simplifié ne peut pas rendre compte :

### 8.4.1 Variation en température

Si le modèle relie de manière satisfaisante les valeurs moyennes des paramètres physiques figurant dans l'équation (8.5), leur variation en température n'est pas bien décrite. Effectivement, si l'on adopte le formalisme des lois d'Arrhenius, avec les valeurs des énergies d'activation  $E_d$  et  $E_D$  déterminées préalablement on s'attendrait à avoir pour  $E_\tau$  :

$$E_\tau = 2E_d + E_D = 18 \pm 2 k_B T \quad (8.8)$$

Pourtant, la valeur mesurée  $E_\tau = 38 \pm 6 k_B T$  est le double de cette estimation théorique.

Une raison possible est reliée à une éventuelle anisotropie de la corrélation dans la phase isotrope. La valeur de  $d$  donnée par les mesures de rayons X est une moyenne entre une longueur de corrélation transverse  $d = d_\perp$  (la valeur pertinente pour la relaxation) et une longueur de corrélation longitudinale  $d_\parallel$  (qui n'a pas nécessairement la même variation en température). Cette explication n'est pourtant pas très convaincante, pour au moins deux raisons :

- L'écart entre la valeur mesurée de  $E_\tau$  et celle théorique est très important ; il faudrait que les deux longueurs de corrélation  $d_\perp$  et  $d_\parallel$  varient en température d'une manière *très* différente, ce qui est peu probable.
- Une différence notable entre  $d_\perp$  et  $d_\parallel$  se traduirait aussi par une anisotropie assez marquée du pic de corrélation de la phase isotrope, anisotropie qui n'est pas observée expérimentalement<sup>4</sup>.

### 8.4.2 L'écart à la loi diffusive

En analysant les données de diffusion de lumière nous avons adopté le modèle le plus simple, à savoir celui d'une loi diffusive. Il existe néanmoins un écart systématique à cette loi, déjà visible sur la figure 8.5, notamment aux plus petites valeurs de  $q$ , bien qu'elles soient difficiles à voir en représentation linéaire. Dans la figure 8.6, nous avons représenté

---

<sup>4</sup>Je remercie Patrick Davidson pour ses explications éclairantes.

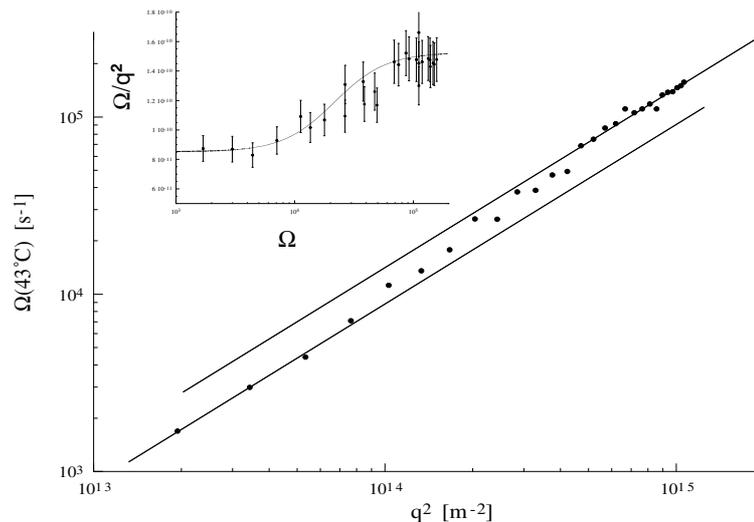


FIG. 8.6 –  $\Omega(q^2)$  pour  $T = 43^\circ\text{C}$  (en échelle logarithmique). Les droites représentent des lois de diffusion avec deux coefficients différents. Encadré :  $D(\Omega) = \Omega/q^2$  en fonction de  $\Omega$ . La courbe en trait plein représente le meilleur ajustement avec la relation (8.9).

en coordonnées logarithmiques les mêmes données pour  $T = 43^\circ\text{C}$ . Il pourrait s'agir d'un artefact expérimental : à petits angles les fréquences de relaxation sont plus difficiles à mesurer, surtout à cause de la présence de poussières, qui sont très lentes et donc faussent le comportement de la fonction de corrélation aux temps longs. Ainsi, nous avons constaté que la fréquence de relaxation trouvée par ajustement exponentiel décroît systématiquement en présence de poussières<sup>5</sup>. D'autre part, l'erreur relative dans la mesure des fréquences de relaxation ne varie pas avec l'angle ; on peut donc espérer que l'influence des poussières n'est pas très importante. S'il s'agit d'un effet authentique, d'où pourrait-il provenir ?

On observe que, pour les petits et les grands vecteurs d'onde, respectivement, on peut définir *deux* comportements diffusifs, avec des coefficients différents. Autrement dit, si l'on définit formellement un coefficient de diffusion dépendant de la fréquence  $D(\Omega) = \frac{\Omega}{q^2}$ , celui-ci prend deux valeurs différentes à basses et à hautes fréquences, avec un "crossover" aux fréquences intermédiaires (figure 8.6, encadré). Ce comportement pourrait provenir d'un couplage entre le champ de concentration et les degrés de liberté élastiques, comme proposé par Adam et Delsanti pour une solution de polymère en solvant  $\Theta$  [1] :  $\Omega(q)/q^2 \sim [K + E(\Omega)]$ , où  $K$  et  $E$  sont, respectivement, les modules osmotique et élastique. En prenant un modèle de Maxwell pour  $E(\Omega)$ , on trouve :

$$D(\Omega) = D_0 \left[ 1 + \beta \frac{(\Omega\tau)^2}{1 + (\Omega\tau)^2} \right], \quad (8.9)$$

ce qui permet de bien ajuster nos résultats (trait plein dans l'encadré de la figure 8.6) en

<sup>5</sup>L'effet est plus important à petits angles parce qu'ici les poussières diffusent le plus et parce que, les fréquences de relaxation étant basses, il est plus difficile de trouver une bonne ligne de base pour l'ajustement exponentiel.

prenant  $D_0 = 8.5 \cdot 10^{-11} \text{m}^2/\text{s}$ ,  $\beta \equiv E(\infty)/K = 0.78$  et pour temps de relaxation  $\tau = 46 \mu\text{s}$ . Une approche similaire a été adoptée par Buhler *et al.* [20] pour l'étude d'une solution de micelles géantes d'un surfactant ionique ( $\text{CPClO}_3$ ). Néanmoins, la gamme de vecteurs d'onde accessible en DLS ne donne pas accès aux hautes fréquences. Cet inconvénient pourrait être éliminé en réalisant des mesures de diffusion de neutrons, qui permettent d'atteindre des valeurs de vecteur d'onde beaucoup plus élevées. De telles expériences sont en projet (en collaboration avec Éric Freyssingeas et Bela Farago) et font l'objet d'une proposition à l'ILL-Grenoble.

Cette variation du coefficient de diffusion avec la fréquence pourrait aussi expliquer l'écart discuté dans la section précédente entre la valeur de  $E_\tau$  mesurée et celle estimée à partir de l'équation (8.8) : en effet, la valeur pertinente de  $D$  est celle obtenue à haute fréquence,  $D_0(1 + \beta)$ , puisqu'on s'intéresse aux temps de diffusion sur la distance de corrélation. En revanche, le simple ajustement avec une loi diffusives ne donne qu'une moyenne de  $D(\Omega)$ . D'autre part, le coefficient de diffusion augmentant avec la température, il est raisonnable de penser que le "crossover" (donné par le temps de relaxation de  $E(\Omega)$ ) se déplace vers les hautes fréquences quand on chauffe, de sorte qu'on sous-estime  $D$  d'autant plus que la température est élevée. Il en résulte une sous-estimation de  $E_D$  qui va dans le bon sens.

## 8.5 Conclusion

En conclusion, le comportement viscoélastique du  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  à 50% peut être très bien expliqué en partant de sa structure localement hexagonale, mise en évidence par des mesures de rayons X. Ceci montre que, pour un système micellaire dans lequel les modes de relaxation de type "polymère" ont été éliminés par les connexions, l'ordre local peut jouer un rôle central dans la dynamique.

Bien sûr, ceci n'est qu'un début. Pour que la théorie soit convaincante il faut étudier un système où la connectivité change continûment avec la température et évaluer l'importance relative des deux mécanismes mentionnés. Une telle étude est décrite dans le chapitre 9, qui présente le comportement rhéologique du même mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$  à de plus faibles concentrations.

Finalement, cette approche est probablement adaptée à la description de la rhéologie des phases éponge qui, elles aussi, présentent une taille typique donnée par la distance de corrélation  $\xi$ . Ces phases sont également très fluides et ont un comportement purement Newtonien à bas taux de cisaillement (jusqu'à environ  $10^2 \text{s}^{-1}$ ) [85, 119]. Dans le cadre du même modèle (équation 8.3), on peut prédire un temps de relaxation de l'ordre de  $\tau \sim \xi^2/(6D)$ . Par exemple, dans le mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_5/\text{hexanol}/\text{eau}$  à 5.3 % en fraction volumique de membrane, où  $\xi \simeq 0.1 \mu\text{m}$  et  $D \simeq 2 \cdot 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$  [39], on s'attend à une valeur  $\tau \sim 10^{-3} \text{s}$ , ce qui est bien dans la gamme de fréquence accessible aux piézo-rhéomètres.

# Chapitre 9

## Faibles concentrations

### Sommaire

---

<b>9.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>85</b>
<b>9.2</b>	<b>Rhéologie</b>	<b>87</b>
<b>9.3</b>	<b>Diffusion dynamique</b>	<b>92</b>
<b>9.4</b>	<b>Diffusion statique</b>	<b>92</b>
<b>9.5</b>	<b>C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub></b>	<b>95</b>

---

### 9.1 Introduction

Dans le chapitre 8, nous avons interprété les propriétés rhéologiques de la phase isotrope du mélange C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O à  $c = 50\%$  (au-dessus de la phase hexagonale) comme étant dues à la forte densité de connexions (qui élimine les modes lents de relaxation de type polymérique) à laquelle vient se rajouter un ordre à courte portée (qui rend compte de la relaxation à haute fréquence); néanmoins, la structure de la phase reste quasiment inchangée dans toute la gamme de température accessible (notamment, le système est toujours fortement connecté). Il nous a donc paru très intéressant d'étudier le même système à plus faible concentration, où l'on peut espérer suivre une évolution structurale plus riche avec la température et déterminer les mécanismes de relaxation dominants pour chaque type de configuration.

La phase isotrope du système binaire C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O, ainsi que celles formées par des surfactants similaires, sont étudiées depuis plus de vingt ans; au début, les recherches se sont concentrées sur leur structure à faible concentration, notamment sur l'évolution en température de la taille et de la forme des micelles. Deux points de vue se sont affrontés sur ce problème : l'un considérant que les micelles restent sphériques et de petite taille jusqu'au point de démixion [33, 118, 123] et expliquant l'augmentation de la compressibilité isotherme à haute température par l'apparition de fluctuations critiques précédant la démixion [33, 118], et l'autre affirmant que les micelles augmentent en taille avec la température [16, 96, 60].

D'autres groupes ont adopté une position intermédiaire, selon laquelle les micelles resteraient relativement petites et formeraient des agrégats stables (voir [116] pour le  $C_{12}EO_6$  et [98] pour le  $C_{14}EO_8$ ), ou transitoires [122]. Au début des années 90 la polémique a été tranchée en faveur de la deuxième position : avec la température, les micelles augmentent en taille et adoptent une forme allongée (voir [70] pour une revue succincte et très claire, ainsi que ses références). Un point très important, sur lequel nous reviendrons par la suite (dans la section 9.5), est que la croissance micellaire (sous forme de cylindre allongé) varie fortement en fonction de la molécule de surfactant ; par exemple, il est bien établi que les micelles de  $C_{12}EO_5$  et  $C_{12}EO_6$  présentent une forte augmentation en taille, tandis que pour le  $C_{12}EO_8$  la croissance est beaucoup plus modeste.

Tant qu'elles sont assez courtes, ces micelles allongées peuvent être considérées comme des bâtonnets rigides, mais au-delà d'une certaine longueur (nommée *longueur de persistance*  $\ell_p$ ), elles deviennent flexibles (les estimations de la longueur de persistance pour le  $C_{12}EO_6$  varient de 7 nm [96] à 25 nm [24]). Si la longueur des micelles est beaucoup plus grande que  $\ell_p$  ("micelles géantes"), elles ont des configurations très complexes, ressemblant à des polymères en solution, avec la différence essentielle que la longueur de la micelle n'est pas fixée chimiquement, mais fluctue autour d'une longueur d'équilibre dépendant des paramètres thermodynamiques, ce qui justifie le nom de "polymères vivants". Pour une concentration suffisante (la *concentration de recouvrement*  $c_c$ ), les micelles commencent à se toucher et à s'enchevêtrer. Une estimation quantitative de la courbe  $c_c(T)$  pour le  $C_{12}EO_6/H_2O$  a été donnée dans la référence [24].

La dynamique des polymères enchevêtrés est bien connue, autant du point de vue de la rhéologie [38, 67] que pour ce qui est de la diffusion de la lumière (voir, par exemple, [1] pour des données expérimentales et [108, 77, 120] pour des modèles théoriques). Ces concepts ont récemment été appliqués aux systèmes de micelles géantes [26, 44, 45, 80] en tenant compte de la nature dynamique de la longueur micellaire (voir [25] pour une revue). Plusieurs articles sur la dynamique des micelles géantes ont été rassemblés dans [49].

Une autre propriété intéressante des micelles géantes concerne leur capacité à s'interconnecter dans certaines conditions. Un tel comportement, mis en évidence d'abord dans des systèmes ternaires [89, 79], a été par la suite observé dans une très large gamme de solutions binaires de surfactants nonioniques à une chaîne [4, 61, 62, 58, 71, 13] ou zwitterioniques à deux chaînes (lécithine) [109, 8], ainsi que dans des systèmes pseudo-binaires (surfactant + eau salée) [74, 9, 63, 76, 46, 2, 3, 93].

Puisque les connexions ne se distinguent des enchevêtrements (du point de vue structural) qu'à très petite échelle, il est difficile de les mettre clairement en évidence. Par exemple, le minimum du coefficient d'autodiffusion du surfactant en fonction de la concentration a souvent été expliqué par l'apparition de connexions. Néanmoins, on a montré [103] que ce comportement pourrait aussi provenir de la compétition entre deux mécanismes différents : la diffusion de la micelle elle-même et la diffusion de la molécule sur la micelle. En plus, la

structure microscopique des connexions n'est pas encore complètement élucidée (voir [72] et ses références).

Il est donc important de s'assurer que le système est effectivement connecté avant d'essayer de caractériser sa dynamique. La meilleure preuve serait bien sûr de visualiser les connexions, par Cryo-TEM (microscopie électronique en transmission d'échantillons congelés sur une grille de microscope) [34, 13], mais cette expérience n'est pas facile et souvent sujette aux artefacts. Une autre preuve –indirecte– consiste à partir d'un état de référence fortement connecté et de structure bien connue (une phase cubique bicontinue, par exemple) et de montrer que la structure du système ne varie pas localement lors de la transition vers la phase isotrope [74, 62, 31].

L'intérêt principal de l'étude des connexions dans les solutions de micelles géantes provient du fait qu'elles peuvent avoir un effet dramatique sur la dynamique du système. Contrairement aux systèmes de polymères connectés, où les points de réticulation (étant des liaisons chimiques permanentes) ralentissent la dynamique du système, on verra que les connexions entre micelles peuvent *faciliter* la relaxation et rendre le système plus fluide. C'est en fait cet aspect qui a motivé l'étude systématique de la connectivité des solutions micellaires : plusieurs expériences [97, 9, 63] ont montré que, dans les systèmes ioniques, la viscosité diminue quand on augmente la concentration en sel. Les expériences ont motivé des travaux théoriques sur les conditions de formation des connexions [37] et leur influence sur la dynamique de la phase [69]. Brièvement, les branchements permettent au surfactant de "couler" plus facilement dans le réseau micellaire, ce qui augmente le coefficient de diffusion curviligne d'une micelle  $D_c$ . Puisque le temps terminal de relaxation dans des systèmes enchevêtrés est le temps de reptation  $\tau_R = L^2/D$ , ceci revient (du point de vue dynamique) à remplacer la longueur moyenne d'une micelle par la distance moyenne entre connexions le long de la micelle [25]. Quand la distance entre les connexions devient de l'ordre de la distance d'enchevêtrement, le réseau est dit "saturé" [37]; dans ce cas, le concept de reptation n'est plus pertinent et d'autres mécanismes de relaxation peuvent devenir dominants (voir la discussion du chapitre 8 et la référence [32]).

## 9.2 Rhéologie

Nous avons effectué des mesures de rhéologie dans la phase isotrope de  $C_{12}EO_6/H_2O$  pour plusieurs concentrations et températures. Nous présentons sur la figure 9.1 les valeurs de la viscosité à  $\nu = 100$  Hz ou  $\omega \simeq 600$  s<sup>-1</sup> <sup>1</sup>, ainsi que les valeurs obtenues par Strey [112] en utilisant des rhéomètres capillaires (donc à fréquence nulle) pour  $c \in 5, 10, 18, 25, 35\%$ , représentées en trait plein ou pointillé.

Nos résultats sont en bon accord avec les mesures de Strey [112], qui a utilisé une méthode complètement différente (rhéomètre capillaire). Ceci nous assure de la précision de

<sup>1</sup>À plus basse fréquence, les données deviennent assez bruitées (surtout pour les faibles concentrations).

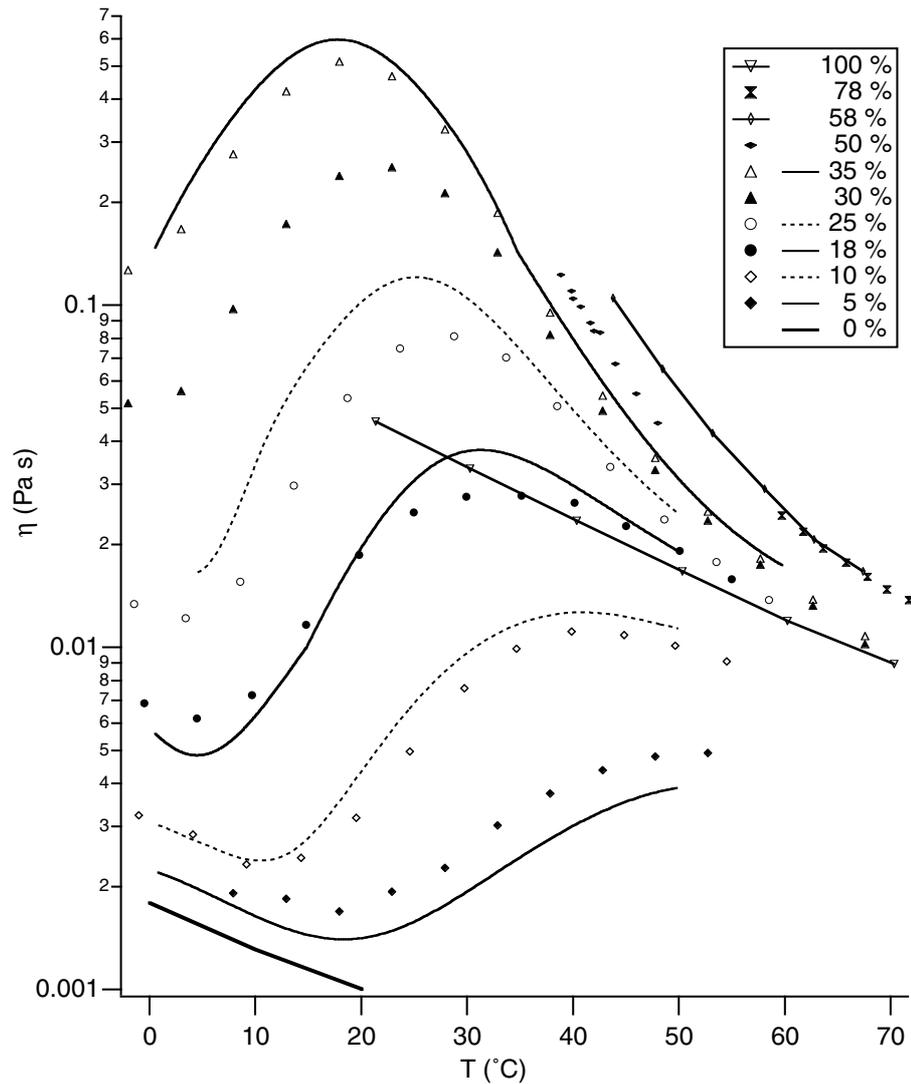


FIG. 9.1 – Viscosité à basse fréquence ( $\omega = 600\text{s}^{-1}$ ) pour différentes concentrations et températures dans la phase isotrope du mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_6/\text{H}_2\text{O}$ . Pour  $c \in 5, 10, 18, 25, 35\%$  on présente aussi les mesures de  $\eta(0)$  effectuées par Strey [112] (trait plein ou pointillé).

notre technique et nous confirme que nous avons bien éliminé les problèmes de séchage. La différence  $\Delta\eta = \eta(0) - \eta(600)$  entre les valeurs mesurées par Strey (à  $\omega = 0$ ) et nos valeurs pour  $\omega = 600\text{s}^{-1}$  pourrait être due à des mécanismes de relaxation à basse fréquence, mais elle provient le plus probablement de l'incertitude de la mesure. Nous la représentons sur les figures suivantes pour chaque concentration.

À partir seulement de la figure 9.1 on peut faire les remarques suivantes :

- Aux faibles concentrations (10 et 18%, par exemple), la viscosité semble varier comme celle de l'eau à basse température, elle augmente de manière abrupte à température intermédiaire (sur environ  $20^\circ\text{C}$ ) et semble rejoindre la viscosité du surfactant à plus haute température.
- Pour des concentrations plus élevées (25 et 35%), la viscosité augmente à basse

température, dépasse largement la viscosité du surfactant pur et, comme pour les faibles concentrations, rejoint la viscosité du surfactant à plus haute température.

La viscosité à basse fréquence représente la somme des viscosités associées aux différents mécanismes de relaxation. L'intérêt principal de notre méthode, qui donne accès à une large gamme de fréquence, est de pouvoir discerner entre ces différents mécanismes. Nous présentons donc maintenant le comportement en fréquence de  $G^*(\omega)$ .

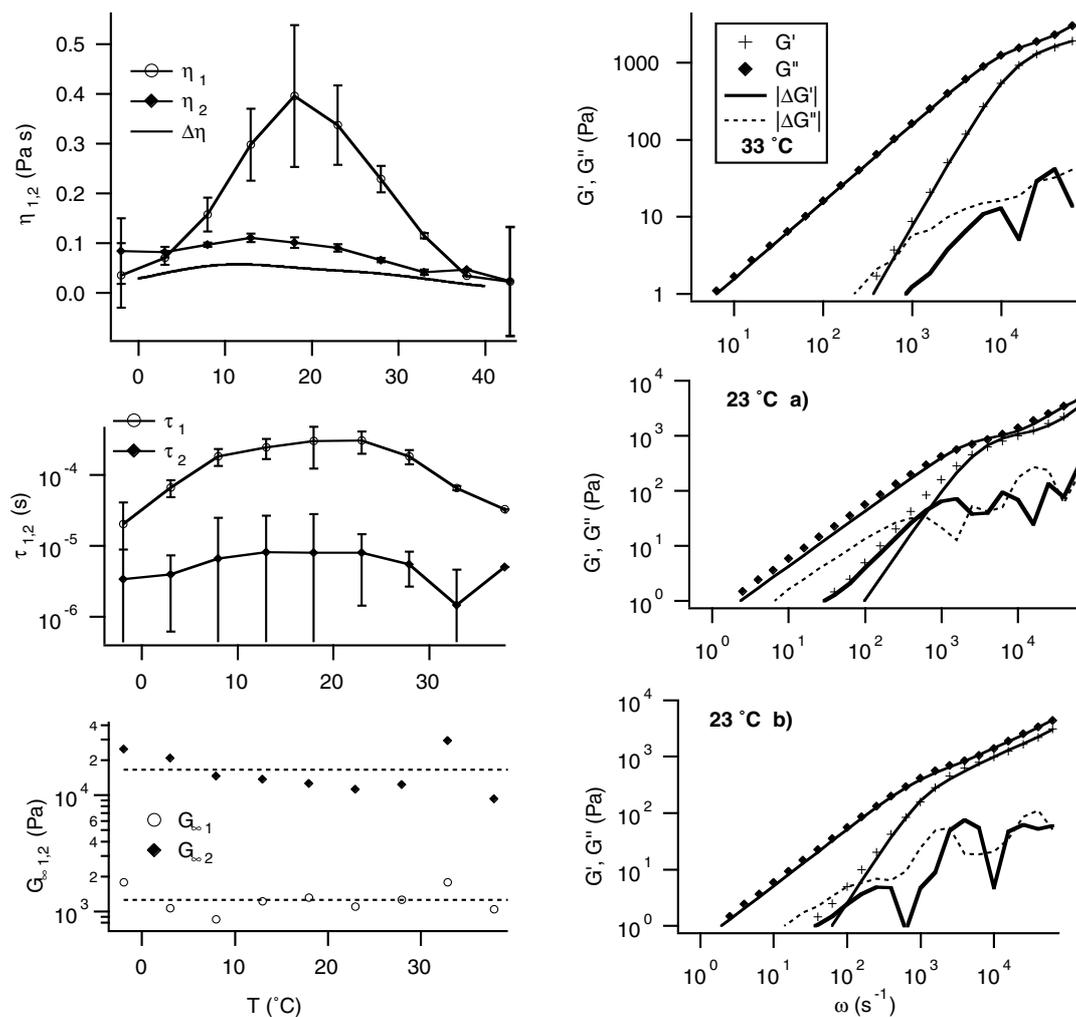


FIG. 9.2 – Données de rhéologie ( $G'(\omega)$  et  $G''(\omega)$ ) pour  $c = 35\%$ . Gauche : Les valeurs de  $\eta_i$  et  $\tau_i$  (paramètres d'ajustement dans l'équation (9.1)), ainsi que  $G_{\infty i} = \eta_i/\tau_i$ , pour différentes températures. Le graphe du haut montre aussi la différence  $\Delta\eta = \eta(0) - \eta(600)$  entre les valeurs mesurées par Strey [112] (à  $\omega = 0$ ) et nos valeurs pour  $\omega = 600 \text{ s}^{-1}$ . Droite : Les valeurs de  $G'$  et  $G''$  en fonction de  $\omega$  et l'ajustement avec deux modèles de Maxwell (pour  $33^\circ\text{C}$  et  $23^\circ\text{C}$ (a) et avec un modèle de Maxwell et un modèle de Rouse (éq. 9.2) pour  $23^\circ\text{C}$ (b) . Trait fin : ajustement des données; trait épais : le residu de  $G'$ ; trait pointillé : le residu de  $G''$ .

Pour  $c = 5$  et  $10\%$ , nous ne détectons aucun module de charge  $G'$ ; le système est entièrement décrit par sa viscosité (figure 9.1). Pour de plus fortes concentrations ( $c \geq 18\%$ )

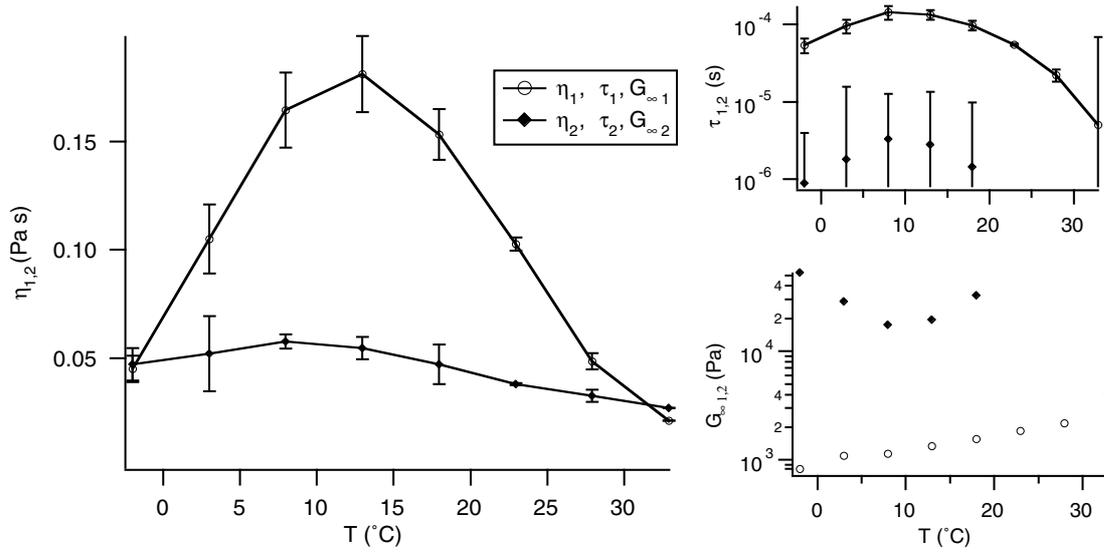


FIG. 9.3 – Données de rhéologie pour  $c = 30\%$ . Paramètres d'ajustement avec deux modèles de Maxwell 9.1 ( $\eta_i$  et  $\tau_i$ ) ainsi que  $G_{\infty i} = \eta_i/\tau_i$ , pour différentes températures.

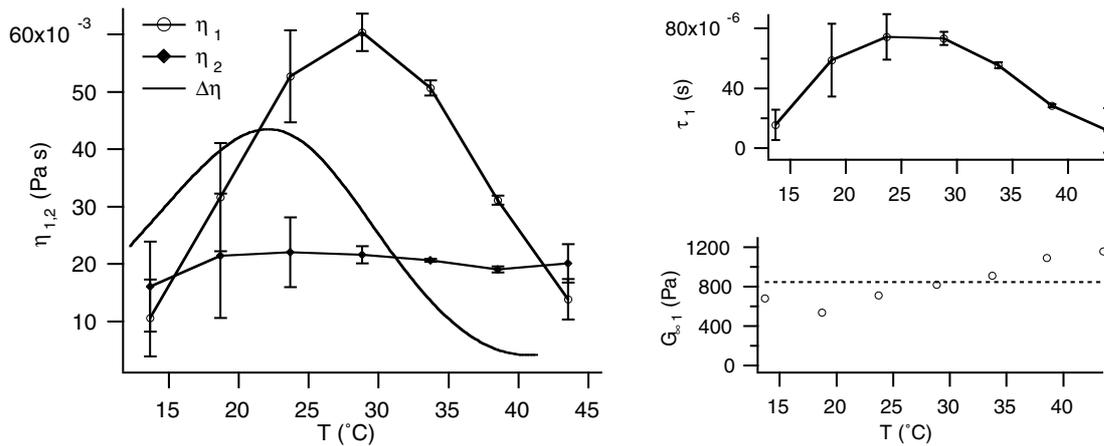


FIG. 9.4 – Données de rhéologie pour  $c = 25\%$ . Paramètres d'ajustement avec un modèle de Maxwell et une viscosité constante :  $\eta_{1,2}$  et  $\tau_1$  (voir le texte pour des détails) ainsi que  $G_{\infty 1} = \eta_1/\tau_1$ , pour différentes températures. Nous présentons aussi  $\Delta\eta = \eta(0) - \eta(600)$ .

on mesure un module de charge, signe d'un comportement viscoélastique et  $G^*(\omega)$  est assez bien décrit par la somme de deux modèles de Maxwell :

$$G^*(\omega) = \frac{i\omega\eta_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{i\omega\eta_2}{1 + i\omega\tau_2} \quad (9.1)$$

Pour  $c = 18$  et  $25\%$  (figures 9.5 et 9.4, respectivement), le temps de relaxation le plus rapide est très petit, de manière qu'on peut le fixer à zéro (ce qui revient à rajouter une viscosité constante au premier modèle de Maxwell).

Pour  $c = 30$  et  $35\%$  (figures 9.3 et 9.2), nous obtenons pour  $\tau_2$  des valeurs finies, mais

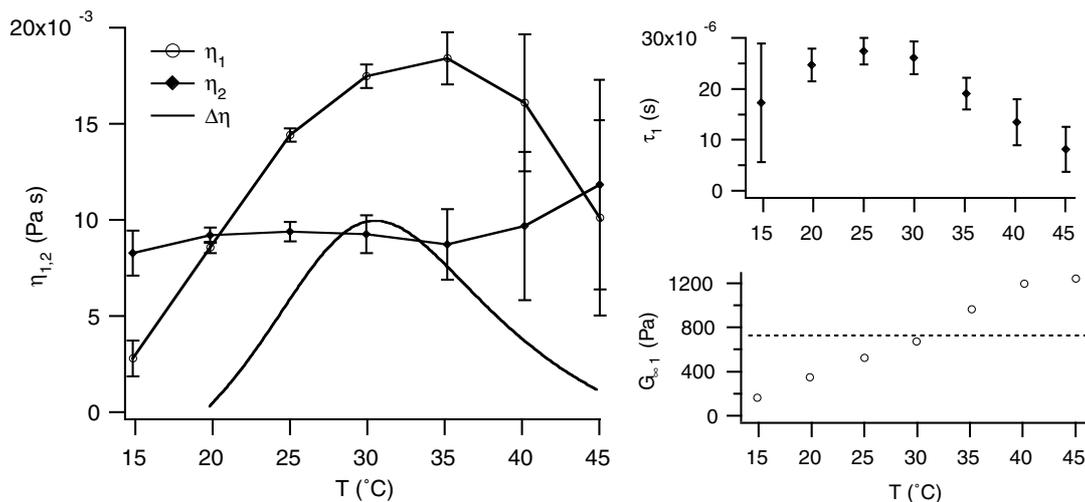


FIG. 9.5 – Données de rhéologie pour  $c = 18\%$ . Paramètres d’ajustement avec un modèle de Maxwell et une viscosité constante :  $\eta_{1,2}$  et  $\tau_1$  (voir le texte pour des détails) ainsi que  $G_{\infty 1} = \eta_1/\tau_1$ , pour différentes températures. Nous présentons aussi  $\Delta\eta = \eta(0) - \eta(600)$ .

les barres d’erreur sont très grandes, ce qui rend très difficile une analyse de la variation en température.

Ceci dit, nous pouvons faire quelques remarques qualitatives. Pour des concentrations entre 18 et 35%, le comportement rhéologique est bien décrit par une somme de deux modèles de Maxwell, dont le plus rapide présente une ressemblance marquée avec le comportement de la structure complètement connectée observée pour  $c = 50\%$  (chapitre 8) : des valeurs de quelques  $\mu\text{s}$  pour le temps rapide de relaxation  $\tau_2$  et une variation assez lente avec la température, compatible avec l’hypothèse d’une relaxation due à l’ordre local (il est raisonnable de penser qu’un mélange assez concentré gardera un ordre local malgré le changement de structure des agrégats de surfactant).

En revanche, le mécanisme lent ( $\tau_1 = 10^{-5} - 10^{-4}$  s) varie de manière dramatique avec la température : la viscosité associée  $\eta_1$  augmente et ensuite rediminue dans une gamme de température d’environ  $30^\circ\text{C}$ . L’augmentation de  $\eta_1$  pourrait bien correspondre à une croissance des micelles (sphériques à basse température et de plus en plus allongées en chauffant) qui se connecteraient ensuite, provoquant une réduction de la viscosité. Cependant, la réponse dynamique du système n’est pas facile à expliquer : le temps de relaxation est très petit par rapport aux temps de reptation typiques observés dans des solutions de micelles géantes, qui sont en général supérieurs à  $10^{-2}$  s.

Ce mécanisme lent présente une certaine ressemblance avec les modes de Rouse, décrivant l’évolution de la chaîne polymère (ou de la micelle géante) entre deux points d’enchevêtrement. Lorsque  $\tau_1$  et  $\tau_2$  sont suffisamment séparés, on observe effectivement qu’on obtient un ajustement meilleur en remplaçant le premier modèle de Maxwell par un modèle de Rouse :

$$G_{\text{Rouse}}^*(\omega) = A(y \coth y - 1) \quad \text{avec} \quad y = \sqrt{i\pi^2\omega\tau} \quad (9.2)$$

C'est le cas, par exemple, pour  $c = 35\%$  et  $T = 23^\circ\text{C}$  (voir la figure 9.2), où avec le même nombre de paramètres ajustables<sup>2</sup>, l'accord avec les données expérimentales est meilleur. Néanmoins, cette observation a seulement une valeur relative et on ne peut en tirer aucune conclusion définitive.

Il est pourtant difficile de comprendre pourquoi l'apparition des connexions changerait l'échelle de temps des modes de Rouse et, surtout, comment peut-on avoir un système enchevêtré sans reptation. En conclusion, nous ne pouvons pas donner une explication définitive pour le mécanisme lent de relaxation. L'hypothèse la plus convaincante reste la présence de micelles enchevêtrées mais assez courtes, éventuellement avec un temps de coupure rapide, ce qui pourrait expliquer le temps terminal de relaxation observé (voir la discussion de la section 8.2). Des renseignements supplémentaires sur la structure de la phase (obtenus par diffusion de rayons X ou de neutrons) seraient très utiles pour la compréhension de sa dynamique.

### 9.3 Diffusion dynamique

Nous avons déterminé la fonction d'autocorrélation du signal d'intensité  $C(q, t)$  (4.5) pour des temps allant de  $0.2 \mu\text{s}$  à  $15 \text{ s}$  en utilisant la configuration logarithmique du corrélateur (voir la section 4.2). Le signal est toujours monoexponentiel, comme par exemple pour  $c = 25\%$  et  $T = 50^\circ\text{C}$  (figure 9.6). Quant au coefficient  $\beta$ , il vaut entre  $0.5 - 0.8$  et varie en fonction du réglage optique.

La loi de diffusion  $\Omega(q^2) \propto q^2$  est bien respectée, comme on peut le voir sur les figures 9.7 et 9.8. On en extrait le coefficient de diffusion en faisant un ajustement linéaire.

Sur la figure 9.9 nous avons rassemblé toutes nos mesures de coefficient de diffusion (y compris pour le mélange  $\text{C}_{12}\text{EO}_8/\text{H}_2\text{O}$ , sur lequel on reviendra dans la section 9.5), auxquelles nous avons ajouté les résultats de Brown *et al.* [18] pour de plus faibles concentrations.

### 9.4 Diffusion statique

Comme discuté dans la section 4.3, la variation de l'intensité diffusée avec le vecteur de diffusion  $q$  nous renseigne sur la longueur de corrélation  $\xi$  dans le système, tandis que sa limite  $I(0) = \lim_{q \rightarrow 0} I(q)$  est proportionnelle à la compressibilité osmotique  $\chi_T$ .

---

<sup>2</sup>La formule analytique (9.2), que nous avons employé pour sa simplicité, représente la somme de tous les modes de vibration de la chaîne ( $N = \infty$ ); voir [38]. Il est probable qu'un bon accord avec les données pourrait être obtenu en utilisant seulement quelques modes puisque, de toute manière, le comportement à haute fréquence est dominé par le deuxième mécanisme de Maxwell.

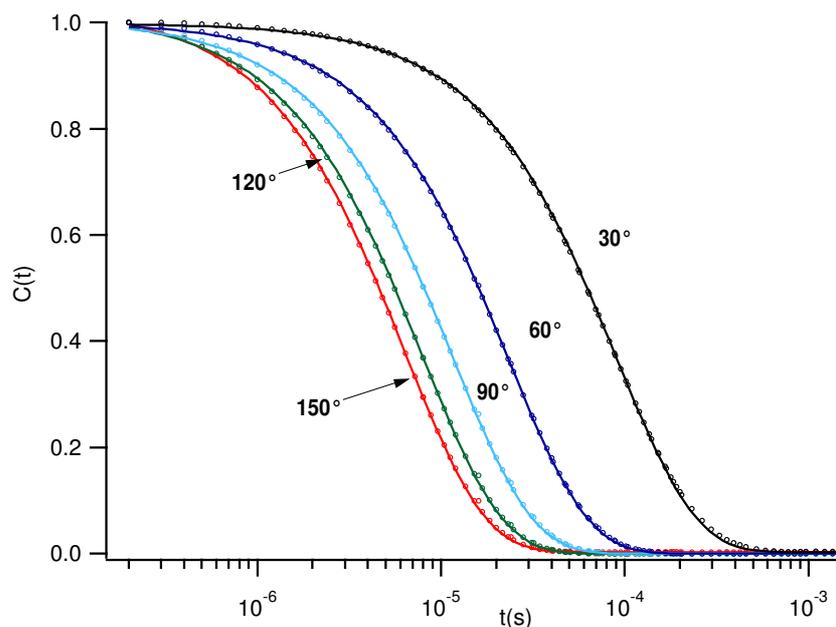


FIG. 9.6 – La fonction de corrélation  $C(t)$  (normalisée à 1) du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  à  $c = 25\%$  et  $T = 50^\circ C$  pour plusieurs angles de diffusion  $\phi$  (indiqués à côté des courbes). Les points expérimentaux sont marqués par  $\circ$  et le trait plein représente l'ajustement avec une exponentielle.

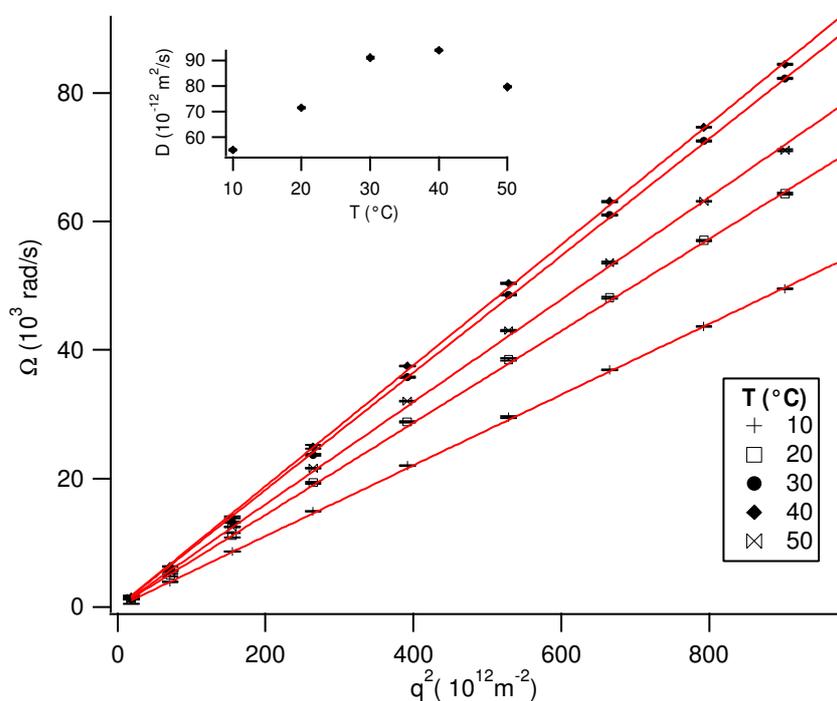


FIG. 9.7 – Taux de relaxation  $\Omega$  en fonction de  $q^2$  pour  $c = 25\%$ . En trait plein, l'ajustement avec une loi de diffusion. En encadré, le coefficient de diffusion en fonction de la température.

Nous représentons sur la figure 9.10 les valeurs de  $I(0)$  pour plusieurs concentrations et

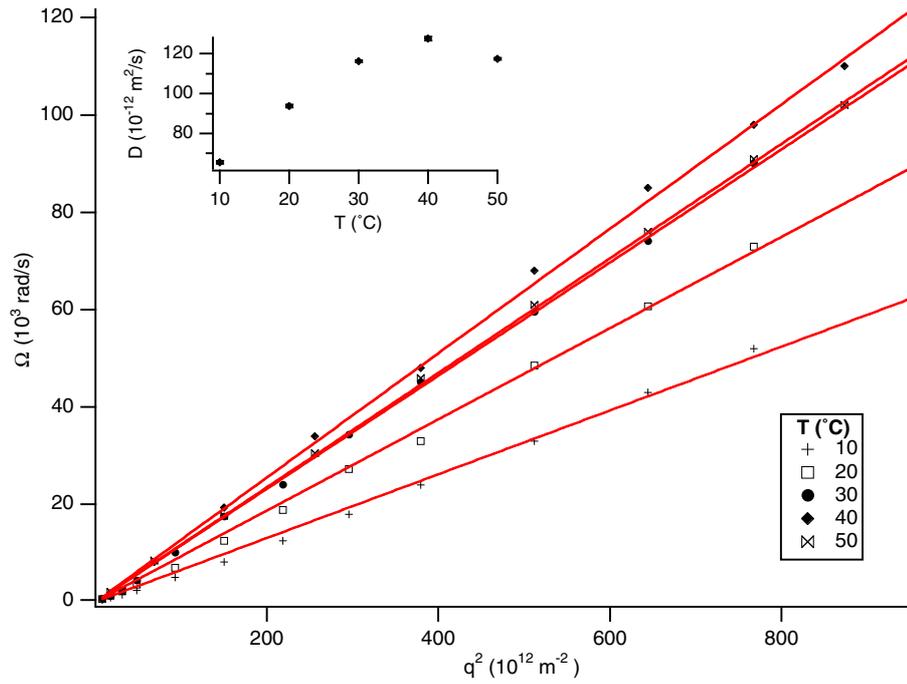


FIG. 9.8 – Taux de relaxation  $\Omega$  en fonction de  $q^2$  pour  $c = 35\%$ . En trait plein, l'ajustement avec une loi de diffusion. En encadré, le coefficient de diffusion en fonction de la température.

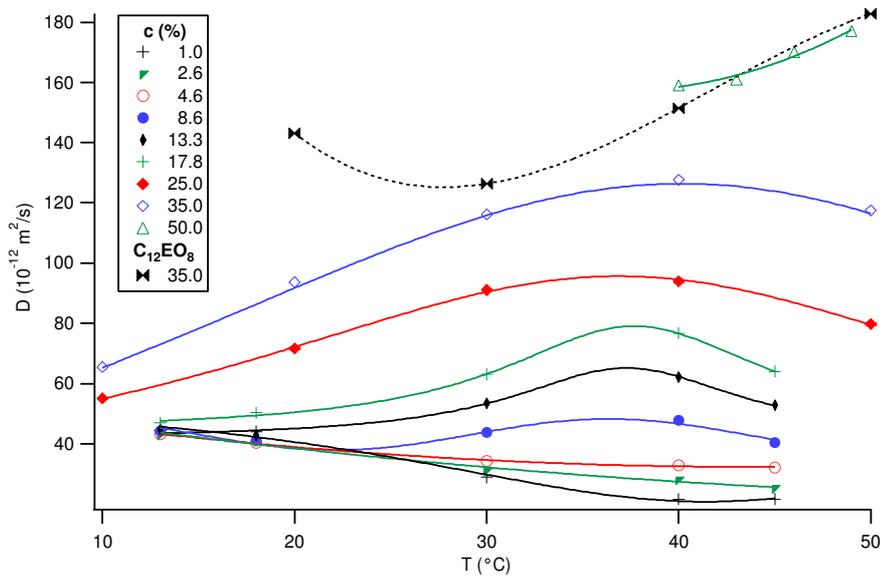


FIG. 9.9 – Coefficient de diffusion en fonction de la température  $D(T)$  dans le mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ . Les valeurs à basse concentration (1.0 – 17.8%) sont celles données par Brown *et al.* [18]. Les courbes en trait plein sont des guides pour les yeux. Nous avons aussi représenté le coefficient de diffusion rapide  $D_1(T)$  pour le mélange  $C_{12}EO_8/H_2O$  (symboles  $\blacktriangleleft$  et courbe en pointillé).

températures dans le système  $C_{12}EO_6/H_2O$ . Dans tous les cas étudiés l'intensité ne dépend pas de  $q$ . La longueur de corrélation est donc plus petite que la distance minimale accessible

en diffusion de la lumière.

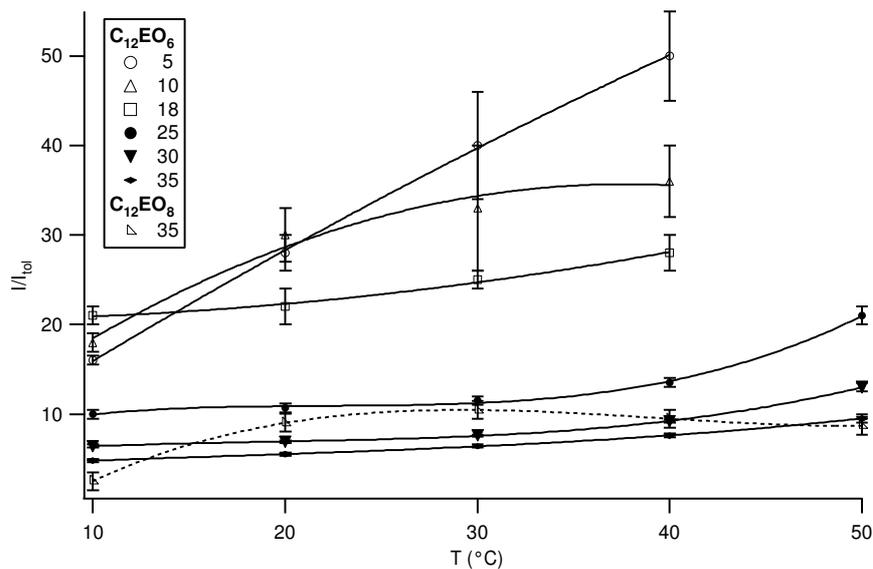


FIG. 9.10 – Diffusion statique de la lumière ; intensité diffusée à  $q \rightarrow 0$  (normalisée par le signal du toluène).

## 9.5 C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>

Comme on l'a vu dans la section 9.1, il existe une différence marquée entre la variation en température de la taille micellaire dans les solutions aqueuses de C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub> (qui forme très vite des micelles allongées) et de C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> (où la croissance micellaire est assez modeste) [116, 78, 68, 59, 70]. Une étude de spectroscopie diélectrique [15] semble montrer que le degré d'hydratation des micelles de C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub> ne varie pas de manière monotone avec la température, mais présente un minimum autour de 40 °C, contrairement au C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>, où le degré d'hydratation décroît uniformément jusqu'à la température de démixion. Nous avons donc étudié en diffusion de la lumière le mélange C<sub>12</sub>EO<sub>8</sub>/H<sub>2</sub>O à une concentration  $c = 35\%$  et dans une gamme de température allant de 10 à 50 °C (à 10 °C, il s'agit d'une phase cubique formée par un empilement de micelles sphériques).

Commençons par les mesures en diffusion dynamique ; la première observation est que, contrairement au C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O, la fonction de corrélation est clairement une double exponentielle (figure 9.11) :

$$C(q, t) = \frac{C(q, 0)}{[a_1(q) + a_2(q)]^2} [a_1(q)e^{-\Omega_1(q)t} + a_2(q)e^{-\Omega_2(q)t}]^2 \quad (9.3)$$

avec  $a_i(q)$  le poids du mode  $i$  qui, en principe, dépend aussi du vecteur de diffusion.

Nous avons représenté en fonction de  $q^2$  les rapports  $\Omega_1/q^2$  (figure 9.12) et  $\Omega_2/q^2$  (figure 9.13). On peut remarquer que le premier mode de relaxation (le plus rapide) est rigoureuse-

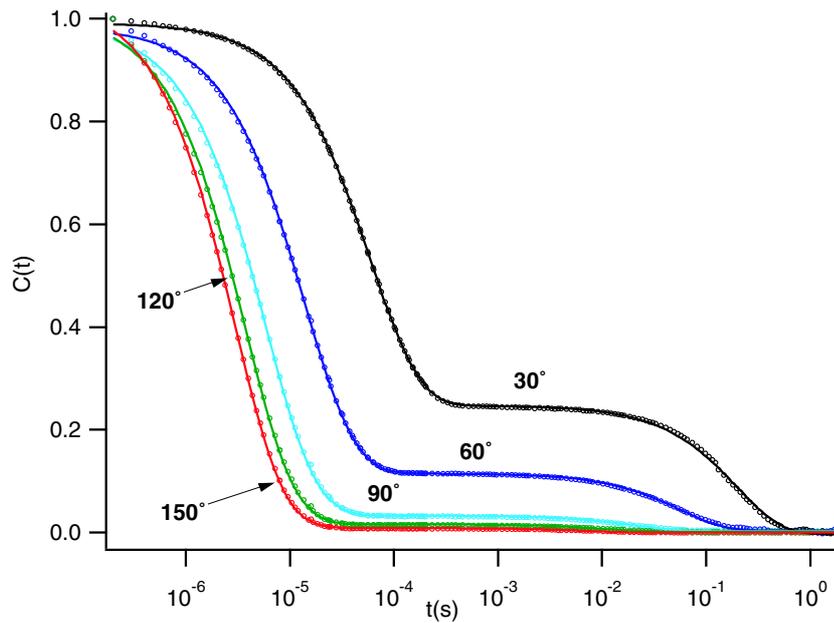


FIG. 9.11 – La fonction de corrélation  $C(t)$  du mélange  $C_{12}EO_8/H_2O$  à  $c = 35\%$  et  $T = 50^\circ C$  pour plusieurs angles  $\phi$  (indiqués à côté des courbes). Les points expérimentaux sont marqués par des  $\circ$  et le trait plein représente l'ajustement avec une double exponentielle.

ment diffusif, tandis que le deuxième semble être légèrement super-diffusif (voir la discussion dans la section 8.4).

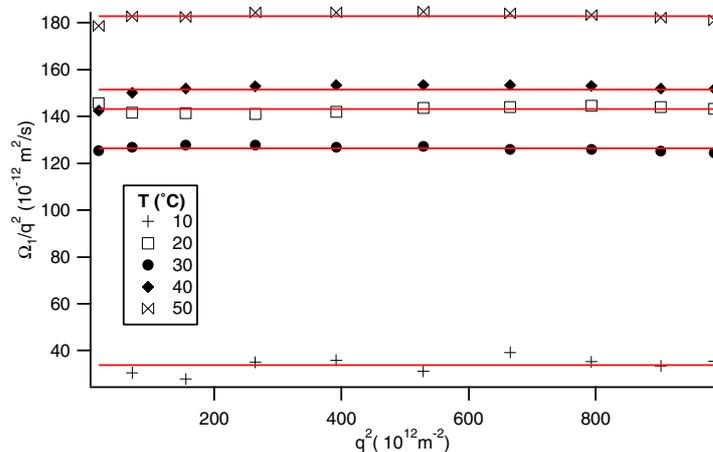
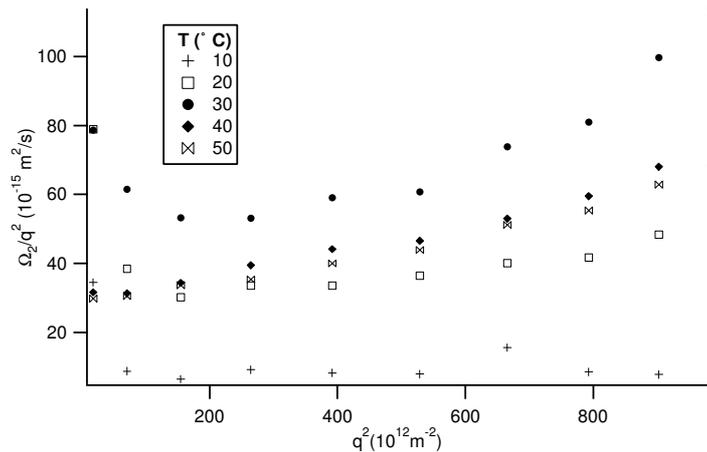
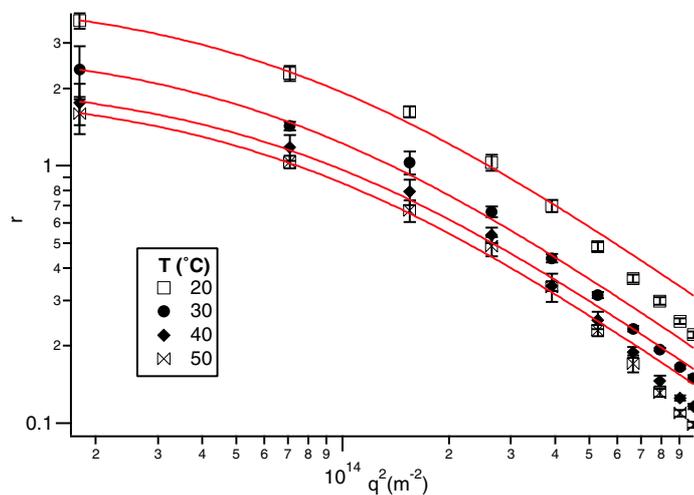


FIG. 9.12 –  $\Omega_1/q^2$  en fonction de  $q^2$ .

On voit très bien sur la figure 9.11 que pour les grands vecteurs d'onde le deuxième mode est très faible par rapport au premier, mais que son poids augmente aux petits angles. Définissons son poids *relatif*  $r(q) = a_2(q)/a_1(q)$  (présenté en fonction de  $q^2$  sur la figure 9.14). Comme discuté dans la section 4.3, le modèle le plus simple pour la variation angulaire de l'intensité diffusée est donné par la formule de Ornstein-Zernike (4.10); on devrait donc

FIG. 9.13 –  $\Omega_2/q^2$  en fonction de  $q^2$ .FIG. 9.14 –  $r(q) = a_2(q)/a_1(q)$  en fonction de  $q^2$ . Trait plein : ajustement avec la loi 9.5.

prendre :

$$a_i(q) = \frac{a_i(0)}{1 + (q\xi_i)^2} \quad \text{avec } i = 1, 2$$

Néanmoins, on se rend compte en faisant l'ajustement que la longueur de corrélation  $\xi_1$  est très faible, et que l'on a un accord tout aussi bon en fixant  $\xi_1 = 0$ . Ceci signifie que la longueur de corrélation du mode rapide est trop petite par rapport à la gamme de vecteurs d'onde accessible (comme pour le C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O). On supposera donc que l'intensité diffusée est de la forme :

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + r(0)} \left[ 1 + \frac{r(0)}{1 + (q\xi)^2} \right] \quad (9.4)$$

avec  $\xi = \xi_2$ . Cette formule donne un ajustement satisfaisant pour

$$r(q) = \frac{r(0)}{1 + (q\xi)^2} \quad (9.5)$$

(trait plein sur la figure 9.14). De plus, elle décrit assez bien les données de diffusion statique (figure 9.15) qui, contrairement au  $C_{12}EO_6/H_2O$ , présentent une variation assez sensible en fonction du vecteur de diffusion.

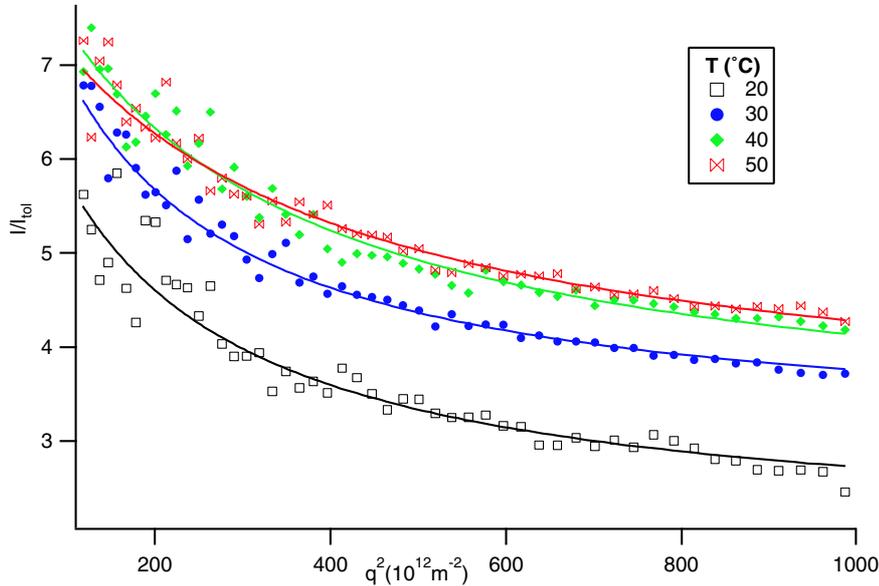


FIG. 9.15 – L'intensité diffusée par le mélange  $C_{12}EO_8/H_2O$  à  $c = 35\%$  pour plusieurs températures (normalisée par le signal du toluène). En trait plein, l'ajustement avec la formule (9.4).

En conclusion, le mélange  $C_{12}EO_8/H_2O$  à  $c = 35\%$  présente deux mécanismes de relaxation : le plus rapide est purement diffusif et sa taille de corrélation est très faible. Le plus lent est légèrement super-diffusif et présente une taille de corrélation de l'ordre de 100 nm. Pour estimer la qualité de l'ajustement, nous avons rassemblé sur la figure 9.16 les valeurs obtenues pour  $\xi$  et  $r(q = 0)$  à partir des mesures statiques et dynamiques ; l'accord est en général bon. Nous avons représenté sur la même figure les coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$  correspondant aux deux modes (pour  $D_2$  nous avons pris une moyenne des valeurs de  $\Omega_2/q^2$  représentées sur la figure 9.13).

Il faut remarquer la différence énorme (trois ordres de grandeur !) entre  $D_1$  et  $D_2$ . En revanche, la valeur de  $D_1$  n'est pas très différente de celle du coefficient de diffusion dans le mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$  à la même concentration (voir la figure 9.9). On peut donc en déduire que  $D_1$  représente le coefficient de diffusion collective des fluctuations de densité, tandis que  $D_2$  représente des réarrangements lents de la structure. La présence d'une deuxième relaxation, associée à la reptation, a été mise en évidence dans des solutions de polymères en solvant  $\Theta$  [1] et dans des solutions de micelles géantes [19, 20], mais dans ces cas le temps de relaxation est à peu près égal au temps de reptation et donc ne varie pas avec  $q$ , en désaccord avec nos données (figure 9.13).

Une explication alternative serait que les micelles de  $C_{12}EO_8$  restent petites et quasiment

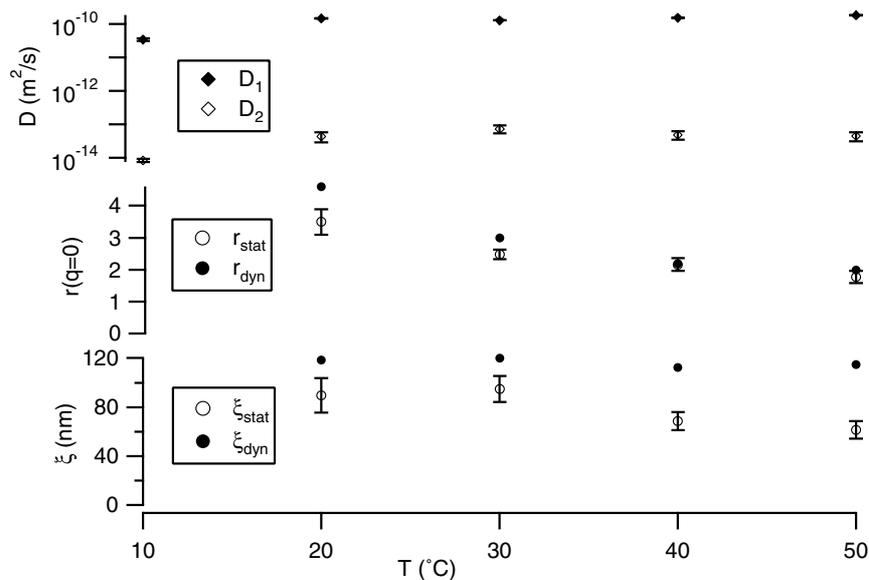


FIG. 9.16 – Les deux coefficients de diffusion  $D_1$  et  $D_2$  ainsi que les paramètres  $r(q = 0)$  et  $\xi$  obtenus à partir des données de diffusion statique ( $\circ$ ) et dynamique ( $\bullet$ ).

sphériques, même pour des concentrations importantes [123]. On aurait alors un comportement similaire aux systèmes colloïdaux [121], caractérisé par deux types de relaxation sur des échelles de temps très différentes : l'une reliée au mouvement des micelles dans la "cage" constituée par leurs voisines et la deuxième correspondant au saut de la micelle hors de la cage. Ce deuxième mécanisme peut être très lent dans un système concentré, où les micelles sont très rapprochées. Mentionnons qu'un tel comportement dynamique (deux processus de diffusion) a été récemment mis en évidence dans un système de globules de copolymères dibloc [110].

Une estimation rapide de la taille des micelles peut être obtenue à partir du coefficient de diffusion rapide  $D_1$  en utilisant la formule de Stokes, qui donne un rayon hydrodynamique  $R_h = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_1} \sim 2$  nm, comparable à la longueur de la molécule de surfactant.



# Chapitre 10

## Conclusion et perspectives

### Sommaire

---

<b>10.1 Résultats</b> . . . . .	<b>101</b>
<b>10.2 Perspectives</b> . . . . .	<b>102</b>

---

### 10.1 Résultats

Du point de vue expérimental, on a mis au point une méthode permettant de mesurer les coefficients de diffusion de sondes fluorescentes dans des milieux anisotropes. On a profité de la méthode de croissance directionnelle développée dans notre groupe pour obtenir des échantillons bien ordonnés de phases hexagonales et lamellaires du mélange  $C_{12}EO_6/H_2O$ .

Nous avons mesuré les coefficients de diffusion parallèlement et perpendiculairement au directeur dans les deux phases. Pour la phase lamellaire, il a fallu obtenir un ancrage planaire. A notre connaissance, il s'agit de la première mesure de ce type sur un système lamellaire lyotrope en orientation planaire.

L'évolution en température de ces coefficients de diffusion montre qu'en se rapprochant de la transition vers la phase isotrope "haute température", la structure formée par le surfactant devient de plus en plus connectée (les molécules de sonde passent plus facilement d'un cylindre à l'autre en phase hexagonale et d'une bicouche à l'autre en phase lamellaire). On a caractérisé quantitativement ces défauts du point de vue de leur densité et, pour la phase hexagonale, on a pu déduire que leur temps de vie est très court (de l'ordre de la microseconde). Il s'agit donc de défauts à l'équilibre, dont la densité devient appréciable à l'approche de la transition.

Une conséquence importante est qu'on peut ainsi se faire une idée de la microstructure de la phase isotrope, qui doit être fortement connectée, contrairement aux modèles de type "micelles géantes".

Munis de ces résultats sur la structure de la phase isotrope (à haute concentration), nous avons ensuite exploré ses propriétés rhéologiques (module de charge et de perte) en utilisant un piézorhéomètre qui permet d'accéder à une très large gamme de fréquences ( $1-10^4$  Hz). La structure présente un temps de relaxation terminale extrêmement court (de l'ordre de la microseconde), que nous avons interprété comme étant relié à l'ordre hexagonal à courte distance mis en évidence par les mesures de rayons X. Cette relaxation devient importante parce que dans notre système fortement connecté les modes de type "polymère" (qui dominent lorsque les micelles sont seulement enchevêtrées) disparaissent. Nous avons ensuite estimé le temps de relaxation à partir de la taille de corrélation mesurée en rayons X et du coefficient de diffusion collective (déterminé par diffusion dynamique de la lumière) et nous trouvons un bon accord avec les mesures de rhéologie.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'évolution des propriétés rhéologiques du système  $C_{12}EO_6/H_2O$  en température et en concentration. Pour des concentrations intermédiaires (18 – 35%) nous avons mis en évidence deux mécanismes de relaxation, dont le plus rapide varie très peu avec la température et paraît correspondre au modèle de Maxwell présent à haute concentration. Le mécanisme lent évolue de manière non-monotone : son intensité augmente tout d'abord avec la température et diminue ensuite jusqu'à la disparition. On serait tenté d'associer cette variation à la croissance et l'enchevêtrement des micelles suivis par leur connexion, mais une description détaillée du processus est encore à faire.

## 10.2 Perspectives

Comme nous avons pu le constater en étudiant la phase isotrope concentrée, pour bien caractériser le système étudié il est très important de combiner les données sur la structure statique avec les résultats dynamiques. Cette confirmation est encore plus importante aux concentrations intermédiaires, où le comportement dynamique est plus complexe et évolue avec la température. Il faudrait donc étudier les structures microscopiques, en utilisant soit les rayons X soit la diffusion de neutrons.

Deuxièmement, il serait très intéressant d'étendre l'étude du mélange  $C_{12}EO_8/H_2O$  vers les plus faibles concentrations, de manière à pouvoir réaliser une comparaison plus poussée entre les deux systèmes qui, même si les surfactants ont des structures très proches, présentent néanmoins des dynamiques très différentes.

# Bibliographie

- [1] M. Adam and M. Delsanti. Dynamical behavior of semidilute polymer solutions in a  $\Theta$  solvent : Quasi-elastic light scattering experiments. *Macromolecules*, 18(9) :1760–1770, 1985. [83](#), [86](#), [98](#)
- [2] A. Aït Ali and R. Makhloufi. Linear and nonlinear rheology of an aqueous concentrated system of cethyltrimethylammonium chloride and sodium salicylate. *Phys. Rev. E*, 56(4) :4474–4478, 1997. [75](#), [86](#)
- [3] A. Aït Ali and R. Makhloufi. Effect of organic salts on micellar growth and structure studied by rheology. *Colloid. Polym. Sci.*, 277 :270–275, 1999. [75](#), [86](#)
- [4] E. Alami, N. Kamenka, A. Raharimihamina, and R. Zana. Investigation on the microstructures in mixtures of water with the nonionic surfactants  $C_8E_5$ ,  $C_{10}E_6$ , and  $C_{10}E_8$  in the whole range of composition. *J. Coll. Interf. Sci.*, 158 :342–350, 1993. [86](#)
- [5] Manuel Allain. Possible defect–mediated phase transition in a lyotropic liquid crystal. Electron microscopy observations. *Europhys. Lett.*, 2(8) :597–602, 1986. [12](#), [65](#), [70](#)
- [6] Manuel Allain and Jean-Marc di Meglio. Highly curved defects in lyotropic lamellar phases. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 124(1-4) :115–124, 1985. [12](#), [65](#), [70](#)
- [7] Manuel Allain, Patrick Oswald, and Jean-Marc di Meglio. Structural defects and phase transition in a lyotropic system : Optical birefringence and order parameter measurements. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 162(B) :161–169, 1988. [12](#), [65](#), [70](#), [71](#)
- [8] L. Ambrosone, R. Angelico, A. Ceglie, U. Olsson, and G. Palazzo. Molecular diffusion in a living network. *Langmuir*, 17(22) :6822–6830, 2001. [86](#)
- [9] J. Appell, G. Porte, A. Khatory, F. Kern, and S. J. Candau. Static and dynamic properties of a network of wormlike surfactant micelles (cetylpyridinium chlorate in sodium chlorate brine). *J. Phys. II (France)*, 2(5) :1045–1052, 1992. [75](#), [86](#), [87](#)
- [10] R. Bartolino and G. Durand. Plasticity in a Smectic-A liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 39(21) :1346–1349, 1977. [28](#)
- [11] John Bechhoefer, Jean-Christophe G eminard, Lyd eric Bocquet, and Patrick Oswald. Experiments on tracer diffusion in thin free–standing liquid crystal films. *Phys. Rev. Lett.*, 79(24) :4922–4925, 1997. [19](#)

- [12] Bruce J. Berne and Robert Pecora. *Dynamic Light Scattering with Applications to Chemistry, Biology and Physics*. John Wiley & Sons, New York, 1976. 33, 34, 39
- [13] A. Bernheim-Groswasser, E. Wachtel, and Y. Talmon. Micellar growth, network formation, and criticality in aqueous solutions of the nonionic surfactant  $C_{12}E_5$ . *Langmuir*, 16(9) :4131–4140, 2000. 86, 87
- [14] R. Byron Bird, Robert C. Armstrong, and Ole Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids*. John Wiley and Sons, New York, 2 edition, 1987. 25, 30
- [15] G. Briganti and A. Bonincontro. Interfacial composition as a function of temperature in  $C_{12}E_6$  and  $C_{12}E_8$  micellar solutions. *J. Non-Crystalline Solids*, 235-237 :704–708, 1998. 95
- [16] Wyn Brown, Robert Johnsen, Peter Stilbs, and Björn Lindman. Size and shape of non-ionic amphiphile ( $C_{12}EO_6/H_2O$ ) micelles in dilute aqueous solutions as derived from quasielastic and intensity light scattering, sedimentation, and pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion data. *J. Phys. Chem.*, 87(22) :4548–4553, 1983. 12, 85
- [17] Wyn Brown, Zhou Pu, and Roger Rymdén. Size and shape of nonionic amphiphile micelles : NMR self-diffusion and static and quasi-elastic light-scattering measurements on  $C_{12}E_5$ ,  $C_{12}E_7$  and  $C_{12}E_8$  in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 92(21) :6086–6094, 1988. 12
- [18] Wyn Brown and Roger Rymdén. Static and dynamical properties of a nonionic surfactant ( $C_{12}E_6$ ) in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 91(13) :3565–3571, 1987. 12, 92, 94
- [19] E. Buhler, J. P. Munch, and S.J. Candau. Dynamical properties of wormlike micelles : A light scattering study. *J. Phys. II (France)*, 5(6) :765–787, 1995. 98
- [20] E. Buhler, J. P. Munch, and S.J. Candau. Dynamical light scattering study of abnormally fluid semi-dilute solutions of worm-like micelles. *Europhys. Lett.*, 34(4) :251–255, 1996. 84, 98
- [21] E. E. Burnell, D. Capitani, C. Casieri, and A. L. Segre. A proton nuclear magnetic resonance relaxation study of  $C_{12}EO_6/D_2O$ . *J. Phys. Chem. B*, 104(37) :8782–8791, 2000. 76
- [22] M. Cagnon and G. Durand. Mechanical shear of layers in Smectic-A and Smectic-B liquid crystal. *Phys. Rev. Lett.*, 45(17) :1418–1421, 1980. 28
- [23] S. J. Candau, F. Merikhi, G. Waton, and P. Lemaréchal. Temperature-jump study of elongated micelles of cetyltrimethylammonium bromide. *J. Phys. (France)*, 51(10) :977–989, 1990. 78
- [24] Teresa R. Carale and Daniel Blankshtein. Theoretical and experimental determinations of the crossover from dilute to semidilute regimes of micellar solutions. *J. Phys. Chem.*, 96(1) :459–467, 1992. 86

- [25] M. E. Cates. Flow behaviour of entangled surfactant micelles. *J. Phys. Cond. Matt.*, 8 :9167–9176, 1996. [78](#), [79](#), [86](#), [87](#)
- [26] M. E. Cates and S. J. Candau. Statics and dynamics of worm-like surfactant micelles. *J. Phys. Cond. Matt.*, 2 :6869–6892, 1990. [75](#), [78](#), [86](#)
- [27] P. M. Chaikin and T. C. Lubensky. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 1995. [35](#)
- [28] Benjamin Chu. *Laser Light Scattering. Basic Principles and Practice*. Academic Press, Inc., London, 2 edition, 1991. [36](#)
- [29] Marianne Clerc, Anne-Marie Levelut, and Jean-François Sadoc. Transitions between mesophases involving cubic phases in the surfactant–water systems. Epitaxial relations and their consequences in a geometrical framework. *J. Phys. II (France)*, 1(10) :1263–1276, 1991. [48](#), [65](#)
- [30] Doru Constantin and Patrick Oswald. Diffusion coefficients in a lamellar lyotropic phase : Evidence for defects connecting the surfactant structure. *Phys. Rev. Lett.*, 85(20) :4297–4300, 2000. [67](#)
- [31] Doru Constantin, Patrick Oswald, Marianne Impéror-Clerc, Patrick Davidson, and Paul Sotta. Connectivity of the hexagonal, cubic and isotropic phases of the C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O lyotropic mixture investigated by tracer diffusion and X-ray scattering. *J. Phys. Chem. B*, 105(3) :668–673, 2001. [53](#), [54](#), [55](#), [76](#), [79](#), [87](#)
- [32] Doru Constantin, Jean-François Palierne, Éric Freyssingeas, and Patrick Oswald. High-frequency rheological behaviour of a multiconnected lyotropic phase. *Europhys. Lett.*, 58(2) :236–242, 2002. [87](#)
- [33] Mario Corti and Vittorio Degiorgio. Micellar properties and critical fluctuations in aqueous solutions of nonionic amphiphiles. *J. Phys. Chem.*, 85(10) :1442–1445, 1981. [85](#)
- [34] Dganit Danino, Yeshayahu Talmon, Hélène Levy, Gerard Beinert, and Raoul Zana. Branched threadlike solutions in an aqueous solution of a trimeric surfactant. *Science*, 269 :1420–1421, 1995. [75](#), [87](#)
- [35] G. D’Arrigo and G. Briganti. Viscoelastic behavior of aqueous solutions of a polyoxyethylene- nonionic-amphiphile surfactant. *Phys. Rev. E*, 58(1) :713–723, 1998. [76](#)
- [36] Renko de Vries. Passages in lamellar phases of highly charged fluid membranes. *J. Chem. Phys.*, 103(15) :6740–6748, 1995. [65](#)
- [37] T. J. Drye and M. E. Cates. Living networks : The role of cross-links in entangled surfactant solutions. *J. Chem. Phys.*, 96(2) :1367–1374, 1992. [75](#), [78](#), [79](#), [87](#)
- [38] John D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley and Sons, New York, 3 edition, 1980. [86](#), [92](#)

- [39] Éric Freyssingeas, Frédéric Nallet, and Didier Roux. Measurement of the membrane flexibility in lamellar and "sponge" phases of the  $C_{12}E_5$ /hexanol/water system. *Langmuir*, 12(25) :6028–6035, 1996. 84
- [40] Marc Gailhanou *et al.*. H10 : A materials and high temperature beamline at DCI/LURE. *Nuclear Instruments and Methods A*, 467-468 :745–747, 2001. 54
- [41] Leonardo Golubović. Passages and droplets in lamellar fluid membranes. *Phys. Rev. E*, 50(4) :R2419–R2422, 1994. 65
- [42] G. Gompper and G. Goos. Fluctuations and phase behavior of passages in a stack of fluid membranes. *J. Phys. II (France)*, 5(4) :621–634, 1995. 65, 70
- [43] G. Gompper and D. M. Kroll. Phase diagram of fluid vesicles. *Phys. Rev. Lett.*, 73(15) :2139–2142, 1994. 65
- [44] R. Granek and M. E. Cates. Stress relaxation in living polymers : Results from a Poisson renewal model. *J. Chem. Phys.*, 96(6) :4758–4767, 1992. 86
- [45] Rony Granek. Dip in  $G''(\omega)$  of polymer melts and semidilute solutions. *Langmuir*, 10(5) :1627–1629, 1994. 86
- [46] P. A. Hassan, S. J. Candau, F. Kern, and C. Manohar. Rheology of wormlike micelles with varying hydrophobicity of the counterion. *Langmuir*, 14(21) :6025–6029, 1998. 75, 86
- [47] Karim Helal. *Mécanique statistique des systèmes déformables*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, 2000. 65, 70
- [48] Wolfgang Helfrich. Amphiphilic mesophases made of defects. In Roger Balian, Maurice Kléman, and Jean-Paul Poirier, editors, *Physics of Defects*. North-Holland, Amsterdam, 1980. 65, 66, 70
- [49] Craig A. Herb and Robert K. Prud'homme, editors. *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, volume 578 of *ACS Symposium Series*. American Chemical Society, Washington DC, 1994. 86
- [50] M.C. Holmes, A.M. Smith, and M.S. Leaver. A small angle neutron scattering study of the lamellar phase of caesium pentadecafluorooctanoate( $CsPFO$ )/1H-1H-perfluoroheptan-1-ol/ $^2H_2O$ . *J. Phys. II (France)*, 3(9) :1357–1370, 1993. 65
- [51] Robert Hołyst and Wojciech T. Gózdź. Fluctuating Euler characteristics, topological disorder line, and passages in the lamellar phase. *J. Chem. Phys.*, 106(11) :4773–4780, 1997. 65, 70
- [52] Robert Hołyst and Bartosz Przybylski. Topological lifshitz line, off-specular scattering, and mesoporous materials. *Phys. Rev. Lett.*, 85(1) :130–133, 2000. 65
- [53] Marianne Impéror-Clerc and Patrick Davidson. An X-ray scattering study of flow-aligned samples of a lyotropic liquid-crystalline hexagonal phase. *Eur. Phys. J. B*, 9 :93–104, 1999. 54, 55

- [54] Martin In, Gregory G. Warr, and Raoul Zana. Dynamics of branched threadlike micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 83(11) :2278–2281, 1999. 75
- [55] Jacob N. Israelachvili. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, London, 2 edition, 1992. 46, 58, 71
- [56] Mikael Jonströmer, Bengt Jönsson, and Björn Lindman. Self-diffusion in nonionic surfactant-water systems. *J. Phys. Chem.*, 95(8) :3293–3300, 1991. 12
- [57] Hermann Karcher. The triply periodic minimal surfaces of Alan Schoen and their mean curvature companions. *Manuscr. Math.*, 64 :291–357, 1989. 48
- [58] Tadashi Kato. Surfactant self-diffusion and networks of wormlike micelles in concentrated solutions of nonionic surfactants. *Progr. Colloid Polym. Sci.*, 100 :15–18, 1996. 75, 86
- [59] Tadashi Kato, Shin-ichi Anzai, and Tsutomu Seimiya. Light scattering from semidilute solutions of nonionic surfactants ( $C_{12}E_5$  and  $C_{12}E_8$ ) and the scaling law. *J. Phys. Chem.*, 94(18) :7255–7259, 1990. 95
- [60] Tadashi Kato and Tsutomu Seimiya. Study on intermicellar interactions and micelle size distribution in aqueous solutions of nonionic surfactants by measurements of mutual diffusion and self-diffusion coefficients. *J. Phys. Chem.*, 90(14) :3159–3167, 1986. 85
- [61] Tadashi Kato, Toshiaki Terao, and Tsutomu Seimiya. Intermicellar migration of surfactant molecules in entangled micellar solutions. *Langmuir*, 10(12) :4468–4474, 1994. 86
- [62] Tadashi Kato, Nobuya Toguchi, Toshiaki Terao, and Tsutomu Seimiya. Structure of networks formed in concentrated solutions of nonionic surfactant studied by the pulsed-gradient spin-echo method. *Langmuir*, 11(12) :4661–4664, 1995. 75, 86, 87
- [63] A. Khatory, F. Kern, F. Lequeux, J. Appell, G. Porte, N. Morie, A. Ott, and W. Urbach. Entangled versus multiconnected network of wormlike micelles. *Langmuir*, 9(4) :933–939, 1993. 86, 87
- [64] A. Khatory, F. Lequeux, F. Kern, and S. J. Candau. Linear and nonlinear viscoelasticity of semidilute solutions of wormlike micelles at high salt content. *Langmuir*, 9(6) :1456–1464, 1993. 75
- [65] Maurice Kléman. *Points, Lines and Walls : in Liquid Crystals, Magnetic Systems, and Various Disordered Media*. John Wiley, New York, 1983. 70
- [66] L. D. Landau, E. M. Lifshitz, and L. P. Pitaevskii. *Electrodynamics of Continuous Media*. Butterworth–Heinemann Ltd., Oxford, 2 edition, 1995. 30
- [67] Ronald G. Larson. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Topics in Chemical Engineering. Oxford University Press, New York • Oxford, 1999. 86

- [68] Danilo D. Lasič. Spin labeling electron spin resonance study of the shape of nonionic detergent micelles. *J. Coll. Interface Sci.*, 113(1) :188–192, 1986. 95
- [69] François Lequeux. Reptation of connected wormlike micelles. *Europhys. Lett.*, 19(8) :675–681, 1992. 75, 87
- [70] Björn Lindman and Håkan Wennerström. Nonionic micelles grow with increasing temperature. *J. Phys. Chem.*, 95(15) :6053–6054, 1991. 86, 95
- [71] Francesco Mallamace and Domenico Lombardo. Light-scattering studies on water–nonionic-amphiphile solutions. *Phys. Rev. E*, 51(3) :2341–2348, 1995. 86
- [72] Sylvio May, Yardena Bohbot, and Avinoam Ben-Shaul. Molecular theory of bending elasticity and branching of cylindrical micelles. *J. Phys. Chem. B*, 101(43) :8648–8657, 1997. 87
- [73] D. John Mitchell, Gordon J. Tiddy, Lorraine Waring, Theresa Bostock, and Malcolm P. McDonald. Phase behaviour of polyoxyethylene surfactants with water. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79 :975–1000, 1983. 10
- [74] M. Monduzzi, U. Olsson, and O. Söderman. Bicontinuous ”micellar” solutions. *Langmuir*, 9(11) :2914–2920, 1993. 63, 86, 87
- [75] David C. Morse. Topological instabilities and phase behavior of fluid membranes. *Phys. Rev. E*, 50(4) :R2423–R2426, 1994. 65
- [76] Janaky Narayanan, C. Manohar, F. Kern, F. Lequeux, and S. J. Candau. Linear viscoelasticity of wormlike micellar solutions found in the vicinity of a vesicle-micelle transition. *Langmuir*, 13(20) :5235–5243, 1997. 75, 86
- [77] K. L. Ngai. Interpretation of dynamical properties of polymeric cluster solutions. In S.-H. Chen, J. S. Huang, and P. Tartaglia, editors, *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, volume 369 of *NATO ASI Series, Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 221–228. Kluwer, Dordrecht, 1992. 86
- [78] Per-Gunnar Nilsson, Håkan Wennerström, and Björn Lindman. Structure of micellar solutions of nonionic surfactants. Nuclear magnetic resonance self-diffusion and proton relaxation studies of poly(ethylene oxide) alkyl ethers. *J. Phys. Chem.*, 87(8) :1377–1385, 1983. 12, 95
- [79] B. W. Ninham, I. S. Barnes, S. T. Hyde, P. J. Derian, and T. N. Zemb. Random connected cylinders : A new structure in three-component microemulsions. *Europhys. Lett.*, 4(5) :561–568, 1987. 86
- [80] Ben O’Shaughnessy and Jane Yu. Rheology of wormlike micelles : Two universality classes. *Phys. Rev. Lett.*, 74(21) :4329–4332, 1995. 86
- [81] Patrick Oswald. Relationship between permeation and screw dislocations in the lamellar phases. *C. R. Acad. Sci. Ser. Gen., Ser. 2*, 304(17) :1043–1046, 1987. 70

- [82] Patrick Oswald, Jean-Christophe G eminard, Lubor Lej cek, and Laurent Sallen. Non-linear analysis of stripe texture in hexagonal lyotropic mesophases. *J. Phys. II (France)*, 6 :281–303, 1996. [54](#)
- [83] Patrick Oswald, Marc Moulin, Pascal Metz, Jean-Christophe Géminard, Paul Sotta, and Laurent Sallen. An improved directional growth apparatus for liquid crystals : applications to thermotropic and lyotropic systems. *J. Phys. III (France)*, 3(9) :1891–1907, 1993. [19](#)
- [84] Patrick Oswald and Pawel Pieranski. *Les cristaux liquides. Concepts et propriétés physiques illustr es par des expériences*. Gordon and Breach, Paris, 2000. [60](#)
- [85] Snabre P. and Porte G. Viscosity of the  $L_3$  phase in amphiphilic systems. *Europhys. Lett.*, 13(7) :641–645, 1990. [84](#)
- [86] Jean-François Palierne. *Propriétés mécaniques de Cristaux Liquides discotiques*. PhD thesis, Université de Paris-Sud, Centre d’Orsay, 1984. [28](#)
- [87] Lirio Paz, J. M. Di Meglio, M. Dvolaitzky, R. Ober, and C. Taupin. Highly curved defects in lyotropic (nonionic) lamellar phases. origin and role in hydration process. *J. Phys. Chem.*, 88(16) :3415–3418, 1984. [12](#), [65](#), [70](#), [71](#)
- [88] Pawel Pieranski. Mesures de  $G$ . résultats non publi es. [81](#)
- [89] G. Porte, R. Gomati, O. El Haitamy, J. Appell, and J. Marignan. Morphological transformations of the primary surfactant structures in brine-rich mixtures of ternary systems (surfactant/alcohol/brine). *J. Phys. Chem.*, 90(22) :5746–5751, 1986. [75](#), [86](#)
- [90] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery. *Numerical Recipes in Fortran 77*. Cambridge University Press, Cambridge, 1992. [20](#)
- [91] Sudhakar Puvvada and Daniel Blankshtein. Molecular–thermodynamic approach to predict micellization, phase behaviour and phase separation of micellar solutions. I. Application to nonionic surfactants. *J. Chem. Phys.*, 92(6) :3710–3724, 1990. [58](#), [71](#)
- [92] Yves Qu er e. *Physics of Materials*. Gordon and Breach, 1998. [79](#)
- [93] Srinivasa R. Raghavan, Håkan Edlund, and Eric W. Kaler. Cloud-point phenomena in wormlike systems containing cationic surfactant and salt. *Langmuir*, 18(4) :1056–1064, 2002. [86](#)
- [94] Yannick Ran on and Jean Charvolin. Epitaxial relationships during phase transformations in a lyotropic liquid crystal. *J. Phys. Chem.*, 92(9) :2646–2651, 1988. [11](#), [48](#), [65](#), [113](#)
- [95] Yannick Ran on and Jean Charvolin. Fluctuations and phase transformations in a lyotropic liquid crystal. *J. Phys. Chem.*, 92(22) :6339–6344, 1988. [48](#)
- [96] J. C. Ravey. Lower consolute curve related to micellar structure of nonionic surfactants. *J. Coll. Interface Sci.*, 94(1) :289–291, 1983. [85](#), [86](#)

- [97] H. Rehage and H. Hoffmann. Rheological properties of viscoelastic surfactant systems. *J. Phys. Chem.*, 92(16) :4712–4719, 1988. 87
- [98] Walter H. Richtering, Walter Burchard, E. Jahns, and H. Finkelmann. Light scattering from aqueous solutions of a nonionic surfactant ( $C_{14}E_8$ ) in a wide concentration range. *J. Phys. Chem.*, 92(21) :6032–6040, 1988. 86
- [99] D. Roux and C. Coulon. Modelling interactions in microemulsion phases. *J. Phys. (France)*, 47(7) :1257–1264, 1986. 58
- [100] Laurent Sallen. *Élasticité et croissance d'une phase hexagonale lyotrope*. PhD thesis, École Normale Supérieure de Lyon, 1996. 12, 18, 45, 47, 48, 53, 78
- [101] Laurent Sallen, Patrick Oswald, and Paul Sotta. Diffusion in the micellar and hexagonal phases of the  $C_{12}EO_6/H_2O$  mixture : A directional-growth study. *J. Phys. II (France)*, 7(1) :107–138, 1997. 12, 13, 81
- [102] Laurent Sallen, Paul Sotta, and Patrick Oswald. Pretransitional effects near the hexagonal-micellar phase transition of the  $C_{12}EO_6/H_2O$  lyotropic mixture. *J. Phys. Chem. B*, 101(25) :4875–4881, 1997. 55, 56
- [103] V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, and D. Roux. Flow behavior and shear induced transition near an isotropic/nematic transition in equilibrium polymers. *Langmuir*, 10(3) :955–961, 1994. 86
- [104] W. Schnepf, S. Disch, and C. Schmidt.  $H^2$  NMR-study on the lyomesophases of the system hexaethylene glycol dodecyl methyl-ether water – temperature-dependence of quadrupole splittings. *Liq. Cryst.*, 14(3) :843–852, 1993. 65
- [105] Jonathan V. Selinger and Robijn F. Bruinsma. Hexagonal and nematic phases of chains. I. Correlation functions. *Phys. Rev. A*, 43(6) :2910–2921, 1991. 58
- [106] Jonathan V. Selinger and Robijn F. Bruinsma. Hexagonal and nematic phases of chains. II. Phase transitions. *Phys. Rev. A*, 43(6) :2922–2931, 1991. 58
- [107] Robin L. Blumberg Selinger. Diffusion in a smectic liquid crystal with screw dislocations. *Phys. Rev. E*, 65(5) :051702, 2002. 71
- [108] A. N. Semenov. Dynamical correlation function of polymer density fluctuations in concentrated solutions. *Physica A*, 166 :263–287, 1990. 86
- [109] Yu. A. Shchipunov and H. Hoffmann. Growth, branching, and local ordering of lecithin polymer-like micelles. *Langmuir*, 14(22) :6350–6360, 1998. 86
- [110] R. Sigel, S. Pispas, D. Vlassopoulos, N. Hadjichristidis, and G. Fytas. Structural relaxation of dense suspensions of soft giant micelles. *Phys. Rev. Lett.*, 83(22) :4666–4669, 1999. 99
- [111] T. Sottmann and R. Strey. Ultralow interfacial tensions in water- $n$ -alkane-surfactant systems. *J. Chem. Phys.*, 106(20) :8606–8615, 1997. 70

- [112] R. Strey. Water–nonionic surfactant systems, and the effect of additives. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(3) :182–189, 1996. [65](#), [76](#), [87](#), [88](#), [89](#)
- [113] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, and P. Bassereau. Freeze-fracture electron-microscopy of dilute lamellar and anomalous isotropic ( $L_3$ ) phases. *Langmuir*, 6(11) :1635–1639, 1990. [65](#)
- [114] R. Strey, W. Jahn, G. Porte, J. Marignan, and U. Olsson. Fluid membranes in the Water/NaCl-AOT system : A study combining small-angle neutron-scattering, electron microscopy and NMR self-diffusion. In S.-H. Chen, J. S. Huang, and P. Tartaglia, editors, *Structure and Dynamics of Strongly Interacting Colloids and Supramolecular Aggregates in Solution*, volume 369 of *NATO ASI Series, Series C : Mathematical and Physical Sciences*, pages 351–363. Kluwer, Dordrecht, 1992. [65](#)
- [115] Igal Szleifer, Diego Kramer, Avinoam Ben-Shaul, Didier Roux, and William M. Gelbart. Curvature elasticity of pure and mixed surfactant films. *Phys. Rev. Lett.*, 60(19) :1966–1969, 1988. [49](#)
- [116] Charles Tanford, Yasuhiko Nozaki, and Michael F. Rohde. Size and shape of globular micelles formed in aqueous solution by  $n$ -alkyl polyoxyethylene ethers. *J. Phys. Chem.*, 81(16) :1555–1560, 1977. [86](#), [95](#)
- [117] P. Tolédano and A. M. Figueiredo Neto, editors. *Phase Transitions in Complex Fluids*. World Scientific, Singapore, 1998. [10](#)
- [118] R. Triolo, L. J. Magid, J. S. Johnson, and H. R. Child. Small-angle neutron scattering from aqueous micellar solutions of a nonionic surfactant as a function of temperature. *J. Phys. Chem.*, 86(19) :3689–3695, 1982. [85](#)
- [119] Corinne Vinches, Claude Coulon, and Didier Roux. Viscosity of sponge phase in porous medium. *J. Phys. II (France)*, 2(3) :453–469, 1992. [84](#)
- [120] C. H. Wang. Dynamic light scattering and viscoelasticity of a binary polymer solution. *Macromolecules*, 25(5) :1524–1529, 1992. [86](#)
- [121] Eric R. Weeks, J. C. Crocker, Andrew C. Levitt, Andrew Schofield, and D. A. Weitz. Imaging of structural relaxation near the colloidal glass transition. *Science*, 287 :627–630, 2000. [99](#)
- [122] R. Zana and C. Weill. Effect of temperature on the aggregation behaviour of nonionic surfactants in aqueous solutions. *J. Phys. (France) Lett.*, 46(20) :L953–L960, 1985. [86](#)
- [123] M. Zulauf, K. Weckström, J.B. Hayter, V. Degiorgio, and M. Corti. Neutron scattering study of micelle structure in isotropic aqueous solutions of poly(oxyethylene) amphiphiles. *J. Phys. Chem.*, 89(15) :3411–3417, 1985. [85](#), [99](#)



# Table des figures

1.1	Diagramme de phases du mélange $C_{12}EO_6/H_2O$ . . . . .	10
1.2	Structure de la phase hexagonale $H_\alpha$ . . . . .	10
1.3	Structure de la phase cubique $V_1$ (d'après [94]) . . . . .	11
1.4	Structure de la phase lamellaire $L_\alpha$ . . . . .	11
1.5	Structure de la phase isotrope $I_1$ à faible concentration . . . . .	12
2.1	Échantillon (schéma) . . . . .	18
2.2	Montage expérimental pour le FRAP . . . . .	20
2.3	Image de la tache de photoblanchiment . . . . .	21
3.1	Matériau sous cisaillement . . . . .	23
3.2	Différentes formes possibles de $G(t)$ . . . . .	24
3.3	Schéma du modèle de Maxwell . . . . .	26
3.4	$G^*(\omega)$ pour le modèle de Maxwell . . . . .	27
3.5	Deux modèles de Maxwell bien séparés . . . . .	28
3.6	Deux modèles de Maxwell proches . . . . .	29
3.7	Piézo-rhéomètre (schéma) . . . . .	29
3.8	Géométrie de l'écoulement . . . . .	30
4.1	Diffusion de la lumière par les inhomogénéités d'indice . . . . .	34
4.2	Corrélateur linéaire . . . . .	37
4.3	Corrélateur logarithmique . . . . .	38
4.4	Fonctions de corrélation . . . . .	38
4.5	Schéma du montage . . . . .	40
5.1	Structure de la phase hexagonale directe $H_\alpha$ . . . . .	46
5.2	Structures possibles pour la phase isotrope . . . . .	46
5.3	Structures possibles pour les défauts dans la phase hexagonale . . . . .	47
5.4	Diagramme de phases : détail . . . . .	47
5.5	$D_{\parallel}$ , $D_{\perp}$ et $D_I$ pour $c = 50\%$ . . . . .	49
5.6	Détail de $D_{\perp}$ pour $c = 50\%$ . . . . .	50
5.7	Simulations numériques : $r(x)$ pour différents $\tau$ . . . . .	52
5.8	Diffusion pour $\tau$ grand . . . . .	52

5.9	Diffusion pour $\tau$ petit . . . . .	53
5.10	Profil du pic de Bragg (10) . . . . .	54
5.11	Paramètre de maille $a(T)$ . . . . .	55
5.12	Fraction de molécules dans les défauts $f(T)$ . . . . .	56
5.13	Spectre RX de la phase isotrope . . . . .	57
5.14	Spectre RX de la phase isotrope – ajustement lorentzien . . . . .	57
5.15	$D(T)$ pour pour $c = 43.6, 50$ et $55.4\%$ . . . . .	59
5.16	$D_{\perp}(T)$ pour $c = 43.6, 50$ et $55.4\%$ . . . . .	60
5.17	Image de l'interface et profil de concentration . . . . .	61
5.18	Profils de concentration pour différentes vitesses . . . . .	62
6.1	Coefficients de diffusion à la transition cubique – isotrope . . . . .	63
7.1	Défauts ponctuels dans les phases lamellaires . . . . .	66
7.2	Phase lamellaire en ancrage planaire . . . . .	66
7.3	Domaine planaire ordonné . . . . .	67
7.4	$D_{\perp}$ et $D_I$ pour $c = 65\%$ (sonde hydrophobe) . . . . .	68
7.5	$D_{\parallel}$ pour $c = 65\%$ (sonde hydrophobe) . . . . .	68
7.6	$D_{\perp}$ et $D_I$ pour $c = 65\%$ (sonde hydrophile) . . . . .	69
7.7	$D_{\parallel}$ pour $c = 65\%$ (sonde hydrophile) . . . . .	69
8.1	$G'$ et $G''$ en fonction de $\omega$ pour différentes températures . . . . .	77
8.2	Ajustement typique des données . . . . .	77
8.3	$\eta_0$ et $\tau$ en fonction de la température . . . . .	78
8.4	Cisaillement dans un matériau composé d'unités élastiques . . . . .	79
8.5	$\Omega(q^2)$ pour différentes températures . . . . .	80
8.6	$\Omega(q^2)$ pour $T = 43$ °C (échelle log) . . . . .	83
9.1	Viscosité à basse fréquence pour différentes concentrations . . . . .	88
9.2	Données de rhéologie pour $c = 35\%$ . . . . .	89
9.3	Données de rhéologie pour $c = 30\%$ . . . . .	90
9.4	Données de rhéologie pour $c = 25\%$ . . . . .	90
9.5	Données de rhéologie pour $c = 18\%$ . . . . .	91
9.6	$C_{12}EO_6/H_2O$ à $25\%$ , $50$ °C : corrélogramme . . . . .	93
9.7	$C_{12}EO_6/H_2O$ à $25\%$ : $\Omega(q^2)$ et $D(T)$ . . . . .	93
9.8	$C_{12}EO_6/H_2O$ à $35\%$ : $\Omega(q^2)$ et $D(T)$ . . . . .	94
9.9	Coefficient de diffusion $D(T)$ . . . . .	94
9.10	Diffusion statique ; $I(0)$ . . . . .	95
9.11	$C_{12}EO_8/H_2O$ $35\%$ , $50$ °C : corrélogramme . . . . .	96
9.12	$C_{12}EO_8/H_2O$ $35\%$ : $\Omega_1/q^2$ . . . . .	96
9.13	$C_{12}EO_8/H_2O$ $35\%$ : $\Omega_2/q^2$ . . . . .	97

9.14	$C_{12}EO_8/H_2O$ 35% : $r = a_2/a_1$ . . . . .	97
9.15	$C_{12}EO_8/H_2O$ 35% : spectres statiques . . . . .	98
9.16	Paramètres $D_1$ , $D_2$ , $\xi$ et $r(q = 0)$ . . . . .	99

---

**Résumé :** La première partie de ce travail a consisté en l'étude des effets prétransitionnels qui apparaissent en chauffant dans les phases ordonnées du mélange binaire lyotrope C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O à l'approche de la transition vers la phase isotrope. En employant une technique de photoblanchiment, nous avons déterminé les coefficients de diffusion de sondes fluorescentes en fonction de la température. Nous avons montré que des défauts structuraux connectant les agrégats de surfactant apparaissent dans les phases lamellaire et hexagonale et nous avons déterminé leur structure et leur densité. Nous en avons déduit que la phase isotrope est fortement connectée au voisinage des mésophases. Cette conclusion est confirmée par le fait que le coefficient de diffusion ne varie pas à la transition entre la phase isotrope et la phase cubique, elle-même fortement connectée. Nous avons ensuite exploré les propriétés dynamiques de la phase isotrope à haute concentration en combinant la diffusion dynamique de la lumière avec des expériences de rhéologie à haute fréquence. Nous avons mis en évidence un temps de relaxation terminale extrêmement court (de l'ordre de la microseconde) et avons expliqué ce comportement dans le cadre de théories déjà existantes sur la rhéologie des micelles connectées en incluant l'effet de l'ordre local.

**Mots-clés :** surfactants non-ioniques, effets prétransitionnels, connectivité, photoblanchiment, rhéologie, ordre local, diffusion de la lumière.

---

**Abstract :** The first part of this work concerned the study of the pretransitional effects that appear upon heating in the ordered phases of the binary lyotropic mixture C<sub>12</sub>EO<sub>6</sub>/H<sub>2</sub>O on approaching the transition towards the isotropic phase. Using a photobleaching technique, we measured the diffusion constants of fluorescent dyes as a function of temperature. We showed that structural defects connecting the surfactant structure appear in the lamellar and hexagonal phases and determined their structure and density. We inferred that the isotropic phase itself is highly connected close to the mesophases. This conclusion is supported by the fact that the diffusion constant does not vary at the transition between the isotropic and cubic bicontinuous phases.

We then explored the dynamical properties of the isotropic phase at high concentration using both high-frequency rheology and dynamic light scattering techniques. We find an extremely short (in the microsecond range) terminal relaxation time that we explain in the light of already existing theories on the flow behaviour of connected micelles taking into account the effect of local order.

**Keywords :** non-ionic surfactants, pretransitional effects, connectivity, photobleaching, rheology, local order, light scattering.

---