



HAL
open science

Etude structurale des microémulsions par effet Kerr et R.M.N.

Paul Guering

► **To cite this version:**

Paul Guering. Etude structurale des microémulsions par effet Kerr et R.M.N.. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Paris Sud - Paris XI, 1985. Français. NNT: . tel-00011854

HAL Id: tel-00011854

<https://theses.hal.science/tel-00011854v1>

Submitted on 9 Mar 2006

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.

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



T H E S E
présentée pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR en SCIENCES de l'Université de PARIS-SUD

Spécialité : Sciences Physiques

par

Paul-Henri GUERING

Sujet de la thèse :

"ETUDE STRUCTURALE DES MICROEMULSIONS PAR EFFET KERR
ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE".

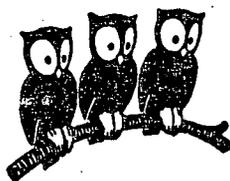
Soutenue le 12 Novembre 1985 devant la Commission d'examen

M. E. GUYON)	Président
Mme A.M. CAZABAT)	Examineurs
M. V. DEGIORGIO		
M. J. DUPONT-ROC		
M. B. LINDMAN		
Mme C. TAUPIN		

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

LABORATOIRE DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



T H E S E
présentée pour obtenir
le diplôme de DOCTEUR en SCIENCES de l'Université de PARIS-SUD

Spécialité : Sciences Physiques

par

Paul-Henri GUERING

Sujet de la thèse :

"ETUDE STRUCTURALE DES MICROEMULSIONS PAR EFFET KERR
ET RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE".

Soutenue le 12 Novembre 1985 devant la Commission d'examen

M. E. GUYON)	Président
Mme A.M. CAZABAT)	Examineurs
M. V. DEGIORGIO)	
M. J. DUPONT-ROC)	
M. B. LINDMAN)	
Mme C. TAUPIN)	

NAME GUERING Paul-Henri

TITLE "Structural study of microemulsions by transient electric birefringence and N.M.R. ."

ABSTRACT

The structure of microemulsions is investigated using various experimental techniques. Structural changes are investigated through dynamic properties.

At low water content, various oil in water microemulsions are studied by light scattering using the model of dispersed interactive droplets.

At higher water concentration electric conductivity probes macroscopic clusters over short times.

By electric birefringence we probe and analyze the transient clustering on a microscopic scale. The first step of this aggregation is a dimer (cluster of two droplets). Finally the Fourier transform pulsed gradient spin echo N.M.R. method provides multicomponent molecular self diffusion data in three systems. We deduce information on solution microstructure.

KEYWORDS Microemulsion, transient electric birefringence, self diffusion, N.M.R., dynamic light scattering.

Messieurs le Professeur J. BROSSEL et J. DUPONT-ROC ont accepté de m'accueillir au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ecole Normale Supérieure pour réaliser ce travail. Je leur en suis reconnaissant.

J'ai pu bénéficier d'une bourse de Docteur-Ingénieur grâce à l'appui de M. P. BÔTHOREL, Directeur du Gréco Microémulsion, je l'en remercie.

Une partie de ce travail a été réalisée dans le département de Physico-Chimie de l'Université de Lund en Suède. Je remercie Monsieur le Professeur Bjorn LINDMAN de m'y avoir accueilli et d'avoir mis à ma disposition son montage de mesure de coefficients d'autodiffusion en R.M.N. Son attention et sa compétence m'ont beaucoup aidé.

C'est un plaisir pour moi de remercier tout particulièrement A.M. CAZABAT qui a guidé ce travail. Son enthousiasme, ses nombreux conseils et son aide efficace pour l'élaboration de ce mémoire m'ont été d'un précieux soutien.

Je remercie aussi D. LANGEVIN et J. MEUNIER pour l'attention qu'ils ont portée à ce travail. D. CHATENAY m'a souvent aidé avec gentillesse et compétence. Je tiens à le remercier.

Je suis reconnaissant envers Monsieur E. GUYON d'avoir bien voulu présider ce jury et envers Madame C. TAUPIN et Monsieur V. DEGIORGIO d'avoir accepté d'y participer.

Je remercie également M. PAILLETTE pour ses conseils judicieux pour l'expérience d'effet Kerr.

Mes remerciements vont aussi aux chercheurs et techniciens du laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour l'ambiance sympathique qu'ils savent entretenir au laboratoire. Je pense en particulier à O. ABILLON D. GUEST, C. STENVOT, V. THOMINET et W. URBACH.

J'aimerais exprimer ma gratitude, et c'est peu, à Madame P. BOUNIOL qui a tapé ce mémoire avec une gentillesse et une remarquable dextérité dans un délai très court. Je remercie aussi Madame MOISSENET pour le dessin des figures et Madame AUDOIN pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	6
<u>CHAPITRE I : LES MICROEMULSIONS ET LEURS STRUCTURES</u>	10
A - MOLECULES TENSIOACTIVES ET MICROEMULSIONS	10
1 - Tension superficielle entre deux liquides	10
2 - Tensioactifs	10
3 - Emulsification spontanée	12
4 - Les microémulsions	13
B - LA STRUCTURE DES MICROEMULSIONS	20
I - MODELES THEORIQUES	20
1) Stabilité thermodynamique	20
2) Modèles de structure en gouttelettes	21
3) Modèles aléatoires et structures bicontinues	22
II - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE	23
1) Problèmes à résoudre	23
2) Approche expérimentale choisie	24
a) Choix des techniques	24
b) Choix des systèmes	25
REFERENCES	32
<u>CHAPITRE II : CARACTERISATION DES MICROEMULSIONS PAR DIFFUSION</u> <u>DE LUMIERE ET CONDUCTIVITE</u>	35
A - CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LUMIERE	35
I - INTRODUCTION	35
II - INTENSITE DIFFUSEE PAR DES PARTICULES SPHERIQUES EN INTERACTION	35
1) Evaluation de la pression osmotique π	36
2) Détermination du volume v et du coefficient du viriel B	39
III - DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	40
1) Autocorrélation de l'intensité	40
2) Relation entre le coefficient de diffusion collectif D_c et le coefficient d'autodiffusion D_S	41
3) Variation de D_c avec la fraction volumique	42
IV - PARTIE EXPERIMENTALE	42
1) Montage et enregistrement des données	42
2) Dépouillement des fonctions d'autocorrélation	42

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX	44
1) Systèmes quaternaires	44
- Présentation	44
- Discussion	44
2) Systèmes ternaires	48
- Présentation	48
- Discussion	48
VI - CONCLUSION DE L'ETUDE PAR DIFFUSION DE LUMIERE	50
B - CONDUCTIVITE DANS LES MICROEMULSIONS	52
I - INTRODUCTION	52
II - PERCOLATION ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE	52
- Percolation brassée	52
III - MESURES DE CONDUCTIVITE	53
1) Expériences	53
2) Interprétation des résultats	53
a) Microémulsions quaternaires	53
b) Systèmes ternaires	56
IV - CONCLUSION DE L'ETUDE DE CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LUMIERE ET CONDUCTIVITE	57
REFERENCES	58

CHAPITRE III : MESURES DE BIREFRINGENCE ELECTRIQUE TRANSITOIRE
DANS LES MICROEMULSIONS

INTRODUCTION GENERALE	61
A - RAPPELS THEORIQUES	62
I - INTRODUCTION	62
II - CALCUL DE LA CONSTANCE DE KERR	63
1) Cas d'un ellipsoïde de révolution	63
2) Calcul de la biréfringence en présence d'un champ électrique orientant	64
3) Relations dans le cas général	67
4) Cas d'un solvant peu conducteur	68
III - CINETIQUE DE L'EFFET KERR	69
1) Evolution en l'absence de champ électrique	69
2) Evolution en présence du champ électrique	70
B - PARTIE EXPERIMENTALE	74
I - GENERATEUR DE HAUTE TENSION	74

II - SYSTEME DE DETECTION DE LA BIREFRINGENCE	74
1) Principe	74
2) Description du montage	77
3) Système d'enregistrement	78
III - MESURES ET LIMITES EXPERIMENTALES	79
1) Réglage	79
2) Calcul de l'effet joule	81
3) Mesure de la constante de Kerr	82
4) Analyse des courbes de la relaxation de la biréfringence	84
C - PREVISION DES RESULTATS DANS LE DOMAINE DILUE ($\phi \leq 3\%$).....	87
I - LA CONSTANTE DE KERR	87
II - CINETIQUE DE L'EFFET KERR	89
a) Temps de rotation	89
b) Cinétiques pour les différents modèles	90
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX	92
- Constante de Kerr	92
- Cinétique de l'effet Kerr	92
D - INTERPRETATION DES RESULTATS DANS LE DOMAINE DILUE	101
I - CONSTANTE DE KERR	101
1) Modèles de dimères	101
α) Systèmes quaternaires	101
β) Systèmes ternaires	102
2) Analyse quantitative	103
3) Discussion	104
- Systèmes quaternaires	104
- Systèmes ternaires	108
II - CINETIQUE DE L'EFFET KERR	108
Systèmes ternaires	108
- Analyse du temps de relaxation	108
- Poids	109
III - CONCLUSION DES EXPERIENCES D'EFFET KERR A FAIBLE FRACTION VOLUMIQUE	109
E - PREVISION DES RESULTATS DANS LE DOMAINE PLUS CONCENTRE	110
- Constante de Kerr	110
- Cinétique de la biréfringence	110
F - INTERPRETATION DANS LE DOMAINE CONCENTRE	111
Discussion	111

I - CONSTANCE DE KERR	111
II - CINETIQUE	111
1) Microémulsions ATB	111
2) Systèmes ternaires et quaternaires (autres que ATB)	114
3) Temps de vie des amas : relation avec les interactions	115
4) Taille des amas observés par effet Kerr	118
G - EFFET KERR NEGATIF	120
1) Présentation	120
2) Discussion	123
H - CONCLUSION DES EXPERIENCES D'EFFET KERR	127
REFERENCES	130
<u>CHAPITRE IV : MESURE DE COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION PAR TECHNI-</u> <u>QUE D'ECHO DE SPIN R.M.N. EN PRESENCE D'IMPULSIONS</u> <u>DE GRADIENT DE CHAMP</u>	133
A - PRINCIPE THEORIQUE	133
I - RAPPEL HISTORIQUE	133
II - RAPPELS SUR UNE EXPERIENCE D'ECHO DE SPIN : DESCRIPTION CLASSIQUE	134
III - DESCRIPTION DE LA SEQUENCE $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$	135
IV - ATTENUATION DE L'ECHO AVEC UN GRADIENT DE CHAMP	137
B - PARTIE EXPERIMENTALE	141
I - SPECTROMETRE	141
II - PARTICULARITE DE L'EXPERIENCE	141
III - MESURE DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS D'UNE MICROEMULSION	143
a) Etalonnage de l'intensité du gradient de champ G	145
b) Evaluation des coefficients d'autodiffusion des divers consti- tuants	145
- Le toluène : D_{tol}	145
- Les alcools : D_{alc}	146
- Le tensioactif	146
- L'eau	146
- Restriction à la mesure de D_{H_2O}	148
c) Résultats	148
IV - RELATION ENTRE DIFFUSION MOLECULAIRE ET STRUCTURE	154
a) Structure en gouttelettes dispersées	154
b) Structure bicontinue	155
c) Dispersion moléculaire	156
V - INTERPRETATION DES RESULTATS	156
a) Type sphère dure ATP	156
b) Système à interaction fortement attractive αTB	157

c) Systèmes à salinité variable	158
- Discussion	158
- Domaine Winsor I , Winsor II ($S < S_1$ et $S > S_2$)	158
- Domaine Winsor III	159
REFERENCES	163
CONCLUSION	165

INTRODUCTION

Une microémulsion est un liquide transparent peu visqueux constitué d'un mélange thermodynamiquement stable d'eau, d'hydrocarbure (huile), de tensioactif et éventuellement de cotensioactif (alcool).

L'intérêt porté aux microémulsions tient à leur fort pouvoir de solubilisation et aux propriétés de grande surface de contact et de confinement de ce milieu finement dispersé.

Les utilisations dans le domaine industriel ont précédé de plusieurs décennies une connaissance précise de leur structure. Nous citerons le développement de cires liquides, d'huile de coupe pour le travail des métaux, les cosmétiques, les peintures.

Parmi les applications récentes, on notera que les microémulsions sont employées pour la préparation de grains très fins bien calibrés (taille $\sim 100 \text{ \AA}$) comme des catalyseurs métalliques, des microlatex ou des colloïdes magnétiques. Enfin, elles peuvent être utilisées pour améliorer le rendement de certaines réactions chimiques qui font intervenir des constituants non miscibles. Quand la réaction est effectuée en milieu dispersé, la surface de contact entre les constituants est considérablement augmentée ; la cinétique de réaction devient beaucoup plus rapide. Des réactions inverses indésirables

peuvent également être défavorisées. Ces nombreuses applications nécessitent une connaissance plus précise de la structure des microémulsions et des propriétés qui en résultent. Lors du premier choc pétrolier des années 1970, de nombreux procédés de récupération assistée du pétrole ont été envisagés. Parmi eux l'emploi de microémulsions, quoique onéreux, s'est révélé très prometteur. L'intérêt pour ces systèmes s'est considérablement renforcé et a initié de nombreuses études. Plusieurs modèles de structure des microémulsions ont été proposés. Certains (réf. [1]) supposent une simple dispersion de gouttelettes (par analogie avec les émulsions). D'autres au contraire, proposent des configurations plus aléatoires (réf. [2,3]) qui peuvent rendre compte d'une bicontinuité des phases eau et huile.

Par diffusion de neutrons, il a été montré (réf. [4]) que l'image de gouttelettes sphériques microscopiques ($\approx 100 \text{ \AA}$) correspond à la structure des microémulsions quand la teneur en phase dispersée est très faible ($\approx 5\%$).

La technique de diffusion de lumière a alors permis une caractérisation de la taille de ces gouttelettes et de leurs interactions mutuelles. A ce stade, nous pouvons supposer que si les interactions entre objets sont répulsives, les gouttelettes pourront garder leur individualité à forte concentration en phase dispersée. Au contraire, avec des interactions attractives, il y aura formation d'agrégats transitoires. Les échanges de constituants entre gouttelettes lors de chocs vont devenir importants.

Ces processus d'agrégation ou d'échanges ont d'importantes conséquences sur les propriétés de transport des microémulsions (et donc leurs applications), leur analyse est donc nécessaire. Dans ce but, deux études expérimentales complémentaires ont été effectuées et sont présentées dans cette thèse.

Nous avons tout d'abord monté une expérience de biréfringence électrique transitoire. Cette expérience est adaptée à l'observation d'objets anisotropes dans des milieux peu conducteurs. Nous l'avons donc utilisée dans les microémulsions eau dans huile (les moins conductrices) pour caractériser le processus d'agrégation des gouttelettes ; c'est-à-dire déterminer le taux d'agrégation, la taille et la durée de vie de ces agrégats.

La deuxième expérience, réalisée au département de Physico-Chimie de l'Université de Lund (Suède), est une mesure de coefficient d'autodiffusion

des constituants de la microémulsion. Cette technique expérimentale consiste à mesurer en résonance magnétique nucléaire l'atténuation d'échos de spin provoquée par des impulsions de gradient de champ magnétique. On peut obtenir avec une bonne précision des coefficients de diffusion dans une gamme (10^{-11} - 10^{-9} m^2s^{-1}) bien adaptée aux microémulsions. Nous avons ainsi pu caractériser la structure en objets isolés ou non de la phase dispersée dans la phase continue. Nous avons également étudié un système à salinité variable où l'on passe continûment (par modification de la salinité de l'eau) d'une microémulsion huile dans eau à eau dans huile.

Dans le premier chapitre, nous présenterons les principaux modèles de la structure des microémulsions, et les systèmes particuliers que nous avons étudiés.

Dans le deuxième chapitre, nous résumerons les résultats obtenus précédemment par diffusion de lumière et conductivité utilisés lors de l'étude quantitative par biréfringence électrique décrite au troisième chapitre.

L'analyse des résultats d'autodiffusion par R.M.N. est donnée dans le chapitre IV .

Références de l'introduction

- [¹] J.H. Schulman and J.A. Friend, *Koll. Z.* 115, 67 (1949).
- [²] Y. Talmon, S. Prager, *J. Chem. Phys.* 69, 2984 (1978).
- [³] P.G. de Gennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
- [⁴] C.A. Miller, R. Hwan, W.J. Benton, T. Fort, *J. Coll. Int. Science* 61, 554 (1976).

CHAPITRE I

LES MICROEMULSIONS ET LEURS STRUCTURES

A - MOLECULES TENSIOACTIVES ET MICROEMULSIONS

1 - Tension superficielle entre deux liquides

Pour augmenter de manière isotherme et réversible de dA l'aire A d'une surface libre ou l'interface entre deux liquides, on doit fournir un travail dW proportionnel à dA . On appelle tension interfaciale le rapport $\frac{dW}{dA}$.

2 - Tensioactifs

Les molécules de tensioactif ont la propriété (d'où leur nom) d'abaisser la tension interfaciale entre deux liquides non miscibles, par exemple l'eau et l'huile. Elles sont composées d'une partie hydrophile et d'une partie hydrophobe, ce qui leur permet de s'adsorber préférentiellement aux interfaces.

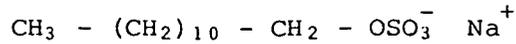
Exemples de tensioactifs

On distingue deux groupes principaux de tensioactifs suivant la nature de leur partie polaire, ionique (qui peut être anionique ou cationique) ou nonionique (qui peut être amphotère ou dipolaire).

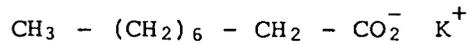
a) Tensioactifs ioniques : ce sont ceux que nous avons utilisé exclusivement.

- Les anioniques. La tête polaire s'ionise négativement. Citons quelques tensioactifs anioniques :

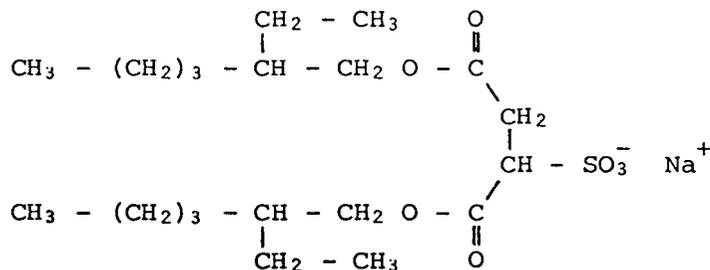
. Le sulfate de dodécyle et de sodium ou SDS :



. L'octanoate de potassium :

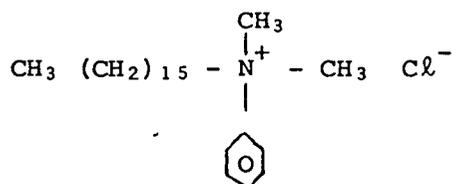


. Le diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium ou AOT ayant une double chaîne carbonée :

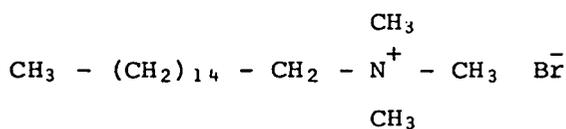


- Les cationiques. La tête polaire est ionisée positivement (sels d'ammonium quaternaire).

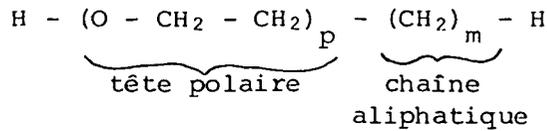
- Le chlorure de benzyldiméthyl-n-hexadécyl ammonium BHDC , comprenant un noyau benzénique latéral et une chaîne en C₁₆ :



- Le bromure d'hexadécyl triméthylammonium ou CTAB :



b) Tensioactifs non ioniques : Parmi eux nous citerons seulement le groupe des polyoxyéthylène glycols, POE notés symboliquement C_m E_p :



Quand m et p sont grands, ces tensioactifs s'apparentent à des tensioactifs polymériques.

3 - Emulsification spontanée

Si la tension entre les phases eau et huile est suffisamment abaissée par addition de tensioactif, on pourra obtenir une émulsification spontanée. C'est-à-dire que le gain d'entropie de mélange sera suffisant pour compenser le travail (tension interfaciale) à fournir pour augmenter la surface lors de la dispersion.

On obtient alors une phase thermodynamiquement stable, la microémulsion.

Une émulsion au contraire, est une dispersion thermodynamiquement instable de gouttelettes d'un liquide dans un autre. Au bout d'un temps fini, la coalescence de gouttelettes lors des collisions provoque une séparation de phases, mais ce phénomène peut être très lent (plusieurs mois). L'énergie interfaciale n'a pas été assez abaissée pour être compensée par le gain en entropie.

Pour obtenir une microémulsion, il faut un tensioactif capable d'abaisser suffisamment la tension interfaciale ($\sim 10^{-2}$ dyn/cm⁻¹) et permettre par conséquent l'émulsification spontanée.

Pour un tensioactif quelconque dans une huile et de l'eau ce sera rarement le cas. On doit souvent faire intervenir d'autres facteurs pour obtenir une microémulsion.

On pourra jouer sur la force ionique de l'eau par l'adjonction de sel (avec des tensioactifs ioniques). Mais, un second tensioactif (cotensioactif) généralement un alcool, est le plus fréquemment ajouté.

Soluble dans les deux phases eau et huile, l'alcool rend les phases aqueuse et organique plus semblables, donc abaisse la tension interfaciale entre elles. Présent aussi à l'interface, le cosurfactant augmente la densité du film de tensioactif et diminue ainsi la tension interfaciale. Enfin, il

contribue à une plus grande flexibilité du film interfacial (réf. [1^a, 1^b, 1^c]). Or, si les films sont trop rigides, ils préféreront s'organiser en structures ordonnées (lamelles). En présence d'alcool, la phase microémulsion sera ainsi favorisée de préférence à une phase lamellaire.

4 - Les microémulsions

a) Définition

Une microémulsion est donc un mélange liquide transparent peu visqueux, thermodynamiquement stable, d'eau, d'hydrocarbure, de tensioactif et éventuellement de cotensioactif.

Une propriété remarquable des phases microémulsions est leur possibilité de solubiliser de l'eau et de l'huile dans de très larges proportions. Ainsi, dans certaines microémulsions, on peut passer de manière continue sans séparation de l'huile pure à l'eau pure sous la condition d'ajouter un tensioactif et éventuellement un cotensioactif. Les microémulsions ne sont qu'une phase parmi beaucoup d'autres rencontrées dans les mélanges ternaires eau, huile, tensioactif ou quaternaires avec cotensioactif. Elles peuvent se trouver en équilibre avec d'autres phases : phase organique, phase aqueuse ou les deux. On observe aussi des phases ou des équilibres avec des phases organisées (lamellaire, cubique, hexagonale). Ces différentes situations sont habituellement représentées au moyen de diagrammes de phases.

b) Représentation d'un système ternaire ou quaternaire

Dans les systèmes à 3 constituants, l'eau E, le tensioactif T, l'hydrocarbure (ou huile) H, le mélange sera représenté par un point M situé dans le triangle équilatéral THE (figure M1) ; les compositions en T, H et E au point M sont données respectivement par MT, Mh et ME. Le long de la droite MH, par exemple, le rapport quantité d'eau sur quantité de tensioactif sera constant. Dans les mélanges quaternaires, on doit utiliser un tétraèdre régulier E, T, H et A (alcool). On peut se ramener à une représentation plane en s'intéressant à des coupes du tétraèdre par des plans, cette représentation est appelée pseudoternaire.

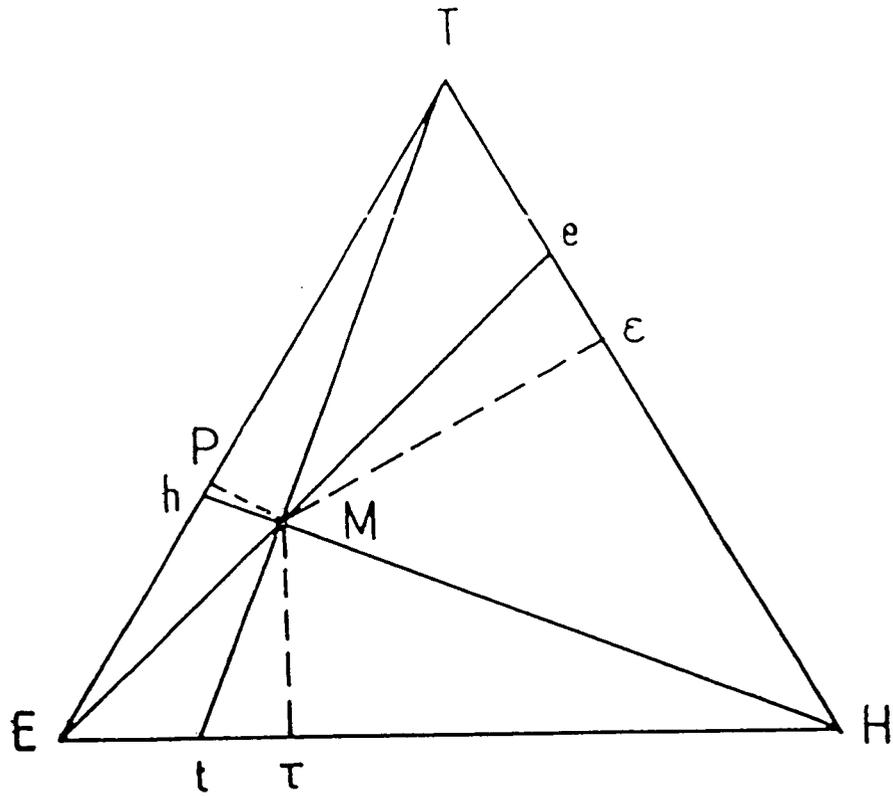
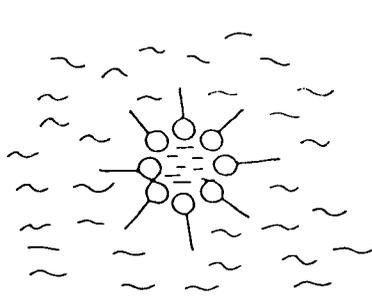


Figure M1 : Représentation d'un diagramme de phase ternaire.

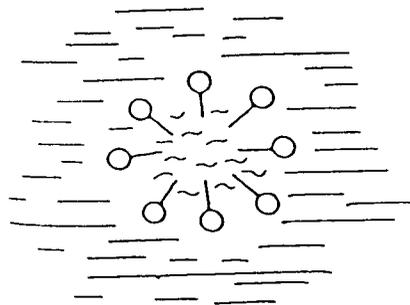
E : eau - H : huile - T : tensioactif.

Figure M2

Exemple de diagramme ternaire

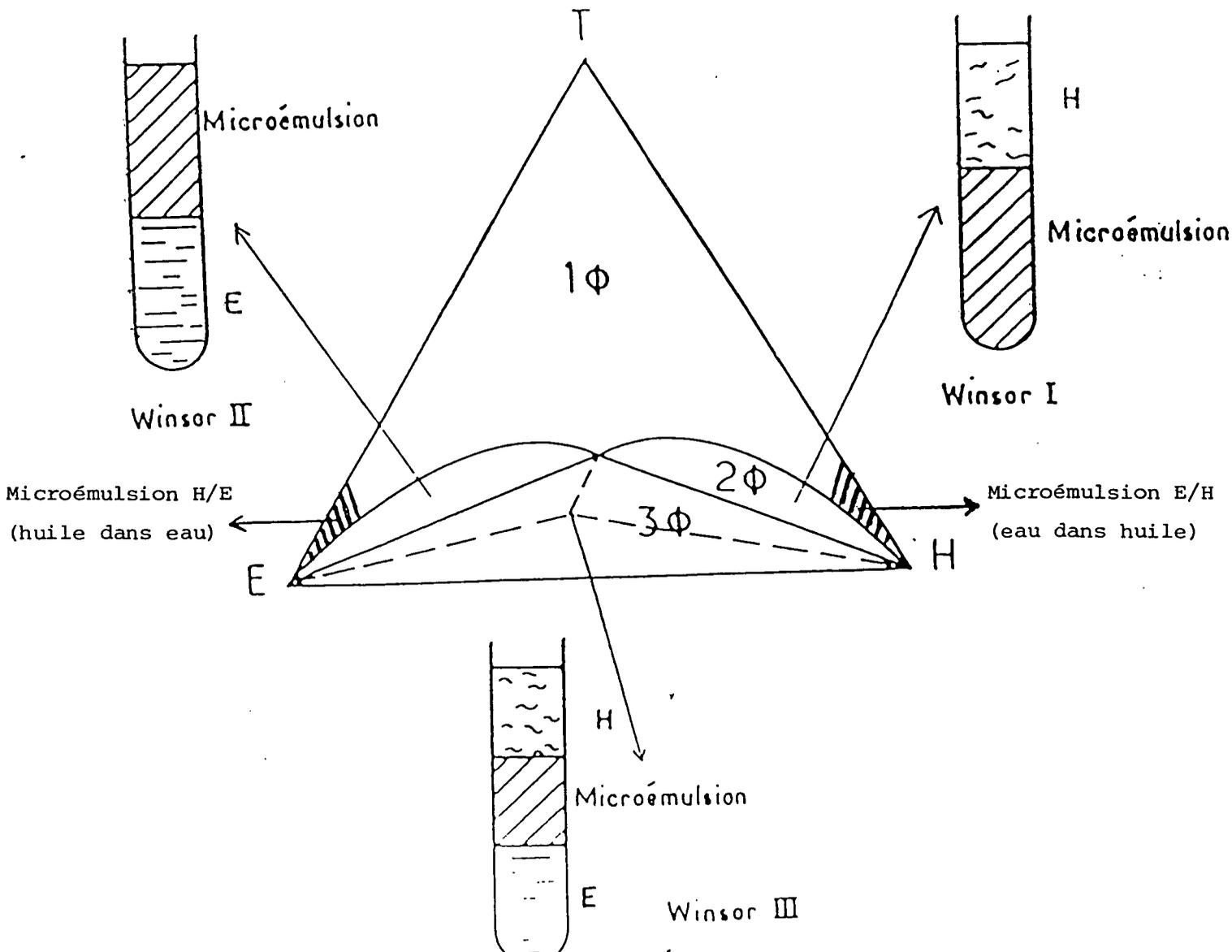


Microémulsion E/H



Microémulsion H/E

Tensio actif (○—)
 Eau salée (—)
 Huile (～)



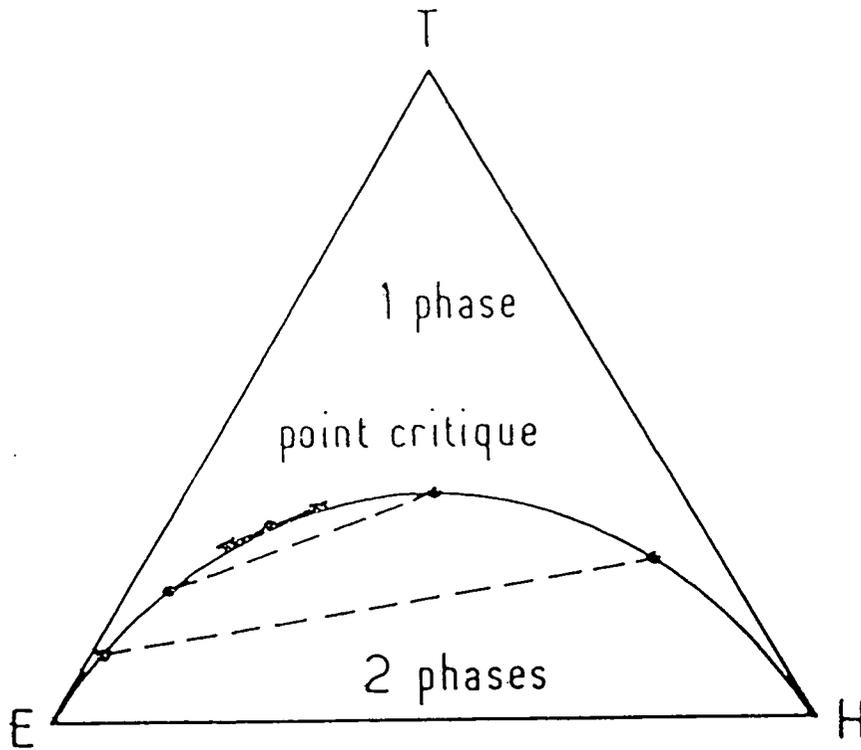


Figure M3

Exemple d'un diagramme ternaire.

c) Diagrammes ternaires simplifiés

Nous avons schématisé sur la figure M2 le diagramme de phase d'un mélange E, H et T permettant d'obtenir des phases microémulsions.

La zone monophasique microémulsion est étendue et on peut réaliser un passage continu entre une région riche en eau et une région riche en huile.

Les deux zones diphasiques correspondent à un équilibre entre une phase microémulsion concentrée et une phase aqueuse ou organique respectivement. Dans la zone triphasique, la phase microémulsion est en équilibre avec une phase organique et une phase aqueuse.

Remarque

Sur la figure M2, les microémulsions des zones hachurées ont une structure eau dans huile ou huile dans eau respectivement.

Dans ces zones, l'excès d'une phase (huile ou eau) a pour conséquence la nature de la phase continue et de la phase dispersée.

La zone triphasique peut ne pas exister et la zone diphasique s'étendre de E à H.

On aura par exemple le diagramme représenté par la figure M3. Les lignes de démixtion ont été tracées en pointillé sur cette figure. Elles correspondent dans ce cas particulier à des équilibres microémulsion concentrée/microémulsion diluée. Elles indiquent sur notre exemple l'existence d'un point critique.

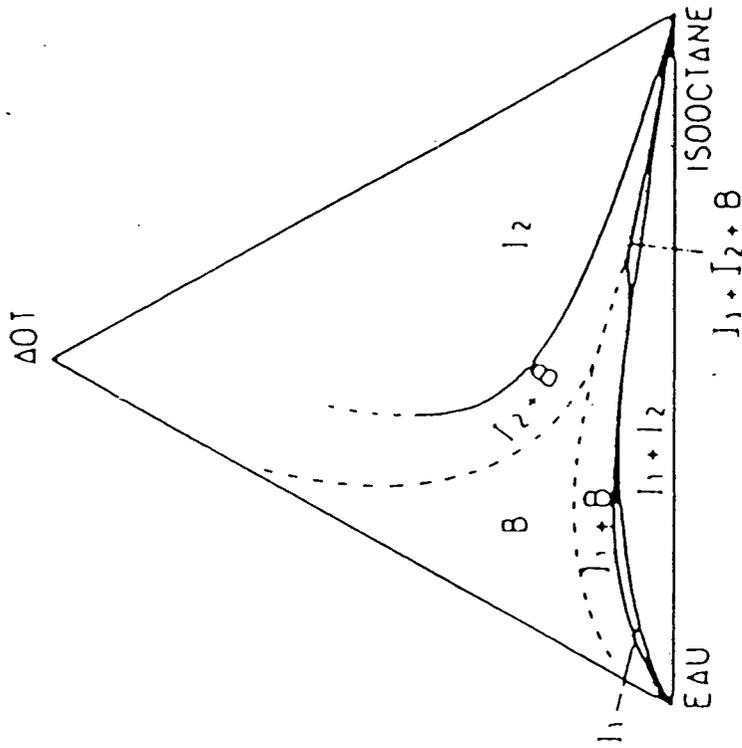
d) Diagrammes de phases réels : deux exemples

Les diagrammes de phases expérimentaux sont beaucoup plus complexes que ceux que nous avons schématisés.

α) Diagramme d'un mélange ternaire (D. ROUX, [²³])
.....

Dans le diagramme ternaire AOT, eau, isooctane, figure M4, établi par D. Roux, nous observons par exemple la présence d'un équilibre triphasique entre une phase biréfringente et deux phases microémulsion (eau dans huile et huile dans eau). Il n'y a pas passage continu d'une région riche en huile à une région riche en eau.

Figure M4



Mélange ternaire eau, AOT, isooctane.

I_1 : phase microémulsion H/E

I_2 : phase microémulsion E/H

B : phase biréfringente

Figure M5

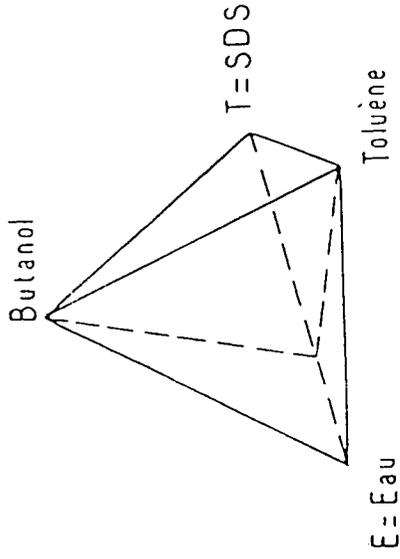
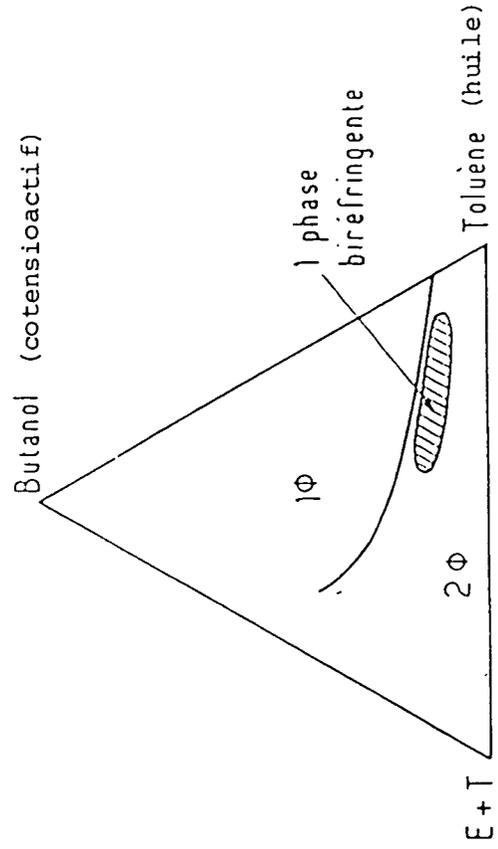


Figure M6 : Diagramme pseudoternaire d'un mélange eau, SDS, butanol, toluène.



E/T donné = 1,25

T = tensioactif (SDS)

β) Diagramme pseudoternaire d'un mélange à 4 composants (fig. M5, M6)
.....

Ce diagramme pseudoternaire ($E/S = 1.25$) de mélange eau, toluène, butanol et SDS (tensioactif) qui correspond à la microémulsion ATB de notre étude, bien qu'extrêmement simplifié révèle l'existence d'une phase biréfringente dans la zone diphasique. Cette phase biréfringente est très proche de la courbe de démixtion de la zone monophasique.

Dans ces deux cas, il est bien clair que les diagrammes simplifiés ne sont utilisables au mieux que dans des domaines extrêmement restreints du diagramme réel.

B - LA STRUCTURE DES MICROEMULSIONS

I - MODELES THEORIQUES

De nombreux modèles ont tenté d'expliquer le comportement des microémulsions. Il s'agit de retrouver les critères de stabilité, les diagrammes de phases et d'expliquer certaines propriétés caractéristiques comme leur transparence ou leur faible viscosité et leur faible tension interfaciale. Ces modèles se différencient par la structure qu'ils postulent pour la phase microémulsion, mais aussi par les termes qu'ils prennent en considération pour déterminer la stabilité thermodynamique de ces systèmes.

1) Stabilité thermodynamique

Pour décrire l'équilibre thermodynamique, il faut être capable d'exprimer l'énergie libre du système. On peut regrouper en trois termes les contributions à l'énergie libre.

a) L'énergie de mélange $F_M = -TS$, où S est l'entropie de mélange. C'est le seul terme qui favorise l'état dispersé.

b) L'énergie du film interfacial F_S comprenant deux termes :

- l'un F_Y est lié à la tension interfaciale "microscopique" de l'interface séparant l'eau et l'huile ;

- l'autre est l'énergie de courbure F_C (énergie élastique). L'énergie de courbure f_c par unité de surface du film fait intervenir deux paramètres, la rigidité du film K et la courbure spontanée C_0 (réf. [2]) :

$$f_c = \frac{1}{2} K [-(C - C_0)^2 - C_0^2]$$

où C est la courbure du film, C est prise positive si la courbure est dirigée vers l'huile (convention).

Le terme de courbure introduit une dissymétrie entre les rôles de l'eau et de l'huile. Cette dissymétrie est importante, et correspond à une propriété du tensioactif (réf. [3,4]) traduisant son affinité préférentielle

pour la phase aqueuse ou organique. Cette affinité peut être contrôlée par la présence d'alcool qui, en se solubilisant dans les deux phases rend ces deux phases moins dissemblables. D'autre part, dans le cas de tensioactif ionique on peut aussi jouer sur la salinité de l'eau, comme nous l'avons déjà dit.

c) L'énergie d'interaction F_I entre objets dispersés (liée aux effets de volume exclu et à d'autres interactions, par exemple forces de Van der Waals ou répulsion coulombienne).

Nous allons présenter maintenant les deux modèles principaux de la structure des microémulsions sur lesquels sont basés les calculs théoriques.

2) Modèle de structure en gouttelettes

Schulman [5] le premier proposa le modèle intuitif d'une dispersion de gouttelettes stabilisée par des molécules de tensioactif dans une phase continue. L'hypothèse de Schulman est que la tension interfaciale entre l'eau et l'huile est alors nulle grâce à l'adsorption du tensioactif aux interfaces des gouttelettes. Il y a émulsification spontanée.

Dans sa description de l'énergie libre, Schulman néglige différentes contributions (entropie de dispersion, énergie interfaciale, l'énergie d'interaction entre gouttelettes) dont la prise en compte a donné lieu à des modèles plus récents et plus élaborés (Robbins [6], Miller [7], Ruckenstein[8], Safran [9]).

Mérite et limite du modèle de structure en gouttelette

Dans les domaines riches en huile (respectivement en eau), le modèle de gouttelettes sphériques est en bon accord avec de nombreuses études expérimentales (diffusion de la lumière, des rayons X, des neutrons (réf. [10,11])). Mais, quand la microémulsion contient autant d'eau que d'huile, la distinction entre phase continue et phase dispersée n'est pas toujours claire, surtout dans les systèmes quaternaires. La faiblesse du modèle est évidente lorsqu'il s'agit de décrire la zone d'inversion comme un passage brutal d'une situation de gouttes d'eau dans l'huile à la situation inverse.

Dans ce domaine, Friberg (réf. [12]) et Scriven (réf. [13]) ont alors

proposé de décrire le milieu comme une structure bicontinue aléatoire. Une éponge donne une image statique de cette structure.

3) Modèles aléatoires et structures bicontinues

a) Modèle de Talmon et Prager (réf. [14])

Talmon et Prager ont développé un modèle thermodynamique supposant une structure aléatoire du milieu. Celle-ci est obtenue par un découpage de l'espace en polyèdres de Voronoï répartis aléatoirement et remplis d'eau ou d'huile. On peut ainsi décrire le passage continu d'une phase riche en eau à une phase riche en huile.

Le tensioactif est localisé sur les faces communes des polyèdres d'eau et d'huile.

Soient ϕ_e et ϕ_h les fractions volumiques d'eau et d'huile. (On a $\phi_h \approx 1 - \phi_e$, car on néglige le volume du tensioactif).

Ce découpage prévoit l'apparition d'une phase continue eau (seuil de percolation) pour $\phi_e = \phi_p = 18.5\%$.

- Si $\phi_e < \phi_p$, tous les domaines d'eau sont de taille finie. Remarquons qu'il y a alors une forte polydispersité de taille de ces domaines.

- Si $\phi_e > \phi_p$, il existe des chemins macroscopiques continus d'eau dans l'échantillon. (On a une situation symétrique avec l'huile).

Talmon et Prager ont calculé l'entropie d'un tel mélange et parviennent à retrouver les conditions de stabilité des microémulsions et à décrire des équilibres de phases eau/microémulsion dans huile (appelé Winsor II) et huile/microémulsion dans l'eau (appelé Winsor I). Avec la prise en compte de l'énergie de courbure, on peut expliquer l'équilibre triphasique (ou Winsor III).

b) Modèle de de Gennes

Ce modèle a été reformulé et simplifié par de Gennes (réf. [1]) qui propose un découpage cubique de l'espace de maille ξ_K . Les cubes sont remplis d'eau ou d'huile avec une probabilité respective ϕ_e ou ϕ_h . La maille ξ_K correspond à la longueur de persistance de l'interface, distance au-delà

de laquelle les orientations de deux points de l'interface ne sont plus corréliées, qui est une propriété caractéristique de celui-ci.

En effet, la rigidité K du film et la longueur de persistance ξ_K sont liées par :

$$\xi_K = \xi_0 \exp\left(\frac{2\pi K}{kT}\right)$$

Ce modèle prévoit que l'émulsification spontanée se produit pour une tension interfaciale $\gamma < \gamma_C \sim kT/\xi_K^2$.

Si l'on prend pour K une valeur comparable à celle des cristaux liquides thermotropes ($5 \cdot 10^{-14}$ erg), on obtient $\gamma_C \sim 10^{-5}$ dyn/cm. On ne devrait donc pas observer l'émulsification spontanée, mais plutôt une structure ordonnée. En fait, K est beaucoup plus faible [^{1b,c}], grâce notamment à l'alcool, et intervient dans une exponentielle, ce qui rend le critère aisément réalisable.

degré de désordre par ξ_K

c) Modèle de Widom

Widom a modifié ce modèle en introduisant une longueur de coupure (minimum) pour ξ_K , ce qui permet de mieux rendre compte des diagrammes de phase, en particulier d'équilibres Winsor III (non explicables dans le précédent modèle).

no. d'ordre

Mérite et limite de ces modèles

Ils permettent de rendre compte de manière réaliste de la zone d'inversion par une structure bicontinue et de donner les paramètres pertinents pour expliquer des équilibres de phases. Mais, ils ne rendent pas compte de toutes les phases observées expérimentalement, en particulier les phases biréfringentes, et des équilibres entre elles. Ils négligent également les processus de renouvellement de la structure indispensables pour rendre compte des faibles valeurs de la viscosité des microémulsions.

II - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA STRUCTURE

1) Problème à résoudre

Les modèles que nous avons présentés proposent une image statique de la structure des microémulsions. Mais, on peut se demander si un modèle

de gouttelettes permanentes est légitime, même en régime dilué.

D'autre part, il nous faut caractériser expérimentalement l'évolution de la structure quand on quitte le régime dilué pour aller vers des domaines où l'eau et l'huile jouent des rôles similaires. Ce sont ces deux problèmes que nous avons examinés en étudiant et comparant quelques propriétés de transport.

2) Approche expérimentale choisie

a) Choix des techniques

Nous avons cherché comme première étape à caractériser les microémulsions par diffusion de lumière.

1) Diffusion de lumière

Cette technique est bien adaptée à l'étude de particules browniennes en interaction en solution diluée [¹⁶]. Elle donne par extrapolation à concentration nulle la taille des particules et un coefficient du viriel caractérisant le potentiel d'interaction entre elles. Cette technique n'est applicable théoriquement que pour des objets permanents, mais donne des informations correctes en situation diluée, les collisions entre gouttelettes étant peu fréquentes.

Puis, nous sommes passés à des techniques qui puissent mettre en évidence des processus d'agrégation de ces gouttelettes ou d'échange entre gouttelettes.

Pour les microémulsions à phase continue huile, deux techniques ont été utilisées.

2) Mesures de conductivité

Si la phase continue n'est pas conductrice, les mesures de conductivité (réf. [¹⁷]) vont tester la connectivité de la phase dispersée et plus précisément le transport de charges, soit par saut entre gouttelettes, soit par fusion des coeurs d'eau dans les agrégats.

3) Etude de la biréfringence induite par un champ électrique

Cette technique permet de détecter la présence de particules anisotropes. Elle est donc particulièrement adaptée à l'étude des phénomènes d'agrégation.

D'autre part, l'emploi d'impulsions de champ électrique permet une étude dynamique de l'agrégation. Cependant, cette technique n'est utilisable que dans les échantillons peu conducteurs.

4) Mesure de coefficient d'autodiffusion par R.M.N.

Par cette technique, nous obtenons les coefficients d'autodiffusion de toutes les espèces moléculaires (réf. [18]). La diffusion d'une espèce confinée (dans des gouttelettes par exemple), sera considérablement plus lente que celle d'un liquide pur.

Nous pouvons déduire des résultats la limite de validité du modèle de gouttelettes permanentes en mettant en évidence les processus d'échange de constituants entre ces gouttelettes.

Cette technique permet des mesures dans tout le diagramme de phase. Nous l'avons utilisée pour des microémulsions dont la teneur en eau et en huile est comparable, afin de tester le modèle de structure bicontinue.

b) Choix des systèmes

Nous nous sommes intéressés à des microémulsions sans cotensioactif ou à teneur minimale en cotensioactif. Dans ce cas, les interfaces entre l'eau et l'huile sont bien définies et les domaines aqueux et organiques bien séparés.

Remarque

Nous avons exclu de notre étude les situations de cosolubilisation qui se produisent en présence de larges excès d'alcool.

1) Systèmes ternaires (tableau P1)

Nous avons étudié des microémulsions ternaires eau dans huile composées de benzène, eau et BHDC (tensioactif). Chaque série correspond à un

TABLE P1

Systèmes ternaires

Composition de la gouttelette = eau + BHDC

$$w_0 = \frac{\text{eau}}{\text{BHDC}}$$

w_0 en nombre de molécules	poids
7	0,33
11	0,5
15	0,66
22	1
24	1,1
27	1,25
33	1,5

Phase continue = benzène.

TABLE P2

Systèmes quaternaires

La première lettre dans le nom de la microémulsion est relative à w_0 , le rapport massique entre l'eau et le SDS, la deuxième à l'huile, la dernière à l'alcool.

Nom	Composition de la gouttelette		Composition de la phase continue (cm ³)		
	$w_0 = \frac{\text{eau}}{\text{SDS}}$ (poids)	$\frac{\text{alcool}}{\text{SDS}}$ (poids)	alcool	eau	huile
E/H	1	0.42 butanol	12.3	0.34	100 toluène
	1.25	0.36 butanol	13.5	0.4	100 toluène
	1.25	0.7 pentanol	17	0.4	100 toluène
	1.75	0.25 butanol	15.6	0.47	100 toluène
	2.5	0.42 pentanol	19	0.32	100 cyclohexane

rapport eau sur tensioactif (savon) noté E/S constant. Par la suite, ce rapport sera exprimé en rapport molaire ; nous présentons sur ce tableau la correspondance entre rapport molaire et rapport massique pour les microémulsions étudiées.

Les échantillons ont été dilués par simple addition de benzène dans une microémulsion concentrée ($\phi \approx 17\%$). Si l'on admet que pour chaque série étudiée, l'aire par molécule de tensioactif est constante [¹⁹], il en résulte que la taille des gouttelettes est constante pour chaque série.

2) Systèmes quaternaires (table P2)

a) Systèmes monophasiques - Procédure de dilution.

Cette procédure nous permet de diluer une microémulsion sans modifier la composition des gouttelettes individuelles, donc leur taille.

Dans la pratique, cela consiste à rajouter à la microémulsion sa phase continue, dont la composition est déterminée par une procédure décrite dans la littérature (réf. [²⁰]).

Les limites de validité de cette procédure basée sur le modèle des gouttelettes ont été soulignées (réf. [²¹]).

Nous retiendrons que pour nos microémulsions, l'utilisation de cette procédure est possible jusqu'à $\phi \approx 40\%$ pour le système ATP, $\phi \approx 20$ pour les systèmes α TB, BCP, et $\phi \approx 10 - 15\%$ pour le système ATB (voir table P2).

La composition de ces systèmes est donnée dans la table P2. Ces systèmes ont été étudiés à 20°C.

β) Cette étude concerne un mélange dont la composition globale a été fixée (réf. [²²]). Il s'agit d'un mélange de toluène, de saumure, de tensioactif (SDS) et de butanol. La composition massique globale des mélanges est la suivante :

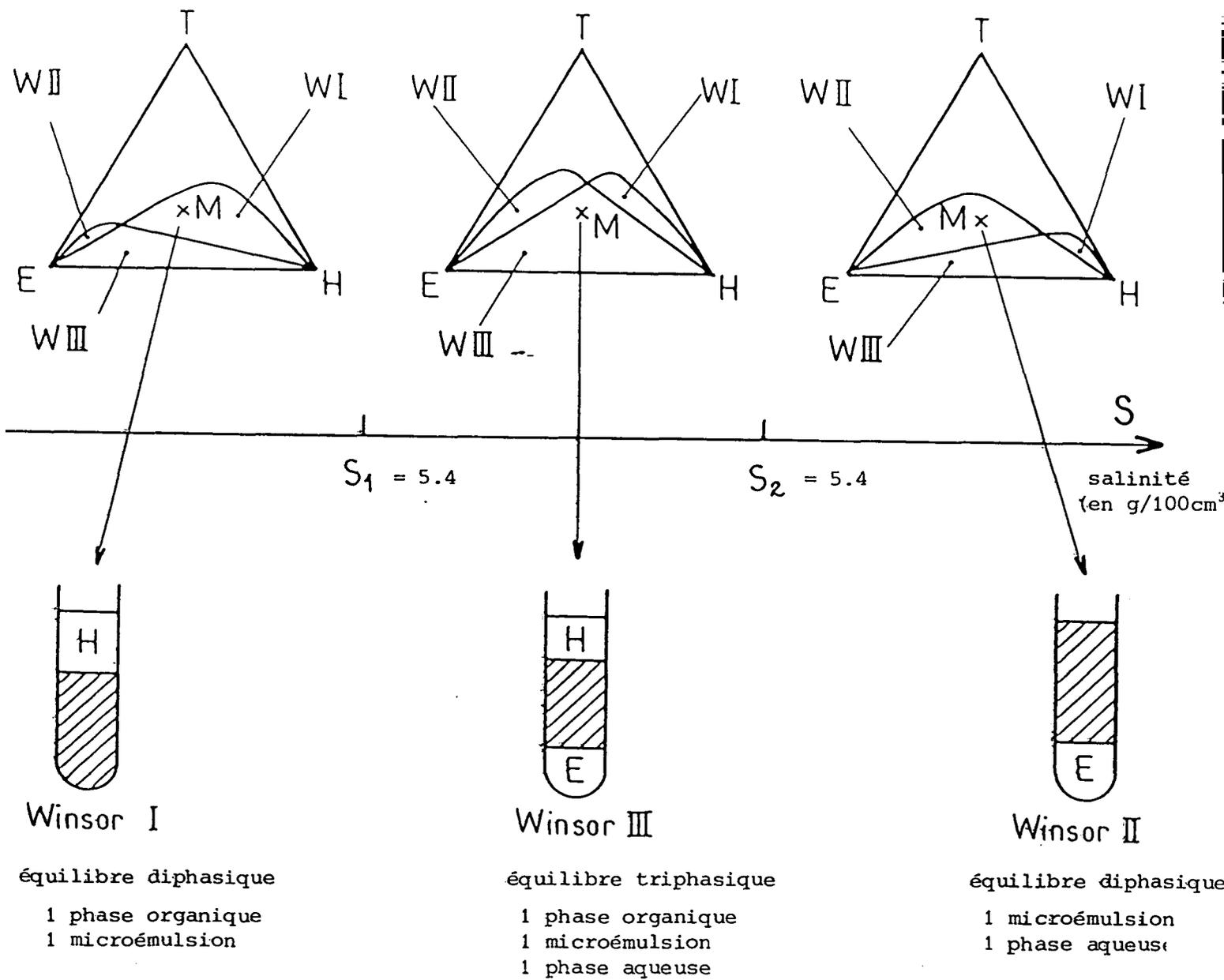
eau salée (saumure)	46,8%
toluène	47,25%
SDS	1,99%
n-butanol	3,96%

Nous avons fait varier la salinité de la saumure S (en g de sel par 100 cm^3 d'eau) entre 3 et 10 . Cette variation modifie le diagramme de phase, donc les équilibres de phases du mélange.

Nous avons schématisé cette évolution sur la figure M7.

La composition de la phase microémulsion pour différentes salinités a été déterminée (réf. [22]) : elle est représentée sur la table P3 .

Figure M7 : Evolution du diagramme de phase modèle de Winsor en fonction de la salinité S de l'eau.



Composition massique de la phase microémulsion

Table P3 Compositions (% en masse)

SALINITE (g/100 cm ³)	SDS	butanol	toluène	Eau
3	3.6	3.5	8.2	84.7
4	3.6	3.4	9.6	83.4
4.5	3.4	3.4	12.3	80.9
5	3.4	3.4	14.3	78.9
5.7	4.5	4.1	27.4	64
6	4.9	4.3	33.6	57.2
6.3	5.2	4.6	38.8	51.4
6.7	5.3	4.9	46.1	43.7
7	5.1	5	51.7	38.2
8	3.1	5.3	74.8	16.8
8.5	3.2	5.4	76.1	15.3
9	3.3	5.5	77.3	13.9
9.5	3.3	5.6	78.5	12.6
10	3.3	5.7	79.2	11.8

REFERENCES

- [¹] a) P.G. de Gennes et C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
 b) J.M. Dimeglio, M. Dvolaitzky, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 89, 871 (1985).
 c) J. Meunier, à paraître dans *J. Phys. Lettres*.
- [²] W. Helfrich, *Z. Naturforsch C*, 28, 693 (1973).
- [³] W.D. Bancroft, C.W. Tucker, *J. Phys. Chem.* 31, 1680 (1927).
- [⁴] D. John Mitchell et Barry W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, p. 601 (1981).
- [⁵] J.H. Schulman, J.B. Montagne, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 92, 366 (1961).
- [⁶] M.R. Robbins dans "Micellization, Solubilization and Microemulsion" tome 2, p. 713, ed. K.L. Mittal, Plenum Press, N.Y. (1976).
- [⁷] C.A. Miller, R. Hwan, W.J. Benton, T. Fort, *J. Coll. Int. Science* 61, 554 (1976).
- [⁸] E. Ruckenstein, R. Krishnan, *J. Coll. Int. Science* 75, 476 (1980) ;
76, 188 (1980).
- [⁹] S.A. Safran, L.A. Turkevich, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1930 (1983).
- [¹⁰] A.M. Cazabat, D. Langevin, *J. Chem. Phys.* 74, 3148 (1981).
- [¹¹] R. Ober, C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 84, 2418 (1980).
- [¹²] S. Friberg, K. Shinoda, *Adv. Coll. Int. Sci.* 4, 281 (1975).
- [¹³] L.E. Scriven, *Nature* 263, 123 (1976).
- [¹⁴] Y. Talmon, S. Prager, *J. Chem. Phys.* 69, 2984 (1978).
- [¹⁵] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 81, 2 (1984).
- [¹⁶] A.J. Calje, W.G.M. Agterof, A. Vrij dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions", p. 779, ed. K.L. Mittal, Plenum Press N.Y. (1977).
- [¹⁷] M. Lagües, R. Ober, C. Taupin, *J. Phys. Lettres* 39, L-487 (1978).
- [¹⁸] P. Stilbs, M.E. Moseley, B. Lindman, *J. Magn. Reson.* 40, 401 (1980).
- [¹⁹] H.F. Eicke, J. Rehak, *Helvetica Chimica Acta* 59, 2883 (1976).
- [²⁰] A. Graciaa, *C.R. Acad. Sci. Paris* 282, p. 547 (1976).
- [²¹] A.M. Cazabat, *J. Phys. Lettres* 44, L-593 (1983).
- [²²] A. Pouchelon, Thèse de Docteur-Ingénieur, Paris VI (1982).
- [²³] D. Roux, Thèse de Docteur es Sciences, Bordeaux (1984) .

Liste des symboles particuliers à ce chapitre

- Π pression osmotique
- q vecteur d'onde de la lumière diffusée
- B deuxième coefficient du viriel de la compressibilité osmotique
- α viriel du coefficient de diffusion collective
- D_c coefficient de diffusion collective
- D_s coefficient d'autodiffusion

CHAPITRE II

CARACTERISATION DES MICROEMULSIONS PAR DIFFUSION DE LUMIERE ET CONDUCTIVITE

A - CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LUMIERE

I - INTRODUCTION

La diffusion de la lumière est devenue une technique classique pour la caractérisation des milieux dispersés. L'exemple le plus courant est l'étude des solutions de polymères et des solutions colloïdales (micelles, microémulsions).

Nous ne détaillerons pas ses aspects théoriques abondamment décrits par ailleurs (réf. [1,2]).

Les résultats des mesures de l'intensité de la lumière diffusée et de sa fonction d'autocorrélation seront analysés à l'aide d'un modèle d'objets sphériques monodispersés en suspension. Nous en déduirons la taille de ces objets (rayon de masse, rayon hydrodynamique) et des paramètres (coefficients du viriel) caractérisant les interactions entre eux.

II - INTENSITE DIFFUSEE PAR DES PARTICULES SPHERIQUES EN INTERACTION

Loin de tout point critique, l'intensité diffusée par une solution de particules identiques soumises à un rayonnement électromagnétique polarisé li-

néairement de longueur d'onde λ_0 a pour expression dans le plan d'incidence (réf. [3]) (fig. D1) :

$$I(d, q) = \frac{E_0^2 \cdot \pi}{\lambda_0^4 d^2} 2n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)^2 V P(q) \left(\frac{kT \phi}{\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)} \right) \quad \text{eq. 1}$$

avec : - E_0 amplitude du champ électromagnétique incident,

- d distance entre le point de détection et le point d'émission de l'onde diffusée,

- ϕ fraction volumique d'objets dispersés,

- n indice de réfraction de la solution,

- V volume diffusant,

- \vec{q} est le vecteur d'onde de la diffusion, donné par $q = \frac{4\pi}{\lambda_0} n \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$, θ étant l'angle de diffusion,

- k constante de Boltzmann, T température absolue,

- Π est la pression osmotique de la solution,

- $P(q)$ est le facteur de forme des particules.

Pour une sphère de rayon R , on a (réf. [4]) :

$$P(q) = \frac{3}{(qR)^3} (\sin q R - q R \cos q R)^2$$

Dans une microémulsion, le rayon des gouttelettes ne dépasse guère 150 Å. Sous cette condition, nous prendrons donc $P(q) = 1$.

1 - Evaluation de la pression osmotique Π

La compressibilité osmotique $\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}$ contient des informations sur la taille et les interactions entre les gouttelettes.

Pour un milieu très dilué, les interactions entre particules sont négligeables et de manière équivalente à l'équation d'un gaz parfait, on a :

$$\Pi = \frac{\phi}{v} kT \quad \text{avec } v \text{ volume d'une particule}$$

Soit pour la compressibilité osmotique :

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} = \frac{kT}{v}$$

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^2$$

Aux concentrations plus élevées, on peut développer la compressibilité en série de viriel (réf. [5]) :

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} = \frac{kT}{v} (1 + B \phi + C \phi^2 + \dots)$$

où B est le deuxième coefficient du viriel de la compressibilité osmotique. Si les objets se comportent comme des sphères dures de fraction volumique ϕ_{SD} et de volume v_{SD} , on a (réf. [6,7]) :

$$\Pi_{SD} = \frac{kT}{v_{SD}} \phi_{SD} (1 + \phi_{SD} + \phi_{SD}^2 - \phi_{SD}^3) / (1 - \phi_{SD})^3 \quad \text{eq.2}$$

Dans les cas où $v_{SD} = v$ et $\phi_{SD} = \phi$, le deuxième coefficient du viriel correspondant est $B = 8$. Le plus souvent cette expression n'explique pas totalement nos résultats expérimentaux, bien qu'elle en constitue une première approximation. On doit alors rajouter une contribution Π_a à la pression osmotique (Π_a traitée en perturbation) du type (réf. [6,8]) :

$$\Pi_a = \frac{kT}{v} \frac{A}{2} \phi^2$$

avec
$$A = \frac{4\pi}{kT} \frac{1}{v} \int_{2R_{SD}}^{\infty} V_A(r) r^2 dr \quad \text{eq.3}$$

$V_A(r)$ est le potentiel d'interaction entre deux gouttelettes autre que celui de sphères dures, R_{SD} le rayon d'une sphère de volume v_{SD} . Le second coefficient du viriel s'écrit donc :

$$B = 8 (\phi_{SD}/\phi) + A \approx 8 + A \quad \text{si} \quad \phi_{SD} \sim \phi$$

Le terme correctif Π_a ne prend en compte que les interactions à deux corps (mais dans Π_{SD} figurent les interactions d'ordre plus élevé).

A est négatif si l'interaction représentée par Π_a est attractive. C'est généralement le cas dans les systèmes que nous avons étudiés.

B est positif si le bilan des interactions est répulsif, négatif s'il est attractif.

2 - Détermination expérimentale de v et B

a) Compte tenu des équations 1, 2 et 3, nous pouvons écrire, aux faibles fractions volumiques ϕ :

$$\frac{\phi}{I} = \frac{C_0}{I_0} \frac{(1+B\phi)}{n^2 \left(\frac{dn}{d\phi} \right)}$$

$$\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} = \frac{\partial T}{\partial T} \frac{(1+B\phi)}{v} \frac{1}{v\phi}$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente et C_0 une constante du montage (dépendant de l'ouverture et du trou de détection). C_0 est déterminé à l'aide d'une solution diluée de latex de taille connue ($R = 490 \text{ \AA}$, fraction volumique $\phi \approx 10^{-5}$). C_0 est obtenu par extrapolation des mesures d'intensité à $\theta = 0$ car la taille des particules de latex est suffisamment grande pour que la variation du facteur de forme en fonction de l'angle de diffusion ne soit plus négligeable).

La courbe $\frac{\phi}{I}$ en fonction de ϕ est linéaire à ϕ petit et donne donc le volume de l'objet dispersé (par extrapolation à $\phi = 0$) et le viriel B (par la pente à l'origine).

b) Aux fractions volumiques plus élevées, on peut comparer l'ensemble de la courbe au modèle (6) :

$$\Pi = \Pi_{SD} + \Pi_a$$

d'où l'on déduit A et v_{SD} .

Remarque

R1 Le modèle de Vrij (réf. [6]) prévoit l'existence d'un point critique pour une valeur B_c du viriel. Dans ces conditions, les interactions attractives entre les objets sont suffisantes pour entraîner une démixtion de type liquide-gaz entre une phase pauvre en objets et une phase riche en objets. Ce point critique correspond aux conditions suivantes, déterminant B_c et la valeur de la fraction volumique ϕ_c :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_{\phi = \phi_c} = 0$$

et

$$\left(\frac{\partial^2 \Pi}{\partial \phi^2} \right)_{\phi = \phi_c} = 0$$

Le modèle donne donc : $B_C = -13$ et $\phi_C \approx 0.13$ (si on prend $v_{SD} = v$), soit $A_C = B_C - 8 = -21$.

R2 L'équation 1 n'est plus valable au voisinage d'un point critique, car elle est obtenue en négligeant les corrélations de fluctuations de densité à longue portée. L'intensité I dépend alors du vecteur d'onde q et de la longueur de corrélation des fluctuations ξ suivant la loi d'Ornstein-Zernicke (réf. [3]) :

$$I(q) = \frac{I(0)}{1 + q^2 \xi^2}$$

où $I(0)$ est proportionnel à ξ^2 . Dans ce domaine, l'intensité diffusée n'apporte pas de renseignement sur la taille des objets.

III - DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

1 - Autocorrélation de l'intensité

Nous avons étudié de manière simultanée l'intensité diffusée (sa moyenne statique) et son comportement dynamique, par la fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée $g^{(2)}(\tau)$ (détection homodyne). $g^{(2)}(\tau)$ est définie comme (réf. [4]) :

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \frac{\int_0^T I(q, R, t + \tau) I(q, R, t) dt}{\left(\frac{1}{T} \int_0^T I(q, R, t) dt \right)^2}$$

$\dot{g}^{(2)}(\tau)$, fonction d'autocorrélation de l'intensité diffusée est reliée à $g^{(1)}(\tau)$ fonction d'autocorrélation du champ électrique de l'onde diffusée par (réf. [4]) :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + [g^{(1)}(\tau)]^2$$

Dans le cas de la diffusion par un milieu dispersé (monodisperse) à faible fraction volumique (réf. [4]), $g^{(1)}(\tau) = \exp(-D_C q^2 \tau)$, avec D_C coefficient de diffusion collectif des objets en suspension (réf. [10]) :

$$D_C = \frac{v}{f} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi}$$

où v est le volume d'un objet, f le coefficient de friction entre les objets et le solvant, et $\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}$ la compressibilité osmotique de la solution.

Lorsque ϕ tend vers 0, D_C tend vers D_0 , donné par la formule de Stokes-Einstein [12] :

$$D_C \xrightarrow{\phi \rightarrow 0} D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H}$$

k est la constante de Boltzmann, T la température, η_0 la viscosité du solvant et R_H le rayon hydrodynamique des objets.

2 - Relation entre le coefficient de diffusion collectif D_C et le coefficient d'autodiffusion D_S

Nous nous intéressons à une solution dispersée de N objets identiques. Selon les formules de Green Kubo (réf. [4]) qui expriment les coefficients de transport en fonction de la fonction de corrélation des vitesses, D_S et D_C sont définis formellement par (réf. [11]) :

$$D_S = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \sum_{i=1}^N \langle \vec{v}_i(0) \vec{v}_i(t) \rangle dt$$

$$D_C = \frac{1}{3N} \int_0^\infty \left(\langle \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(0) \rangle \langle \sum_{j=1}^N \vec{v}_j(t) \rangle \right) dt$$

où \vec{v}_i est la vitesse de la particule i dans le solvant. On constate que dans la limite d'une solution très diluée pour laquelle il n'y a plus de corrélations de vitesses entre des objets distincts, $D_S = D_C$.

Le coefficient d'autodiffusion d'une particule sphérique en solution est fourni par la relation de Stokes-Einstein (réf. [12]) :

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} D_S = D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H}$$

Comme $\lim_{\phi \rightarrow 0} D_S = \lim_{\phi \rightarrow 0} D_C$, l'extrapolation des mesures de D_S à $\phi = 0$ fournit la valeur du rayon hydrodynamique R_H .

3 - Variation de D_C avec la fraction volumique ϕ

Le coefficient de diffusion collectif, $D_C = \frac{v}{f} \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)$, contient à la fois un terme relatif aux interactions directes (par la compressibilité osmotique) et une contribution des interactions hydrodynamiques (par le coefficient de friction).

Nous allons nous intéresser à la variation de D_C à très faible ϕ . Nous pouvons développer D_C au premier ordre en ϕ . On obtient (réf. [13])
 $D_C = D_0 (1 + \alpha \phi)$ où α est le coefficient du viriel de D_C .

Dans le cas d'interaction de type sphère dure, la valeur théorique de α est +1.5 (réf. [14, 15]).

Pour des interactions attractives, α devient négatif. Felderhof (réf. [13]) a donné l'expression de α dans le cas d'interactions à courte portée entre particules. α est alors lié à B et aux paramètres du modèle de Vrij [6].

IV - PARTIE EXPERIMENTALE

1 - Montage et enregistrement des données

Le schéma du montage est donné sur la figure D2. La source lumineuse est un laser à argon (Spectra Physics 165). La longueur d'onde utilisée $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ est celle de la raie verte. L'intensité diffusée dans la cellule est collectée sur le détecteur (photomultiplicateur, P.M.) travaillant en comptage de photons. Le signal du P.M. est envoyé sur un corrélateur MultiBit Malvern. Les fonctions de corrélation sont transférées sur un ordinateur HP9825 qui pilote le corrélateur.

2 - Dépouillement des fonctions d'autocorrélation

Les fonctions de corrélation sont dépouillées par la méthode des moindres carrés et l'ajustement s'effectue à l'aide d'une courbe du type (réf. [16]) :

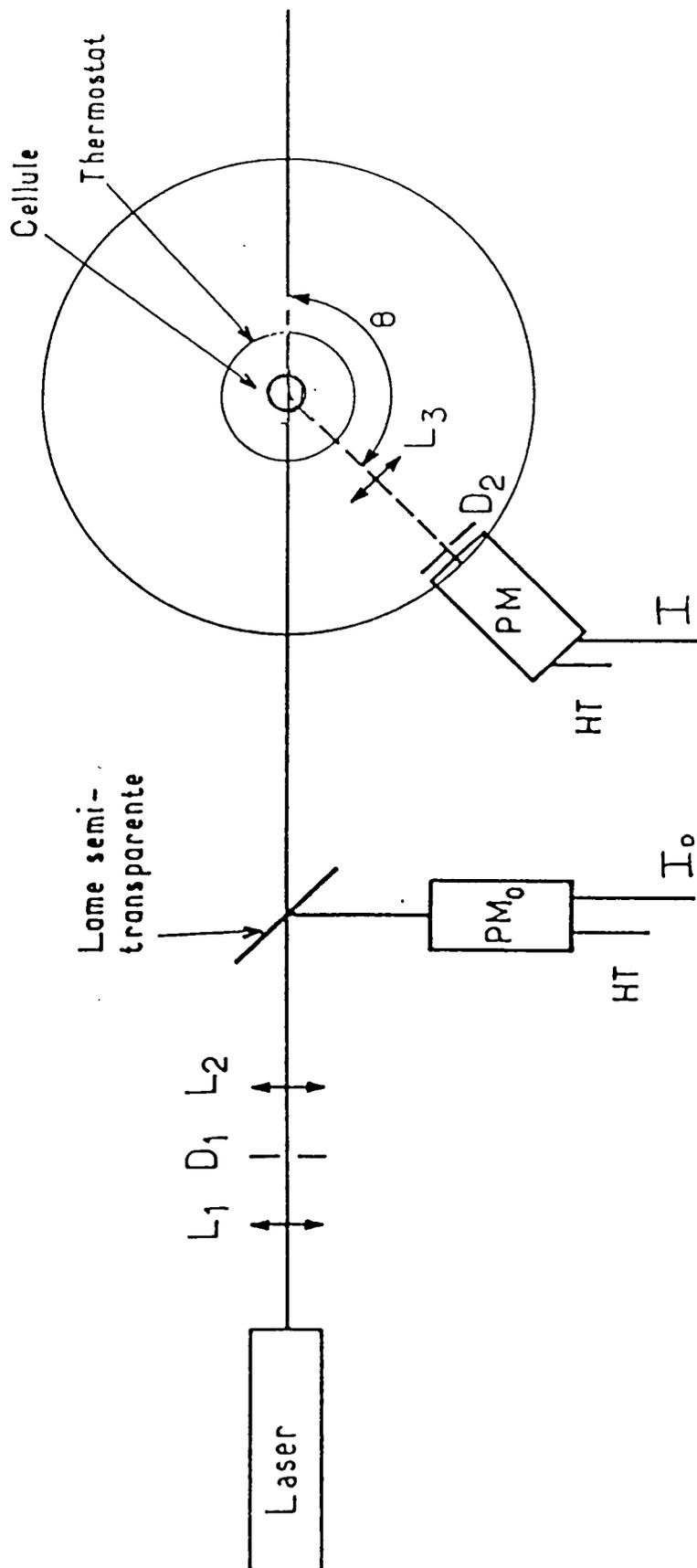


Figure D2 : Schéma du montage

44

Impureté?

$$y = A \exp\left(-t/\tau + \frac{1}{2} p \frac{t^2}{\tau^2}\right) + B$$

B, valeur de l'asymptote, est le contenu des canaux retard du corrélateur. Les paramètres ajustables sont τ , p et A. τ est le temps court de la décroissance temporelle. p, appelé paramètre de polydispersité traduit l'écart à la courbe théorique exponentielle décroissante $y = A \exp(-2t/\tau) + B$, attendue pour une solution monodisperse : $p = 0$ pour une solution idéale monodisperse.

Les microémulsions que nous avons étudiées présentent toutes une faible polydispersité ; $p \leq 5\%$. τ est alors connu sans ambiguïté, et l'on en déduit :

$$D_c = \frac{1}{\tau q^2}$$

$$D_c \approx \frac{RT}{4\pi R_0} (\alpha + \alpha \phi)$$

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

1 - Systèmes quaternaires

Présentation

Les microémulsions à quatre composants (avec cotensioactif) ont été étudiées par diffusion de lumière statique et dynamique (réf. [8]).

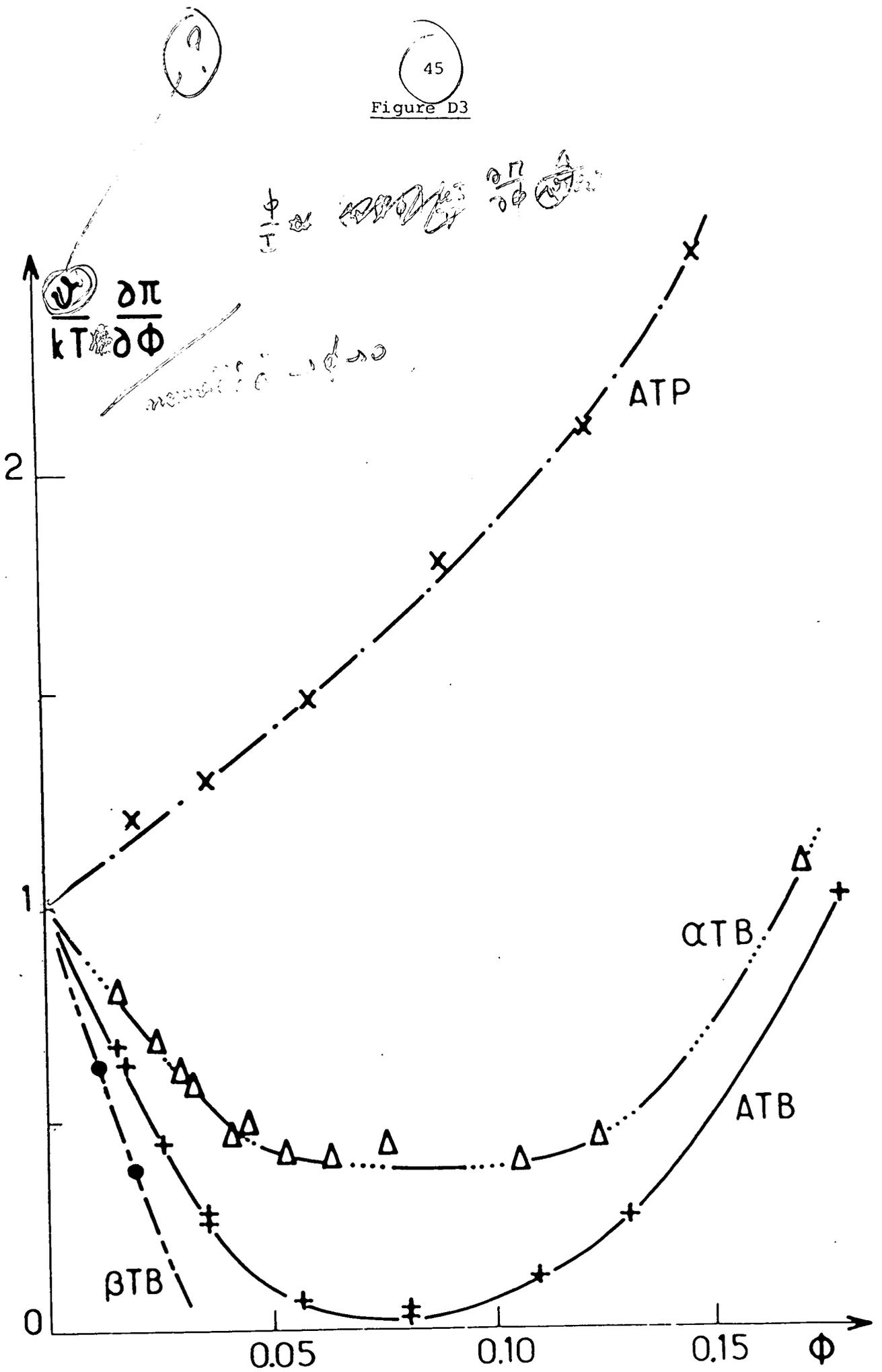
Des exemples de courbes ϕ/I et D_c en fonction de ϕ sont données sur les fig. D3 et D4. Les paramètres qui en sont déduits, respectivement $R = \left(\frac{3}{4\pi} v\right)^{1/3}$, R_H , α et B sont reportés dans la table 1.

Discussion

a) Le comportement de la compressibilité osmotique (courbe $\frac{\phi}{I}$) pour la microémulsion ATP est celui d'un système à interaction de type sphères dures (viriel $B = 7$).

b) Dans les autres microémulsions, les interactions attractives sont dominantes ($B < 0$) et sont d'autant plus fortes que la taille de la gouttelette est grande et que la longueur de la chaîne du cotensioactif est petite : (du pentanol au butanol). Des modèles prenant en compte l'interpénétration des interfaces de gouttelette lors des collisions permettent de calculer les

Figure D3



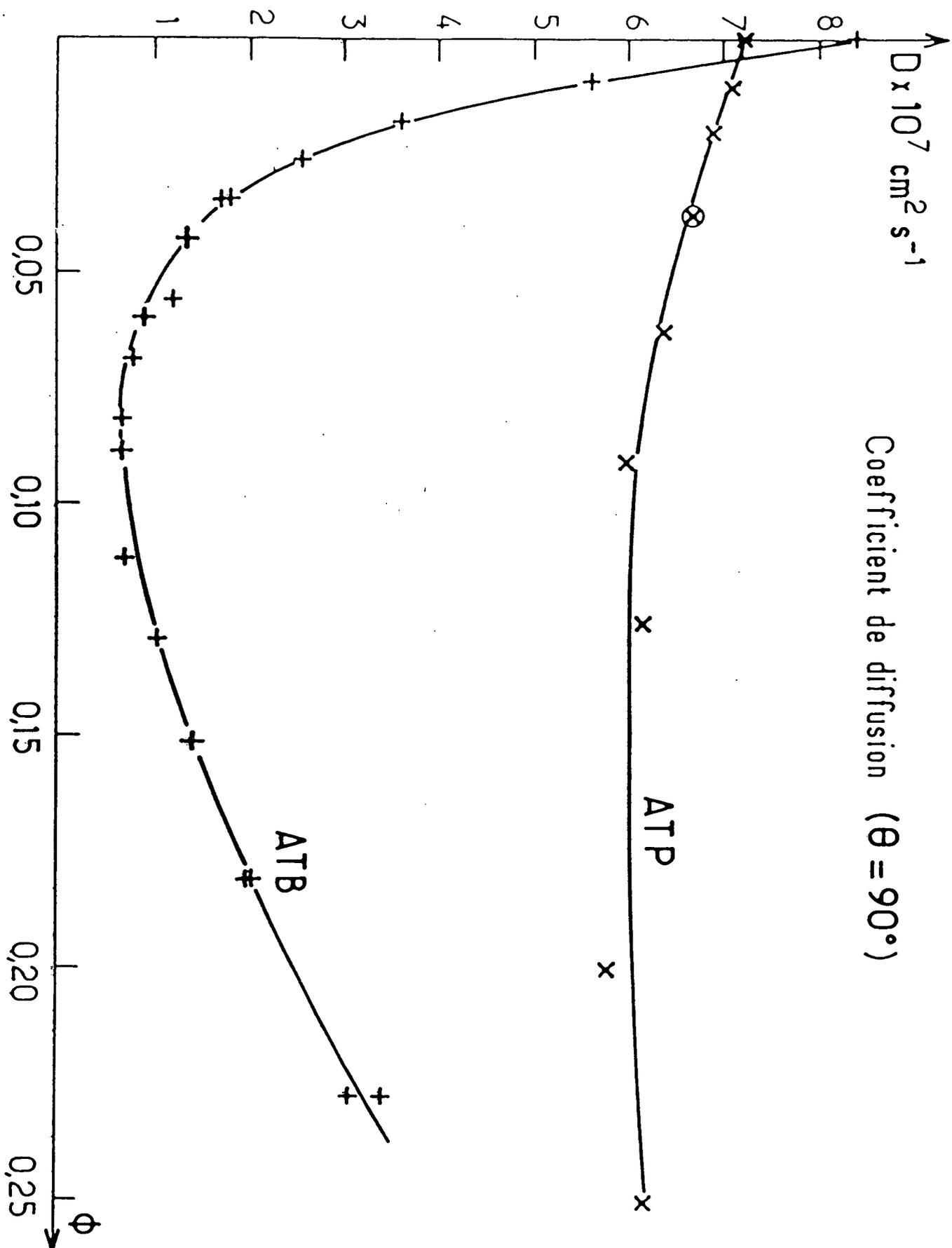


Figure D4

Table 1

Microémulsions quaternaires	R (Å)	B	R_h (Å)	α
α TB	34	- 12	36	- 30
ATB	42	- 20	41	< - 30
ATP	44	+ 7	45	- 2
β TB	-	\sim - 30	60	< - 30
Microémulsions ternaires			R_h (Å)	α
$\omega_0 = 7$			36	- 11
11			41	- 12
15			47	- 13
22			55	- 14
24			61	- 19
27			66	- 25
33			82	- 30

coefficients du viriel résultant des interactions entre gouttelettes et leur variation dans les diverses microémulsions eau dans huile [6,17].

Dans ces modèles, le potentiel d'interaction est essentiellement proportionnel au volume de recouvrement de deux gouttelettes lors d'un choc. Qualitativement, l'effet de la longueur de l'alcool et de la taille du coeur d'eau se comprend simplement.

Ainsi, le volume de recouvrement sera d'autant plus grand que le rayon de coeur d'eau sera grand. De plus, l'alcool par un effet d'empêchement stérique gêne ce recouvrement. Cet empêchement sera d'autant plus réduit que l'alcool est court.

Un accord quantitatif entre modèles et expérience est actuellement obtenu.

c) Un comportement critique associé à des interactions très attractives est observé (réf. [18a]) dans la microémulsion ATB .

d) Enfin, un potentiel d'interaction encore plus attractif entraîne dans la microémulsion β TB une séparation de phase quand $\phi \geq 3\%$ (réf. [18b]).

e) Nous ne discuterons pas des différences éventuelles entre la valeur du rayon de masse $R = \left(\frac{3}{4\pi} v\right)^{1/3}$ et celle du rayon hydrodynamique. Une interpénétration plus ou moins grande de la phase continue dans la région interfaciale interprète qualitativement cet effet. Mais, la distinction entre R et R_H n'est significative que dans les systèmes tels que $R \gtrsim 80 \text{ \AA}$, ce qui ne correspond pas aux microémulsions étudiées ici.

2 - Systèmes ternaires

Présentation

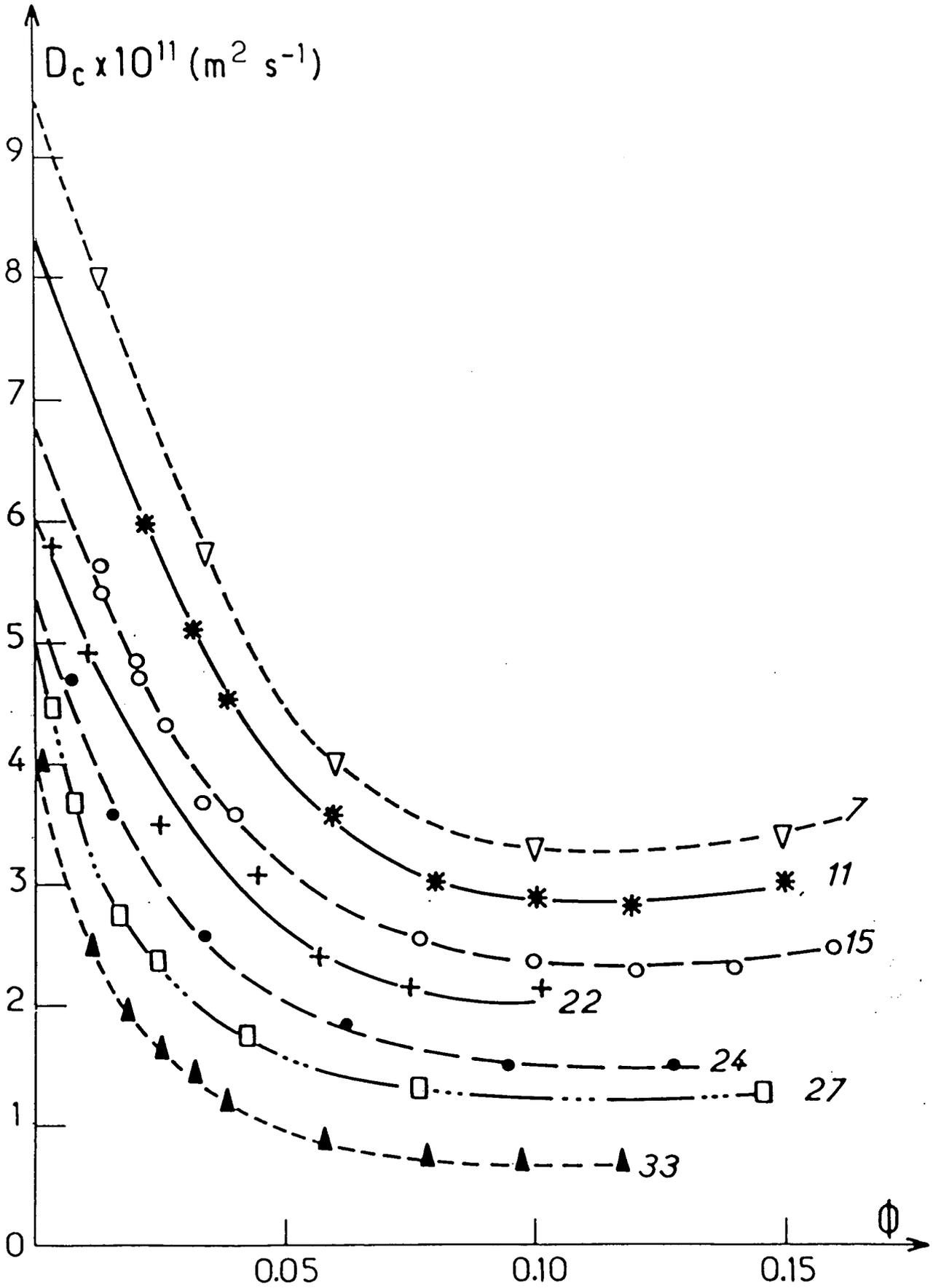
Des mesures dynamiques uniquement (autocorrélation de l'intensité diffusée) ont été effectuées dans les systèmes ternaires eau, BHDC, huile. La figure D5 représente les valeurs du coefficient de diffusion $D_c(\phi)$ pour chacun des systèmes étudiés. Ils sont désignés par la valeur du paramètre $w_0 = E/S$ (en molécules).

Discussion

Le viriel α de D_c est négatif dans tous ces systèmes. On constate

Figure D5

Coefficient de diffusion



(table 1) que le viriel devient d'autant plus négatif que le rapport E/S augmente, c'est-à-dire que la taille du coeur d'eau augmente. On peut expliquer qualitativement par une particularité géométrique de la molécule du tensioactif BHDC l'existence d'interactions globalement attractives entre particules même à très faible taux de gonflement en eau (à faible E/S). En effet, la présence du cycle benzénique latéral favorise l'interpénétration des chaînes aliphatiques de différentes gouttelettes (figure D6).

Comme dans les microémulsions quaternaires (réf. [19]), nous retrouvons l'effet d'accroissement du potentiel attractif (viriel plus négatif) avec l'augmentation de taille (réf. [20] dans des systèmes ternaires avec AOT).

Remarquons que l'évolution du rayon hydrodynamique R_H en fonction du rapport eau/savon correspond à un modèle où l'aire par tête polaire est constante $\sigma \approx 70 \text{ \AA}^2$ et le rayon du coeur aqueux est déduit du rayon hydrodynamique en enlevant 25 Å (longueur de chaîne du BHDC), ce qui est satisfaisant.

VI - CONCLUSION DE L'ETUDE PAR DIFFUSION DE LUMIERE

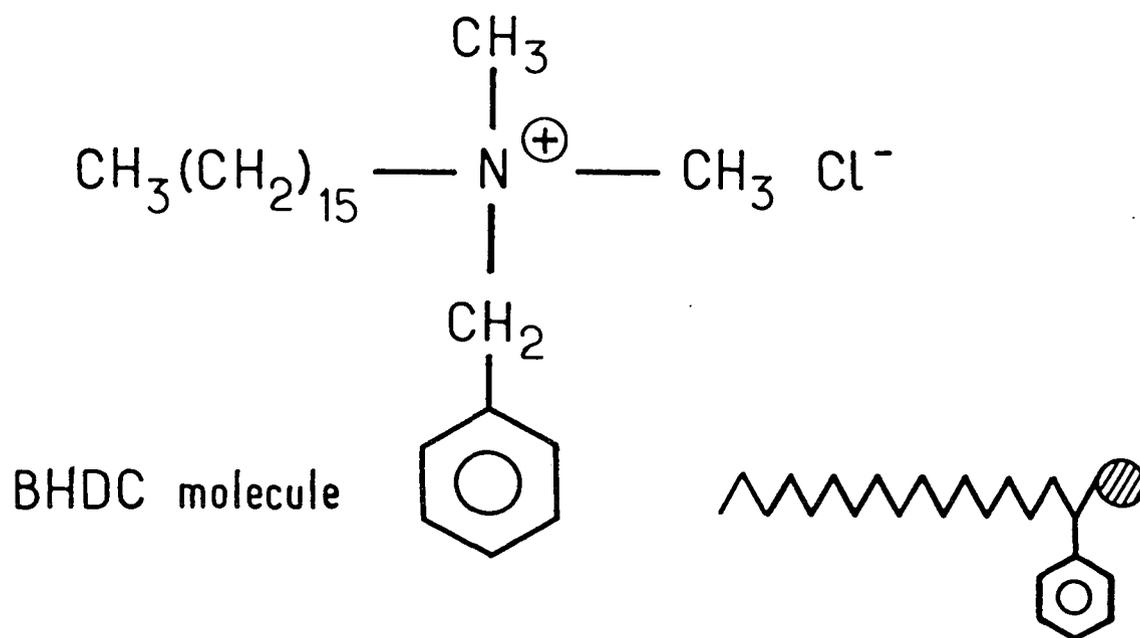
Nous avons donc caractérisé par diffusion de lumière les systèmes de microémulsions que nous désirions étudier. Nous avons obtenu par cette technique la taille et l'interaction mutuelle des objets dispersés dans la phase continue huile (microémulsion E/H à faible teneur en eau). Les résultats mettent en évidence les paramètres qui régissent le potentiel d'interaction (taille du coeur d'eau, nature de l'alcool).

Nous disposons donc de différents systèmes modèles :

- Un système à interaction entre objets de type sphère dure pour la microémulsion ATP .
- Divers systèmes à interactions attractives.

Ce classement des microémulsions (suivant les valeurs du coefficient du viriel) et la connaissance de la taille des gouttelettes qu'elles contiennent vont nous aider lors de l'étude par d'autres techniques de ces systèmes en nous permettant une interprétation quantitative des résultats.

Figure D6 : Molécule de BHDC



B - CONDUCTIVITE DANS LES MICROEMULSIONS

I - INTRODUCTION

Nous avons étudié la conductivité des microémulsions riches en huile. Un transport de charges est à l'origine de la conduction. Or, la phase continue (huile) et le tensioactif à l'interface de la gouttelette ne sont pas ou peu conducteurs. Il exige donc un contact entre gouttelettes.

Dans un tel système, une conductivité importante ne s'explique que par l'existence d'un transport de charge à l'échelle macroscopique. Des amas macroscopiques de gouttelettes en contact sont donc nécessaires.

II - PERCOLATION ET CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

Dans les premières expériences sur les microémulsions (réf. [21,22,23]) la conductivité a été étudiée en fonction de la fraction volumique de phase dispersée. Les systèmes alors testés présentaient une très forte augmentation (plusieurs ordres de grandeur) de la conductivité autour d'une fraction volumique ϕ_p (ϕ_p de 8 à 14%). Cet effet a été interprété comme un phénomène de percolation électrique par analogie avec les suspensions de sphères dures métalliques (réf. [24a,b,c]).

La conduction entre sphères dures métalliques est obtenue par simple contact. Dans un mélange de billes conductrices et non conductrices (indépendamment de la taille des billes), il y aura percolation électrique pour une concentration de billes métalliques $\phi_c \approx 14\%$. Pour cette concentration, il existe un amas de billes métalliques en contact qui joint les deux électrodes de mesure et assure la conduction. Cependant, le problème dans les microémulsions n'est pas aussi simple.

Percolation brassée

Tout d'abord, à l'image statique d'un empilement de billes non conductrices dans lequel sont disposées aléatoirement des billes métalliques, on doit substituer un milieu liquide dans lequel sont dispersées des gouttelettes non permanentes et en interaction mutuelle.

Nous devons alors utiliser l'image de la percolation brassée. Les valeurs relatives des temps de vie d'amas et des temps de migration des charges

dans l'amas seront des paramètres importants pour analyser la conductivité (réf. [22]).

D'autre part, le mécanisme de conduction entre sphères dures métalliques par simple contact géométrique ne correspond pas au cas des microémulsions. Le déplacement des charges peut s'effectuer par deux types de mécanismes :

- 1) L'ouverture de l'interface et communication des coeurs aqueux.
- 2) Saut de charge entre gouttelettes connectées sans ouverture de l'interface.

Des mesures de cinétique de transfert de constituants et de "quenching" de fluorescence [27,28] ont montré l'existence de fusions transitoires des coeurs aqueux des gouttelettes des microémulsions eau dans huile, mais avec une probabilité différente dans les systèmes ternaires (10^{-3}) et quaternaires (≈ 1).

III - MESURES DE CONDUCTIVITE

1 - Expérience

Les mesures de conductivité ont été effectuées au moyen d'un conductimètre Metrohm E518 [25,26].

Pour éviter les problèmes de polarisation, les mesures sont effectuées en courant alternatif à 600 Hz.

Sur la figure C1, la conductivité K fonction de la fraction volumique ϕ a été représentée pour chacun des systèmes quaternaires étudiés.

La figure C2 est celle correspondant aux microémulsions ternaires (BHDC, eau, huile), pour deux rapports E/S différents.

2 - Interprétation des résultats

a) Microémulsions quaternaires

Nous allons examiner l'influence des interactions entre particules sur le comportement de la courbe de conductivité en fonction de ϕ .

Figure C1 : Conductivité

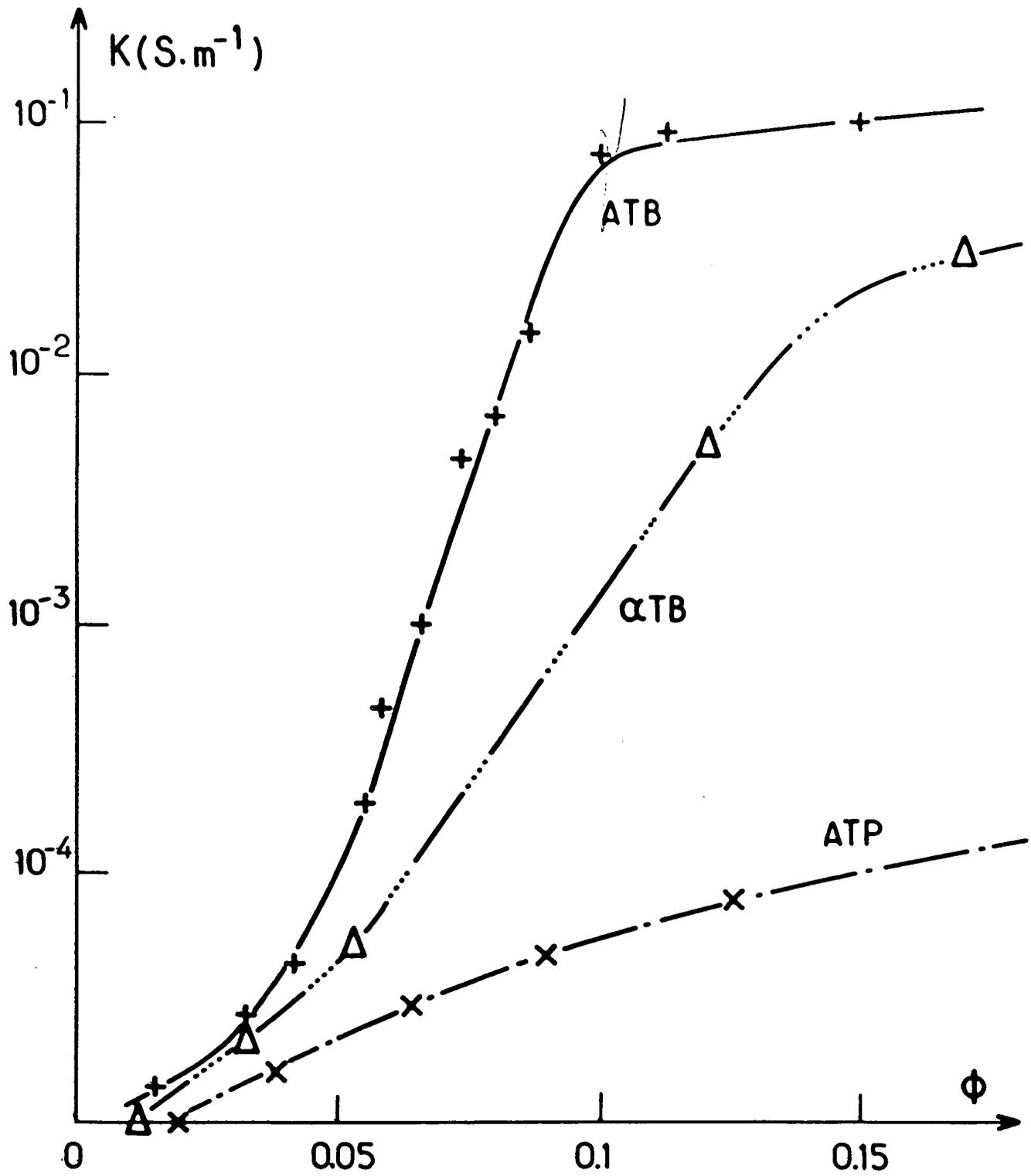
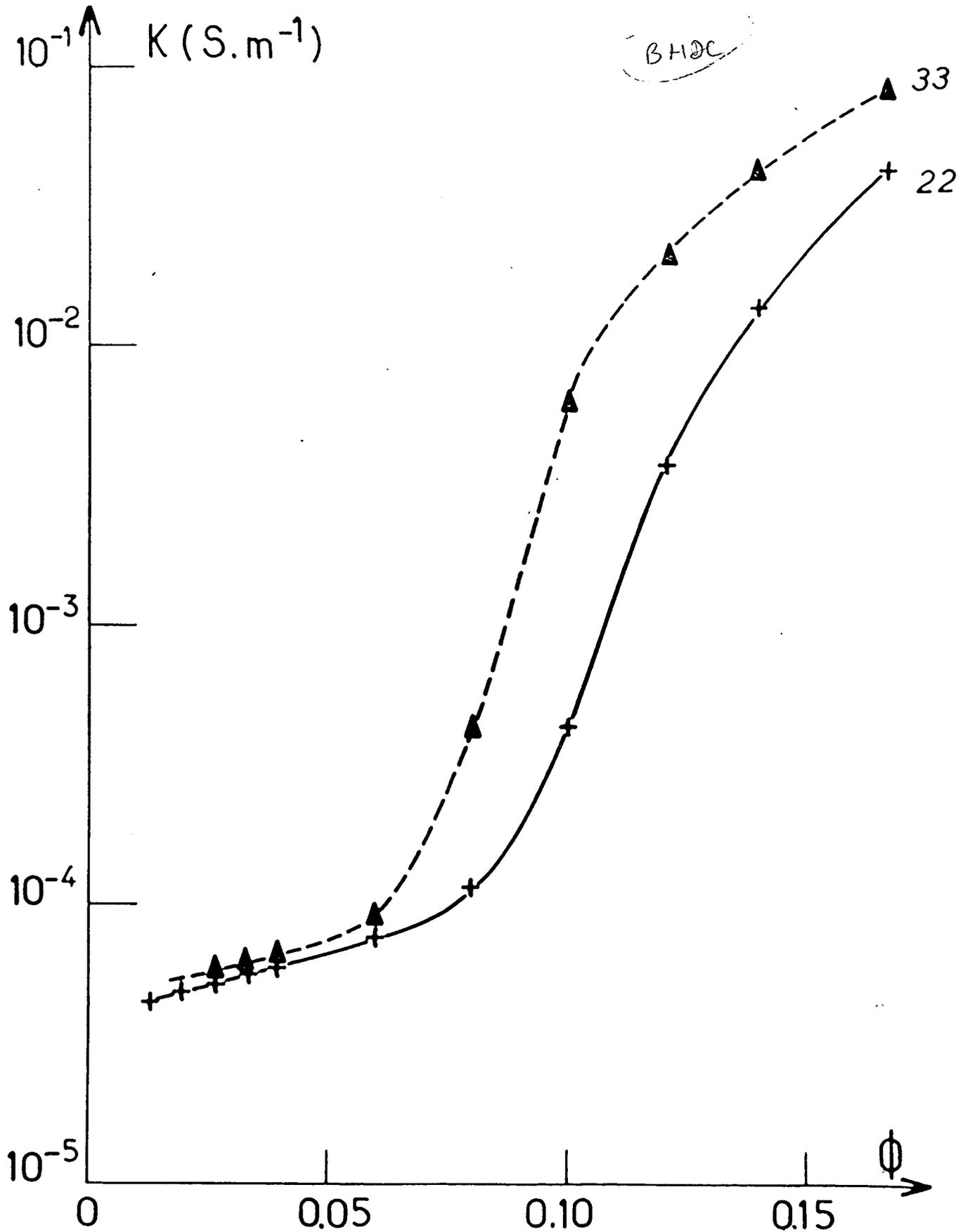


Figure C2 : Conductivité



A l'échelle

L'existence d'interactions attractives contrôle la durée des collisions entre gouttelettes et l'interpénétration des interfaces. Ces deux effets sont directement liés à la probabilité de fusion des coeurs d'eau [27, 28] ou de saut de charges d'une gouttelette à l'autre, donc à la conductivité. Ainsi, la microémulsion ATP au comportement sphère dure ne présente pas de percolation électrique : les amas formés de plusieurs gouttelettes ont une durée de vie très faible et la probabilité de transfert des charges par saut ou fusion des coeurs aqueux est très réduite. Même si il y a percolation géométrique des objets sphériques au-delà de $\phi = 14\%$, il n'y aura pas percolation électrique.

cela m dirait pas non

En revanche, les microémulsions α TB et ATB présentent un effet de percolation électrique, plus accentué pour la microémulsion ATB au comportement très attractif (proximité d'un point critique). L'apparition des amas transitoires et la connexion des coeurs d'eau sont favorisées par des interactions attractives entre gouttelettes. Citons par exemple des mesures de taux d'échange k_e du coeur d'eau par Attick (réf. [29]) qui compare les valeurs de k_e pour deux types de microémulsion E/H (eau/oléate de potassium/alcool/hexadécane) en prenant comme alcool du pentanol et du 1 hexanol. k_e est beaucoup plus grand avec le pentanol.

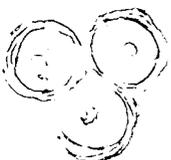
Les différences notables des conductivités des deux systèmes étudiés sont interprétées directement en terme de différence sur k_e . On peut comprendre ce résultat en remarquant qu'un alcool plus court conduit à une augmentation des interactions attractives entre objets (réf. [8]).

Nous pouvons noter aussi que dans la microémulsion ATB, la très forte probabilité de fusion des coeurs d'eau dans les amas donc d'échange de l'eau, s'accompagne d'importants processus au niveau de l'interface. Ces échanges ont été mis en évidence par mesure d'absorption ultrasonore (réf. [30]).

b) Systèmes ternaires

Comme nous l'avons vu lors de la caractérisation par diffusion de lumière, les systèmes ternaires étudiés (eau, BHDC, benzène) présentent tous des interactions entre gouttelettes très attractives. On constate bien qu'il y a percolation électrique pour toutes ces microémulsions.

$$\phi = \frac{0.14 \frac{4\pi}{3} R^3}{(2R)^3 - 0.14 \frac{4\pi}{3} R^3} \approx \frac{0.14}{\frac{8}{27} - 0.14} \approx \frac{0.14}{2.014} \approx \frac{0.14}{1.86} \approx 0.075$$



Notre intérêt se portera sur l'évolution du seuil de percolation (défini comme la fraction volumique correspondant à la pente maximale de la courbe de conductivité fonction de ϕ). On constate (fig. C2) que le seuil de percolation est d'autant plus faible que les interactions attractives sont plus fortes. Cet effet a récemment été mis en évidence (réf. [3¹]) par la méthode de simulation de Monte-Carlo dans un système modèle de particules en interaction attractive. L'idée physique associée est bien sûr que l'existence d'interaction attractive favorise l'apparition d'amas (d'agrégats transitoires de gouttelettes) même à faible fraction volumique.

Remarque

La probabilité d'ouverture des interfaces dans les systèmes ternaires est beaucoup plus faible que dans les microémulsions avec cosurfactant (réf. [2^{7b}]). L'alcool rend l'interface plus labile puisque ce constituant soluble dans la phase huile s'échange facilement. En terme d'énergie de courbure, la constante de rigidité est plus grande dans les microémulsions ternaires. Nous estimons donc que dans les systèmes ternaires la conduction s'explique plutôt par saut de charges entre gouttelettes qui gardent leur individualité dans l'amas, alors que les processus de fusion jouent un rôle important dans les systèmes quaternaires.

IV - CONCLUSION DE L'ETUDE DE CARACTERISATION PAR DIFFUSION DE LUMIERE ET CONDUCTIVITE

La caractérisation par diffusion de lumière et les mesures de conductivité ont mis en évidence l'importance des interactions dans les propriétés de transport des microémulsions du fait de processus d'agrégation transitoire entre gouttelettes.

L'étude par biréfringence électrique va analyser plus en détail ces phénomènes d'agrégation et permettre aussi de sonder à la fois l'échelle spatiale (taille des amas) et temporelle (durée de vie) de ces processus.

REFERENCES

- [¹] "Scattering techniques applied to supramolecular and equilibrium systems", ed. Sow-Hsin Chen, Benjamin Chu, Ralph Nossal, Nato Advanced Study Institutes Series, Series B : Physics, Vol. 73, 1981, Plenum Press, N.Y.
- [²] "Photon correlation and light beating spectroscopy", ed. H.Z. Cummins et E.R. Pike, 1981, Plenum Press, N.Y.
- [³] "The scattering of light and other electromagnetic radiations", Acad. Press par M. Kerker, 1969.
- [⁴] "Dynamic Light Scattering" par Berne et Pecora, John Wiley, Sous Inc. N.Y., 1976.
- [⁵] "Physical Chemistry of Macromolecules", Ed. John Wiley par C. Tanford 1961.
- [⁶] A.A. Caljé, A. Vrij, W.G.H. Agterof, in "Micellization, Solubilization and Microemulsions", ed. K.L. Mittal, Plenum Press p. 779, 1977.
- [⁷] W.M. Brouwer, E.A. Nieuwehuis and M. Kops-Werkhoven, J. Coll. Int. Sci. 92, 57 (1983).
- [⁸] A.M. Cazabat, D. Langevin, "Diffusion of interacting particles", J. Chem. Phys. 74(6), 3148 (1981).
- [⁹] L.S. Ornstein, F. Zernike, Proc. Akad. Sci. (Amsterdam) 17, 793 (1914).
- [¹⁰] M. Kops-Werkhoven, A. Vrij, H.N.W. Lekkerkerker, J. Chem. Phys. 78, 2760 (1983).
- [¹¹] B. Cabanne dans "Colloides et Interfaces", Ecole d'Eté Aussois, 1983, Editions de Physique.
- [¹²] A. Einstein, Ann. Phys. (Leipzig) 17, 549 (1905).
- [¹³] B.U. Felderholf, J. Phys. A 11, 929 (1978).
- [¹⁴] K. Batchelor, J. Fluid Mech. 52, 245 (1972).
- [¹⁵] K. Batchelor, J. Fluid Mech. 74, 1 (1976).
- [¹⁶] J.C. Brown, P.M. Pusey and J. Dietz, J. Chem. Phys. 62, 1136 (1983).
- [¹⁷] B. Lemaire, P. Bothorel, D. Roux, J. Phys. Chem. 87, 1023 (1983).
- [^{18a}] A.M. Cazabat, D. Langevin, O. Sorba, J. Phys. Lett. 43, L-505 (1982).
- [^{18b}] A.M. Cazabat, J. Phys. Lettres 44, L-593 (1983).

- [¹⁹] D. Roux, A.M. Bellocq, Phys. Rev. Lett. 52, 1895 (1984).
- [²⁰] T. Assih, F.L. Larche, P.C. Delord,
J. Colloid Interface Sci. 89, p. 1 (1982).
- [²¹] M. Lagües, R. Ober, C. Taupin, J. Phys. Lettres 39, L-487 (1978).
- [²²] M. Lagües, J. Phys. Lettres 40, L-331 (1979).
- [²³] M. Lagües, C. Sauterey J. Phys. Chem. 84, 3503 (1980).
- [²⁴] a) J.P. Clerc, G. Giraud et J. Roussenq,
C.R. Acad. Sci. 281B, 227 (1975).
b) H. Ottavi, J. Clerc, G. Giraud, J. Roussenq, E. Guyon et C.D. Mittesa,
J. Phys. C II, 7, 1311-27 (1978).
c) Article de synthèse sur la percolation,
J.P. Clerc, G. Giraud, J. Roussenq, R. Blanc, J.P. Carton, E. Guyon,
H. Ottavi et D. Stauffer,
"La percolation, modèles, simulation analogiques et numériques",
Annales de Physique 8, 1, 5-105 (1983).
- [²⁵] A.M. Cazabat, D. Chatenay, D. Langevin, A. Pouchelon,
J. Phys. Lettres 41, L-441 (1980).
- [²⁶] D. Chatenay, W. Urbach, A.M. Cazabat, D. Langevin,
Phys. Rev. Lett. 54, p. 2253 (1985).
- [^{27a}] H.F. Eicke, J.C. Shepherd et A. Steinemann,
J. Colloid Interface Sci. 56, 168 (1976).
- [^{27b}] P. Lianos, J. Lang, A.M. Cazabat, R. Zana, à paraître dans Proc.
Fifth. Int. Symp. Surf. Sol., Bordeaux 1984.
- [^{27c}] E. Geladé, F.C. De Schryver, J.A.C.S. 106, p. 5871 (1984).
- [²⁸] B.H. Robinson, D. Steyler et R. Tack,
J. Chem Soc. Faraday Trans. I 75, 481 (1979).
- [²⁹] S. Atik, J.K. Thomas, J. Ann. Chem. Soc. 103, 3543 (1981).
- [³⁰] R. Zana, J. Lang, O. Sorba, A.M. Cazabat, D. Langevin,
J. Phys. Lett. 43, L-829 (1982).
- [³¹] S.A. Safran, I. Webman, G.S. Grest,
à paraître, (1985).

Liste des symboles particuliers à ce chapitre

- $\vec{\mu}$ moment permanent (électrique)
- B_i fonction de champ interne
- $f(\theta, \phi)$ fonction de répartition de l'orientation des ellipsoïdes
- D_i coefficient de diffusion rotationnelle
- δ déphasage introduit par la biréfringence
- D_c coefficient de diffusion collectif (translationnel)
- B constante de Kerr d'un liquide

CHAPITRE III

MESURES DE BIREFRINGENCE ELECTRIQUE TRANSITOIRE

DANS LES MICROEMULSIONS

INTRODUCTION GENERALE

Quand certains liquides purs sont soumis à un champ électrique homogène, ils deviennent biréfringents. J. Kerr qui observa le premier cet effet, a pu relier la valeur d'équilibre de cette biréfringence au champ électrique E par une équation du type $\Delta n = n K E^2$, où Δn est la biréfringence observée, n l'indice de réfraction du milieu et K une constante caractéristique du liquide ($K =$ constante de Kerr). La biréfringence induite est dans ce cas due à l'anisotropie électrique et optique des molécules. La dynamique de cet effet est liée au temps de rotation des molécules qui dans les liquides purs est très court (10^{-11} - 10^{-9} s).

Cette technique a été appliquée aussi dans les gaz. Mais, elle a été surtout utilisée pour l'étude des suspensions macromoléculaires (polymères, protéines) et des cristaux liquides. En effet, la grande taille (macromolécules et non molécules) et l'anisotropie optique et électrique souvent très importante (cristaux liquides) font que dans ces systèmes la constante de Kerr est très grande. L'effet est alors observable expérimentalement dans des champs peu élevés.

Dans le cas des suspensions macromoléculaires, on peut combiner des expériences dynamiques et statiques (réf. [1]). La cinétique de la biréfringence est ainsi liée aux coefficients de diffusion rotationnelle des macromolécules. On peut alors déduire la taille et les formes possibles de la particule.

L'application de cette technique aux microémulsions est très intéressante, car elle va nous permettre de caractériser l'association anisotrope de gouttelettes isotropes.

Nous noterons que des expériences de biréfringence électrique (effet Kerr) ou magnétique (effet Cotton Mouton) ont déjà été utilisées pour étudier la structure de phases lamellaires, de systèmes colloïdaux près d'une transition de phase, ou de points critiques (réf. [15,21,22,28,29,30]).

A - RAPPELS THEORIQUES

I - INTRODUCTION

Tout d'abord, nous avons développé dans des cas très simples (particules de révolution, diélectriques non conducteurs) les étapes du calcul de l'effet Kerr. Notre but est ainsi de mettre en évidence les diverses contributions à cet effet et les approximations qui conduisent au résultat. Nous nous sommes pour cela inspirés des travaux de H. Benoit [1] et C.T. O'Konski [2].

Nous donnons ensuite les résultats dans des cas plus généraux (ellipsoïde non de révolution, contribution du moment permanent dans des directions transversales, prise en compte de la conductivité du milieu et de l'ellipsoïde).

Des valeurs approchées de la constante de Kerr dans des conditions simplificatrices correspondant au cas des microémulsions sont enfin présentées.

II - CALCUL DE LA CONSTANTE DE KERR

1 - Cas d'un ellipsoïde de révolution

Pour simplifier, nous supposerons les axes électriques et optiques de l'ellipsoïde confondus avec ses axes géométriques. On supposera de plus que l'ellipsoïde porte un moment permanent longitudinal $\vec{\mu}$. ϵ et ϵ_0 sont les constantes diélectriques respectives de l'ellipsoïde et du solvant, supposés non conducteurs. n et n_0 sont les indices de réfraction respectifs de l'ellipsoïde et du solvant. Les indices 1 et 2 correspondent respectivement aux directions parallèle et orthogonale à l'axe de symétrie de l'ellipsoïde : exemple a_1 et a_2 demi axes de l'ellipsoïde. On appellera g_1 et g_2 les facteurs optiques de dépolarisation. g est donné par la formule suivante (Peterlin, Stuart [3]) :

$$g_j = \frac{1}{4\pi} \frac{n - n_0}{1 + \left(\frac{n^2}{n_0^2} - 1\right) A_j}$$

pour $j = 1$ ou 2 .

A_j est le facteur de dépolarisation (Maxwell [3]) qui vaut :

$$A_j = \int_0^\infty \frac{a_1 a_2^2 ds}{2(a_j^2 + s) [(a_1^2 + s)(a_2^2 + s)^2]^{1/2}}$$

A_1 et A_2 sont liés par la relation $A_1 + 2A_2 = 1$.

• Pour un ellipsoïde allongé d'excentricité $e = \sqrt{\frac{p^2 - 1}{p^2}}$ où $p = \frac{a_1}{a_2} > 1$ on a :

$$A_1 = \frac{1}{2p^2} \times \frac{1}{e^3} \left[-2e + \text{Log} \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right]$$

• Pour un ellipsoïde aplati $e = \sqrt{\frac{1-p^2}{p^2}}$ et $p < 1$, alors :

$$A_1 = \frac{1}{2} - \frac{1}{2p^2} \times \frac{1}{e^3} [e - \text{Arctg } e]$$

A_1 et A_2 ne sont donc fonctions que du rapport axial p . Si $p \geq 1$ (ellipsoïde allongé), alors $0 < A_1 \leq \frac{1}{3} \leq A_2 < 1$. Si $p \leq 1$ (ellipsoïde aplati), $0 < A_2 \leq \frac{1}{3} \leq A_1 < 1$. Dans le cas d'une sphère $p = 1$, on a $A_1 = A_2 = \frac{1}{3}$.

L'état du milieu sera déterminé par la fonction de répartition $f(\theta)$ de l'orientation des ellipsoïdes, θ étant l'angle entre l'axe OZ de symétrie de l'ellipsoïde et l'axe Oz dans un référentiel fixe (voir fig. K1). $f(\theta)$ est la probabilité de trouver un ellipsoïde dont l'axe de symétrie ait ses coordonnées angulaires θ, ϕ comprises entre $(\theta$ et $\theta + d\theta)$ et $(\phi$ et $\phi + d\phi)$.

Comme condition de normalisation sur toutes les directions possibles, nous avons :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) \sin\theta \, d\theta \, d\phi = 1$$

Si f est isotrope (indépendant de θ et ϕ), par exemple en l'absence de champ d'orientation, alors on a $f = \frac{1}{4\pi}$. Peterlin et Stuart [3] ont calculé la biréfringence optique d'un milieu d'objets dispersés défini par sa fonction de répartition $f(\theta, \phi)$, la fraction volumique ϕ d'objets dispersés et les facteurs de dépolarisations optiques g_1 et g_2 . Ils ont montré que :

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \phi (g_1 - g_2) \frac{2\pi}{n_0} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} f(\theta, \phi) \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right) \sin\theta \, d\theta \, d\phi \quad \text{eq.1}$$

n_{\parallel} et n_{\perp} sont les indices de réfraction pour une polarisation incidente de la lumière respectivement parallèle et orthogonale à l'axe Oz.

Remarque

$\int f(\theta, \phi) \times \left(\frac{3\cos^2\theta - 1}{2} \right)$ est, dans la base des harmoniques sphériques, la composante de f sur l'harmonique 2. Le calcul de la biréfringence induite par un champ électrique se ramène donc à l'évaluation de la fonction de répartition des ellipsoïdes en présence de champ électrique.

2 - Calcul de la biréfringence, en présence d'un champ électrique orientant

A l'équilibre thermodynamique, nous avons :

$$f(\theta, \phi) = \frac{e^{U/kT}}{\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} e^{U/kT} \sin\theta \, d\theta \, d\phi} \quad \text{eq.2}$$

où $U(\theta, \phi)$ est l'énergie libre de l'ellipsoïde dans la direction θ, ϕ , k est la constante de Boltzmann et T est la température de la solution.

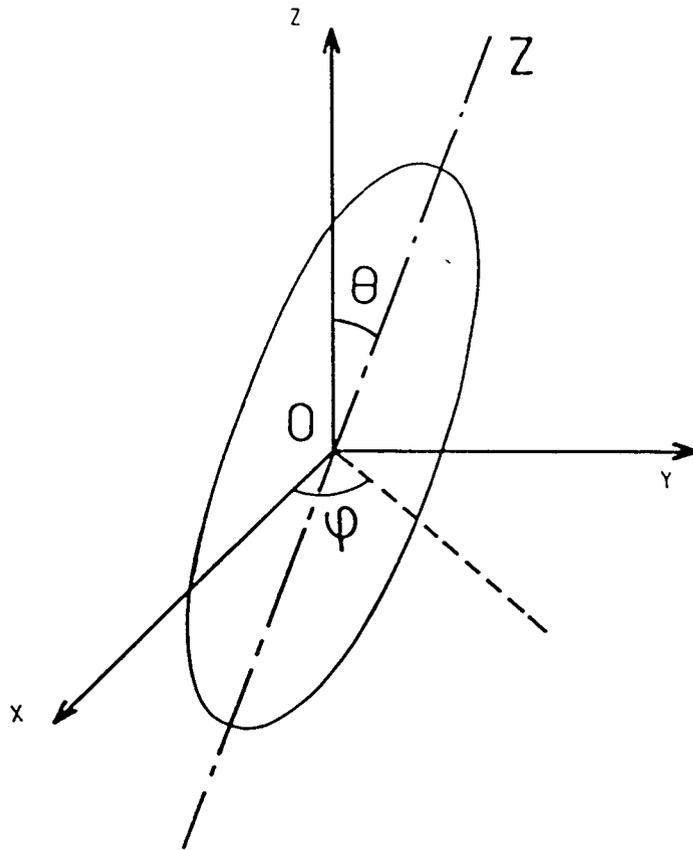


Figure K1

Nous allons calculer l'énergie potentielle électrique de l'ellipsoïde dans le champ E . Avec nos hypothèses simplificatrices (ellipsoïde et solvant non conducteurs), cette énergie comporte deux termes. L'un correspond à la polarisation induite, l'autre au moment permanent.

• La polarisation d'un ellipsoïde dans un champ électrique E_i appliqué suivant un des axes i vaut :

$$P_i = \frac{v}{4\pi} \frac{\epsilon - \epsilon_0}{1 + \left(\frac{\epsilon - \epsilon_0}{\epsilon_0}\right) A_i} \quad E_i = v g_e^i E_i$$

g_i^e est le facteur de polarisabilité électrique dans la direction i . v est le volume de l'ellipsoïde.

L'énergie potentielle électrique correspondante s'écrit $W_1 = -\frac{1}{2} \vec{P} \cdot \vec{E}$: \vec{E} est appliqué suivant Oz .

$$\text{Soit } W_1 = -\frac{1}{2} v [g_1^e \cos^2 \theta + g_2^e \sin^2 \theta] E^2$$

$$W_1 = -\frac{1}{2} v (g_1^e - g_2^e) \cos^2 \theta E^2 + W_0$$

$$\text{Avec } W_0 = -\frac{1}{2} v g_2^e E^2$$

Dans la suite W_0 sera omis (W_0 étant un terme isotrope qui n'intervient donc pas dans l'expression de $f(\theta, \phi)$).

• La contribution à l'énergie potentielle due au moment permanent $\vec{\mu}$ vaut :

$$W_2 = -\vec{\mu} \cdot \vec{E}_{int} \quad (\vec{E}_{int} \text{ champ interne})$$

$\vec{\mu}$ étant porté suivant l'axe 1.

$$W_2 = -\mu B_1 E \cos \theta$$

où B_1 est la fonction de champ interne donnée par $B_1 = \frac{1}{1 + \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} - 1\right) A_1}$.

Si l'on considère que les effets de polarisation induite et de moment permanent sont indépendants, l'énergie potentielle électrique globale sera :

$$W(E, \theta) = W_1 + W_2 = -\mu E B_1 \cos \theta - \frac{1}{2} v (g_1^e - g_2^e) E^2 \cos^2 \theta$$

En champ faible (tel que $W(E, \theta) \ll kT$), nous pouvons développer $f(\theta)$ à l'ordre 2 en W/kT . Nous négligerons les termes d'ordre 4 ou plus en E dans ce développement. Ainsi :

$$\exp(-W/kT) = 1 - W/kT + \frac{W^2}{2k^2T^2}$$

En reportant $f(\theta, \phi)$ ainsi obtenu dans l'équation 2, on obtient :

$$n_{//} - n_{\perp} = \frac{2\pi\phi (g_1 - g_2)}{15 n_0^2} \left[\frac{v(g_1^e - g_2^e)}{kT} + \frac{\mu^2 B_1^2}{k^2 T^2} \right] E^2$$

Soit $n_{//} - n_{\perp} = K_{sp} \times \phi E^2$.

K_{sp} est appelée constante spécifique :

$$K_{sp} = \frac{2\pi}{15} \frac{(g_1 - g_2)}{n_0^2} \left[\frac{v(g_1^e - g_2^e)}{kT} + \frac{\mu^2 B_1^2}{k^2 T^2} \right] \quad \text{eq.3}$$

Ceci constitue la loi de Kerr. Sous l'effet d'un champ électrique, le système se comporte comme un milieu uniaxe dont la biréfringence est proportionnelle au carré du champ électrique.

3 - Relations dans le cas général

Des calculs complets pour des ellipsoïdes sans symétrie ont été menés par Holcomb et Tinoco [4]. Ils ont pris en compte les moments permanents, les moments induits et les facteurs de champ interne suivant les trois axes.

O'Konski et Krause [5] ont calculé l'énergie libre d'un ellipsoïde en tenant compte des corrections dues à la conductivité du solvant et de l'ellipsoïde.

Dans le cas d'un ellipsoïde de révolution, ils ont trouvé que K_{sp} peut s'écrire :

$$K_{sp} = \frac{2\pi}{15n_0^2} (g_1 - g_2) [P_1 - P_2 + Q]$$

où
$$P_i = \frac{B_i^2 \mu_i^2}{k^2 T^2}$$

$$\text{et } Q = \varepsilon v \left\{ \begin{aligned} & (\kappa_1/\kappa_0 - \varepsilon_1/\varepsilon_0) B_1^2 + (\kappa_1 - \kappa_0) B_1/\kappa_0 - (\kappa_2/\kappa_0 - \varepsilon/\varepsilon_0) B_2^2 - \\ & - (\kappa_2 - \kappa_0) B_2/\kappa_0 \end{aligned} \right\} / 4\pi kT$$

$$B_i = (1 + (\kappa_i/\kappa_0 - 1)A_i)^{-1} \quad , \quad B_i \text{ fonction de champ interne.}$$

κ_0 est la conductivité du solvant, κ_i est la conductivité de l'ellipsoïde dans la direction i .

4 - Cas d'un solvant peu conducteur

Remarquons que cette expression se simplifie quand le solvant est beaucoup moins bon conducteur que l'ellipsoïde. Soit $\kappa_0/\kappa_i \ll 1$.

Pour des ellipsoïdes de rapport axial ≤ 4 , $A_i \geq 0.2$.

$$\text{Ainsi } B_i \approx \frac{\kappa_0}{\kappa_i A_i} \quad \text{Alors } Q \approx \frac{\varepsilon v}{4\pi} \left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right)$$

$$\text{Ainsi } K_{sp} = \frac{2\pi}{15n_0^2} (g_1 - g_2) \left\{ \frac{v \varepsilon_0}{4\pi} \left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) \frac{1}{kT} + \frac{B_1^2 \mu_1^2}{k^2 T^2} - \frac{B_2^2 \mu_2^2}{k^2 T^2} \right\} \quad \text{eq.4}$$

On aurait pu retrouver ce résultat en utilisant l'équation 3 et en faisant tendre ε vers l'infini (l'ellipsoïde est alors assimilé à un conducteur parfait plongé dans un diélectrique ε_0). Le terme μ_2 correspond au moment permanent transversal.

En l'absence de moment permanent, on peut développer K_{sp} en explicitant g_1 et g_2 :

$$K_{sp} = \frac{2\pi}{15n_0^2} \frac{v \varepsilon_0}{4\pi kT} \left(\frac{1}{A_1} - \frac{1}{A_2} \right) \times (g_1 - g_2)$$

$$K_{sp} = \frac{v \varepsilon_0}{60\pi kT} \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 - 1 \right]^2 \frac{(A_2 - A_1)^2}{\left(1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 A_1 \right) \left(1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 A_2 \right)} \quad \text{eq.5}$$

On peut ainsi vérifier que la constante de Kerr spécifique due au moment induit est positive.

Remarque

On peut noter que $(g_1 - g_2)$ est positif pour un ellipsoïde allongé, et négatif pour un ellipsoïde aplati.

Comme $B_1^2 \mu_1^2$ et $B_2^2 \mu_2^2$ sont toujours positifs ou nuls, on peut déduire de l'équation 4 les deux cas où existe une contribution négative à l'effet Kerr. Il s'agit du cas de l'ellipsoïde aplati avec un moment permanent longitudinal ou bien d'un ellipsoïde allongé avec un moment permanent transversal.

III - CINETIQUE DE L'EFFET KERR

Comme pour le calcul de la constante de Kerr dans le paragraphe précédent, nous allons détailler la cinétique de l'effet Kerr pour des molécules à symétrie axiale (ellipsoïde de révolution). Nous devons donc trouver la dépendance temporelle de la fonction de répartition.

D'un point de vue général, il faudrait prendre en compte l'énergie d'orientation électrique (couples d'orientation électriques), le mouvement brownien (en rotation), la friction entre particule et les effets inertiels.

Les effets inertiels sont complètement négligeables pour des particules dans un solvant ordinaire. Nous négligerons les effets d'interactions entre particules (par exemple empêchement stérique, confinement). Cette approximation est justifiée dans des solutions peu concentrées.

Nous devons donc traiter un processus de diffusion brownienne rotationnelle. L'orientation d'un objet à symétrie cylindrique peut être spécifiée par un vecteur directeur \vec{u} (selon l'axe de symétrie) de coordonnée polaire $\Omega(\theta, \phi)$.

1 - Evolution en absence de champ électrique

En l'absence de couple d'orientation, $f(\vec{u}, t)$ est donné par une équation de diffusion rotationnelle ou équation de Debye : $\frac{\partial f}{\partial t} = D \Delta f$

$$\frac{\partial f}{\partial t}(\vec{u}, t) = D \mathcal{L}(f(\vec{u}, t)) = \frac{D}{\sin^2 \theta} \left[\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{\partial}{\partial \phi} \right] f(\vec{u}, t)$$

eq.6

D est le coefficient de diffusion rotationnel transversal. \mathcal{L} est un opérateur

linéaire agissant sur f . Les harmoniques sphériques sont vecteurs propres de \mathcal{L} de valeur propre $\ell(\ell+1)$ où ℓ est un entier positif. Si l'on appelle $f(\vec{u},0)$ la fonction de distribution initiale (quelconque), $f(\vec{u},0)$ peut être décomposé dans la base orthogonale des harmoniques sphériques.

$$f(\vec{u},0) = \sum_{\ell,m} \lambda(\ell) \psi_{\ell,m}$$

L'équation 6 s'intègre alors immédiatement :

$$f(\vec{u},t) = \sum_{\ell,m} \lambda(\ell) \exp(-D \ell(\ell+1)t) \psi_{\ell,m}$$

Or, la biréfringence ne fait intervenir que la projection sur l'harmonique 2 de f (cf. remarque sur équation 1) :

$$\ell = 2 \quad \ell(\ell+1) = 6$$

$$\text{Donc } n(t) = n_0 \exp - 6Dt$$

La relaxation de la biréfringence d'une solution diluée d'ellipsoïdes de révolution monodisperses est donc exponentielle.

Le temps de relaxation τ défini par $n(t) = n(0) \exp -t/\tau$ est relié à D par la relation :

$$\tau = \frac{1}{6D}$$

D a été calculé par Perrin pour des ellipsoïdes aplatis et allongés [6].

2 - Evolution en présence d'un champ

En présence d'un champ électrique donc d'un couple orientant, l'équation décrivant l'évolution de f s'écrit :

$$D \mathcal{L}(f) + \text{div} \left(f \frac{\vec{\gamma}}{\xi_f} \right) = \frac{\partial f}{\partial t} \quad \text{eq.7}$$

où $\vec{\gamma}$ est le couple d'orientation et ξ_f le coefficient de friction. ξ_f est lié à D par : $D = \frac{kT}{\xi_f}$

Or $\vec{\gamma} = - \text{grad } W$ W énergie électrique potentielle

L'équation 7 devient :

$$\nabla f - \frac{1}{kT} \text{div}(f \text{ grad } W) = \frac{1}{D} \frac{\partial f}{\partial t}$$

Il n'y a pas de solution analytique générale à une telle équation. Dans le cas simplifié de champ faible ($W/kT \ll 1$), Benoit [1] a calculé la réponse de f , donc l'établissement de la biréfringence lors de l'application d'un champ E . Nous donnons ci-dessous les résultats récents plus complets dus à Tinoco [7].

D_1 et D_2 sont les coefficients de diffusion rotationnelle de l'ellipsoïde suivant l'axe et perpendiculairement à celui-ci. μ_1 et μ_2 sont les moments permanents longitudinal et transversal. On posera :

$$p_1 = \left(\frac{\mu_1}{kT} \right)^2 \quad p_2 = \left(\frac{\mu_2}{kT} \right)^2 \quad q = \frac{v(g_1^e - g_2^e)}{kT}$$

Alors

$$\Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{2\pi}{15} (g_1 - g_2) \phi E^2 \left\{ \begin{aligned} & \{ p_1 - p_2 + q \} - \frac{3}{2} p_1 e^{-2D_2 t} \\ & + \frac{6D_2}{(5D_2 - D_1)} p_2 e^{-(D_1 + D_2) t} \\ & + \left(\frac{1}{2} p_1 + p_2 - q - \frac{6D_2 p_2}{(5D_2 - D_1)} \right) e^{-6D_2 t} \end{aligned} \right\}$$

Nous pouvons simplifier Δn dans les trois cas suivants :

- a) q est le terme dominant
- b) p_1 et q sont dominants
- c) p_2 est dominant et $D_1 \gg D_2$

• a) L'énergie électrique d'orientation est due à la polarisation induite.

$$\text{Alors } \Delta n = \Delta n_{\infty} (1 - \exp - 6Dt)$$

Ainsi l'établissement et la relaxation de la biréfringence sont symétriques.

• b) Les deux contributions à l'énergie potentielle électrique d'orientation proviennent du moment permanent longitudinal et de la polarisation induite.

$$\text{Alors } \Delta n = \Delta n_{\infty} \left(1 - \frac{3\alpha}{2(\alpha + 1)} \exp^{-2D_2 t} = \frac{\alpha - 2}{2(\alpha + 1)} \exp^{-6D_2 t} \right)$$

$$\text{avec } \alpha = p_1/q$$

L'établissement de la biréfringence comporte un terme plus lent que la relaxation de celle-ci. La dissymétrie ainsi observée est donc un test de l'existence d'un moment permanent longitudinal mesurable.

• c) L'énergie d'orientation due au moment permanent transversal est prépondérante. $D_1 \gg D_2$ impose que l'ellipsoïde soit très allongé ($D_1 \geq 20D_2$ correspond à un rapport axial ≥ 10 par exemple).

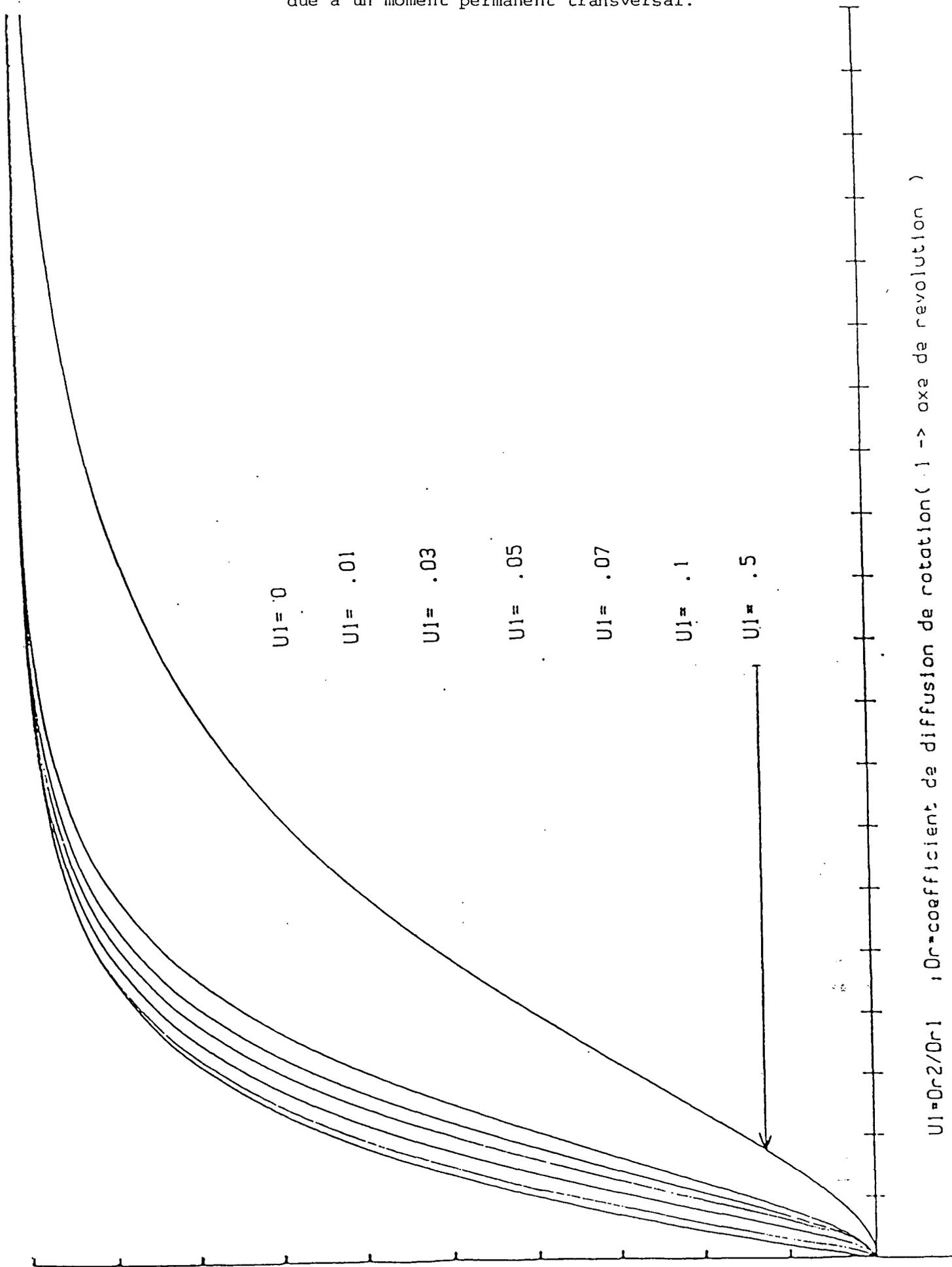
Sur la figure K3, nous présentons les courbes théoriques de l'établissement de la biréfringence en présence d'un moment permanent transversal. Chacune des courbes correspond à un rapport D_2/D_1 différent.

Dans le cas limite $D_1 \gg D_2$:

$$\Delta n = \Delta n_{\infty} (1 - \exp^{-6D_2 t})$$

Nous remarquons qu'il y a symétrie entre l'établissement et la relaxation de la biréfringence. Expérimentalement, surtout lorsque le temps de relaxation est court (près de la limite de résolution temporelle du montage), l'aspect symétrique de la courbe de biréfringence n'est donc pas un test de prépondérance de la polarisation induite. Le signe de la biréfringence peut trancher.

Figure K3 : Etablissement de la biréfringence normalisée due à un moment permanent transversal.



B - PARTIE EXPERIMENTALE

I - GENERATEUR DE HAUTE TENSION

Le but de notre expérience est de mesurer à la fois l'amplitude et la cinétique de l'effet Kerr. Pour cela, l'application d'un champ électrique sous forme de créneau est une bonne technique.

Du point de vue de la cinétique, cela nous permet d'obtenir sur le même enregistrement la courbe d'établissement et de relaxation de la biréfringence. Un autre avantage d'une application d'impulsions brèves est de limiter l'effet Joule et la perturbation thermique qui en résulte dans le milieu.

Le problème avec une impulsion de champ électrique est de réaliser et de contrôler une montée et une descente aussi rapides que possible.

Une dernière contrainte dans une expérience d'effet Kerr est qu'il faut prévoir a priori des champs électriques élevés car les signaux attendus sont parfois très faibles.

Nous avons choisi pour toutes ces raisons un générateur d'impulsions électriques haute tension de marque COBER (n° 6051). Ce générateur permet d'obtenir des impulsions d'amplitude variable entre 20V et 2kV et de durée variable 0.1 microseconde à 10 millisecondes. Le taux de répétition peut être choisi entre 10Hz et 1MHz ou bien contrôlé par une synchronisation externe. Le temps de montée et de descente à mi-hauteur d'une impulsion est inférieur à 30 nanosecondes. La résistance de charge adaptée est 200Ω .

II - SYSTEME DE DETECTION DE LA BIREFRINGENCE

1 - Principe

Le schéma du montage est indiqué sur la figure K2 . Le faisceau lumineux traverse dans l'ordre un polariseur P₁, la cuve d'effet Kerr, une lame λ/4 et un analyseur A₁ . Le champ électrique entre les électrodes est suivant OX . La direction de polarisation de P₁ fait un angle π/4 avec OX . Le champ électromagnétique \vec{E} de l'onde lumineuse après le polariseur s'écrit :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t - ky) \vec{u} \quad \text{où} \quad \vec{u} = \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{X} + \frac{1}{\sqrt{2}} \vec{Z} \quad \text{et} \quad k = \frac{2\pi n}{\lambda}$$

λ = longueur d'onde de l'onde lumineuse
n = indice de réfraction du milieu traversé.

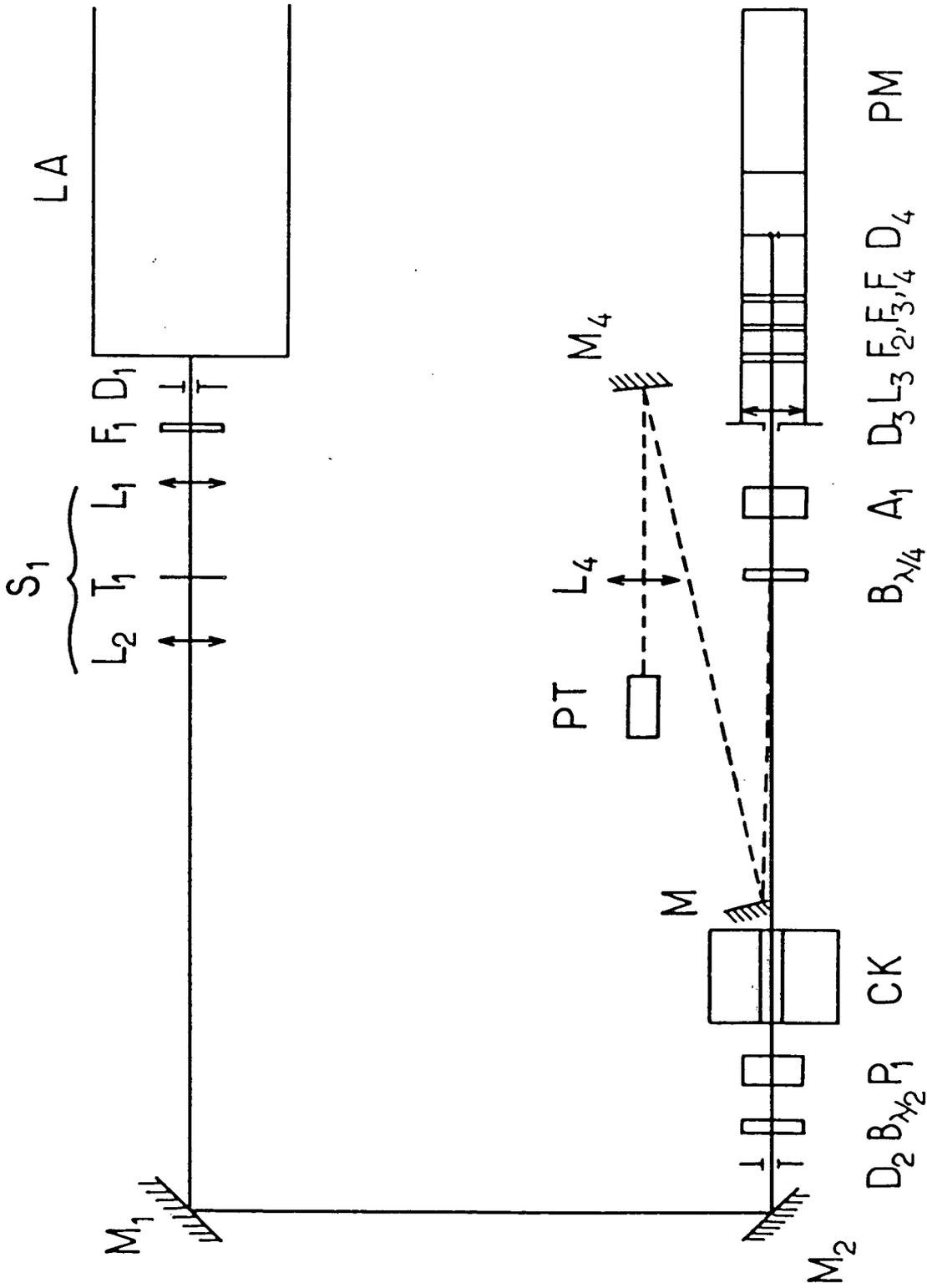


Figure K2 : Schéma du montage.
 L_i : lentille ; F_i : filtre ; T_i : trou ; D_i : diaphragme ; M_i : miroir ; P_1 : polariseur ;
 A_1 : analyseur ; $B_{\lambda/2}$: lame demi-onde ; $B_{\lambda/4}$: lame quart d'onde ; CK : cellule de Kerr ;
 PT : phototransistor ; PM : photomultiplicateur ; LA : laser ; S_1 : afocal.

Après traversée de la cuve, $\vec{\epsilon}$ devient :

$$\vec{\epsilon}_0 \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{//} \ell \right] \quad \text{dans le repère } (O\vec{X}, \vec{Z}) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} \cos \left[\omega t - \frac{2\pi}{\lambda} n_{\perp} \ell \right] \quad \ell = \text{longueur de cuve traversée} \\ \hspace{10em} \text{entre les électrodes} \end{array} \right.$$

Dans le repère \vec{u} , \vec{v} , on a :

$$\vec{\epsilon} = \frac{\epsilon_0}{2} \left[\vec{u} (\cos(\omega t - \delta_{//}) + \cos(\omega t - \delta_{\perp})) + \vec{v} (-\cos(\omega t - \delta_{//}) + \cos(\omega t - \delta_{\perp})) \right]$$

$$\text{avec } \delta_{//} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{//} \ell \quad \text{et} \quad \delta_{\perp} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_{\perp} \ell$$

La lame quart d'onde a ses axes principaux orientés suivant \vec{u} et \vec{v} . La composante du champ suivant \vec{v} est déphasée de $\pi/2$ par rapport à celle suivant \vec{u} . Après la lame $\lambda/4$ le champ $\vec{\epsilon}$ peut s'écrire :

$$\vec{\epsilon} = \frac{\epsilon_0}{2} \left(\cos(\omega t - \delta_{//}) + \cos(\omega t - \delta_{\perp}) \right) \vec{u} + \left(-\sin(\omega t - \delta_{//}) + \sin(\omega t - \delta_{\perp}) \right) \vec{v}$$

$$\text{Soit } \vec{\epsilon} = \epsilon_0 \cos \left(\omega t - \frac{(\delta_{//} + \delta_{\perp})}{2} \right) \left[\cos(\delta/2) \vec{u} + \sin(\delta/2) \vec{v} \right]$$

$\delta = \delta_{//} - \delta_{\perp}$ est le déphasage introduit par la biréfringence de la cellule. L'analyseur fait un angle ψ avec \vec{v} . La position $\psi = 0$ est celle où l'analyseur et le polariseur sont croisés (orthogonaux). La direction de polarisation \vec{a} de A_1 est :

$$\vec{a} = \cos \psi \vec{v} - \sin \psi \vec{u}$$

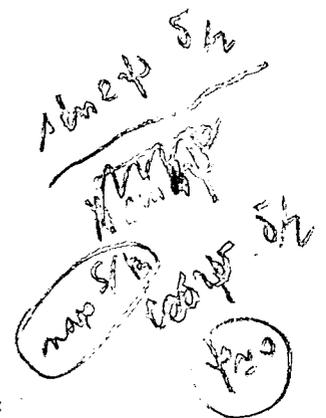
La projection de $\vec{\epsilon}$ sur \vec{a} vaut $P_a = \vec{\epsilon} \cdot \vec{a}$:

$$P_a = \epsilon_0 \cos \left(\omega t - \frac{(\delta_{//} + \delta_{\perp})}{2} \right) \sin(\delta/2 - \psi)$$

L'intensité lumineuse I à la traversée du système vaut donc :

$$I = I_0 \sin^2(\delta/2 - \psi) \quad \psi \text{ opt } = \pi/4$$

où I_0 est l'intensité transmise quand $\delta = 0$ et $\pi/2 = \psi$, c'est-à-dire quand le polariseur et l'analyseur sont parallèles en l'absence de biréfringence induite ($\delta = 0$ sans champ électrique E).



Remarque

Si le champ électrique E n'est plus exactement dans la direction OX mais fait un angle θ avec cette direction, on trouve en développant I à l'ordre 2 en δ et ψ :

$$I = I_0 (\psi - \delta/2(\cos 2\theta))^2$$

La biréfringence apparente mesurée vaut alors $\delta_{ap} = \delta \cos 2\theta$. La correction est $(1 - \cos 2\theta)$, donc négligeable dès que θ est inférieur à quelques degrés.

En pratique, on compare le signal avant et après application de l'impulsion électrique responsable du déphasage δ . On a donc :

$$\Delta I = I_0 [\sin^2(-\delta/2 + \psi) - \sin^2\psi]$$

ψ et δ sont toujours petits. En remplaçant $\sin x$ par x , on a :

$$\Delta I = I_0 [(-\delta/2 + \psi)^2 - \psi^2]$$

$$\Delta I = - I_0 (\psi - \delta/2) \delta/2$$

On constate que le signe de ΔI est lié au signe de ψ et de δ . Ce montage permet donc de déterminer le signe de la biréfringence induite (signe de δ).

2 - Description du montage

Le faisceau lumineux de longueur d'onde $\lambda_0 = 5145 \text{ \AA}$ provient d'un laser à Argon. La puissance utilisée pour nos expériences se situe entre 50 et 200 mW. Le faisceau à la sortie du laser est polarisé verticalement (fenêtre de sortie sous incidence de Brewster). Après traversée du système afocal L_1 et réflexions sur les miroirs M_1 et M_2 le faisceau est toujours très fortement polarisé verticalement. Pour éviter de perdre la moitié de l'intensité à la traversée du polariseur P (dont l'axe fait un angle de 45° à la verticale), nous avons interposé une lame $\lambda/2$. Cette lame permet de changer la direction de polarisation incidente par symétrie par rapport à son axe. Après traversée du polariseur P_1 , de la cuve de mesure et de l'analyseur A ,

le faisceau est reçu sur un photomultiplicateur. Les polariseurs P_1 et A_1 sont de type Glan Thomson. Les lames biréfringentes $\lambda/2$ et $\lambda/4$ sont des lames de quartz commerciales pour 5145 \AA (J. Fichou). Les polariseurs P_1 et A_1 et la lame biréfringente $\lambda/4$ sont montés sur des platines tournantes construites au laboratoire. La cuve d'effet Kerr a été réalisée par J. Lagadec. Les électrodes polies en acier inoxydable sont encastrées dans un corps en téflon. Les deux fenêtres de sortie de la cellule ont été choisies les moins biréfringentes possibles dans un lot disponible d'une vingtaine de lames. La biréfringence induite mécaniquement sur les fenêtres de sortie, après leur mise en place dans la cellule et le remplissage de celle-ci, a été compensée avant chaque mesure. Cette compensation est réalisée en ajustant le serrage des fenêtres par l'intermédiaire d'un joint téflon annulaire.

3 - Système d'enregistrement

Le signal électrique à la sortie du photomultiplicateur est envoyé sur un oscilloscope digital à mémoire (Tektronix) synchronisé avec le générateur d'impulsions haute tension.

Le signal digitalisé (512 points) est moyenné et stocké dans les mémoires de l'oscilloscope, puis il est transféré sur un microordinateur Hewlett Packard (HP85) par l'intermédiaire d'un bus IEEE (HPIB). Les données sont alors copiées sur cassette magnétique pour un traitement ultérieur.

Nous avons mesuré expérimentalement la constante de temps de notre montage en fonction de la résistance de charge du photomultiplicateur. Pour ce faire, nous avons pour $R_c = 200 \Omega$, $1 \text{ k}\Omega$ et $2 \text{ k}\Omega$ enregistré le signal de biréfringence du nitrobenzène, choisi pour sa grande constante de Kerr. Le nitrobenzène étant un liquide pur, la cinétique de l'effet Kerr est rapide ($< 10^{-9} \text{ s}$). La relaxation de biréfringence observée est donc uniquement due au montage. L'enregistreur digital est limité à 40 nanosecondes par point.

On a observé les temps de relaxation suivants :

$R_c = 2 \text{ k}\Omega$	$\tau = 1000 \text{ ns } (\pm 70)$
$R_c = 1 \text{ k}\Omega$	$\tau = 500 \text{ ns } (\pm 50)$
$R_c = 200 \Omega$	$\tau \lesssim 100 \text{ ns } (\text{relaxe sur 3 points})$

$R_c = 1 \text{ k}\Omega$ a été choisie pour mesurer la constante de Kerr de nos microémulsions. En revanche, pour la cinétique de la biréfringence une résistance de charge de 200Ω était nécessaire pour garder une constante de temps du montage faible devant les temps de relaxation observés dans les microémulsions.

III - MESURES ET LIMITES EXPERIMENTALES

1 - Réglage

La sensibilité de la mesure est très fortement dépendante de la qualité de l'optique utilisée et de la précision d'orientation des polariseurs et lames quart d'onde.

Nous avons donc effectué les réglages dans l'ordre suivant :

En l'absence de cellule de Kerr et de lame quart d'onde, nous avons déterminé la position d'extinction maximale en réglant l'orientation de l'analyseur. La lame quart d'onde a été ensuite interposée. Son orientation (axes principaux confondus avec ceux du polariseur et analyseur) a été ajustée en retrouvant l'extinction optimale (sans toucher à l'analyseur). Ensuite nous avons placé la cellule de Kerr. L'intensité transmise est alors due à la biréfringence induite mécaniquement sur les fenêtres de sortie. Nous avons donc compensé cette biréfringence en ajustant le serrage des fenêtres.

Après ces opérations, nous avons mesuré le rapport d'intensité transmise entre les positions croisée et parallèle de l'analyseur. La mesure d'intensité transmise en position croisée I_1 est une mesure directe du signal électrique du P.M.. En position parallèle, pour mesurer I_0 nous avons interposé des filtres calibrés devant le P.M. (densité optique totale 5).

Dans toutes nos mesures, I_1/I_0 est compris entre 10^{-5} et 10^{-6} .

Deux effets sont principalement responsables de I_1 :

- Tout d'abord, la lumière parasite I_p due à la lumière résiduelle quand l'analyseur et le polariseur sont en position croisée. Cette effet dépend de la qualité du polariseur et de l'analyseur.

- Ensuite, la biréfringence résiduelle de la cellule qui donne une contribution $I_b = I_0 \sin^2(\delta_r/2)$. Donc :

$$I_1 = I_p + I_b$$

L'analyseur est ensuite tourné d'un angle χ tel :

$$\frac{I(\chi)}{I_0} > 100 \frac{I_1}{I_0}$$

On pose $I_e = I(\chi)$.

La variation de l'intensité à l'application d'un champ électrique dans la cellule vaut donc :

$$\Delta I = I_0 [\sin^2(\chi - \delta/2) - \sin^2(\chi)]$$

où δ est la biréfringence induite par le champ électrique ($\sim 10^{-3} - 10^{-4}$ rd).

χ étant typiquement $\sim 10^{-2}$ rd , nous pouvons pour simplification, développer $\sin^2 u$ à l'ordre 2 en u . Nous en déduisons :

$$\delta = 2 \left(\sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I_e} + 1\right)} - 1 \right) \sqrt{\frac{I_e}{I_0}}$$

Nous mesurons simultanément ΔI et I_e . I_0 est mesuré entre chaque série d'enregistrements.

Pour nous affranchir de la variation d'intensité du laser durant l'expérience (dérive lente), nous mesurons en permanence à l'aide d'une photodiode l'intensité d'un faisceau lumineux réfléchi par la lame 1/4 d'onde.

L'aspect le plus intéressant de ce contrôle est de vérifier que la haute tension ne provoque pas dans la cellule d'effets secondaires qui se traduisent par une variation importante de l'intensité transmise. Nous avons observé par exemple que dans certaines microémulsions conductrices, l'application de trains d'impulsions haute tension (de 1 kV , d'une durée de 100 microsecondes avec un taux de répétition de 10 Hz) peut faire chuter en quelques secondes la transmission de 10 à 20%. Cet effet est dû à l'échauffement de la solution par effet Joule (voir paragraphe suivant). Un échauffement peut modifier les propriétés de la microémulsion, surtout dans les systèmes quaternaires. On peut avoir aussi un courant de convection dû au gradient de température entre la solution et les électrodes métalliques.

2 - Calcul de l'effet Joule

L'énergie dissipée par effet Joule dans le milieu par une impulsion de tension V de durée t est $W_j = \frac{V^2}{R} t$ où R est la résistance du milieu entre les électrodes. On a $R = \frac{e}{\kappa S}$ où e est la distance entre les électrodes, κ la conductivité du milieu et S la surface efficace des électrodes.

L'augmentation de température ΔT de la solution est telle que :

$$m C_V \Delta T = W_J$$

où C_V est la capacité calorifique de la solution et m sa masse. On a $m = \rho S e$ où ρ est la densité volumique de la solution. On obtient donc :

$$\Delta T = \frac{V^2 \kappa t}{e^2 \rho C_V}$$

Exemple : Pour une microémulsion parmi les plus conductrices

$$\kappa = 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\rho \approx 0.8 \text{ g/cm}^3$$

$$C_V \approx 2 \text{ Joule g}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$e = 0.4 \text{ cm}$$

$$t = 100 \text{ microsecondes} = 10^{-4} \text{ s}$$

$$V = 1 \text{ kV}$$

$$\Delta T \approx 0.3^\circ \text{K}$$

On constate donc que l'emploi de trop hautes tensions provoque un échauffement significatif. Expérimentalement, nous avons constaté cet effet en appliquant imprudemment des champs élevés dans des solutions conductrices.

Pour réduire l'effet Joule, nous devons appliquer une tension aussi basse que possible. Mais ceci est obtenu au prix d'une réduction du signal d'effet Kerr (en $\frac{V^2}{e}$). On peut aussi diminuer la durée de l'impulsion. On est alors limité par la cinétique de l'effet Kerr. En général, cependant, on dispose d'une bonne gamme de sécurité permettant de nombreuses mesures.

3 - Mesure de la constante de Kerr

a) Définition de la constante de Kerr

Nous avons donné précédemment la définition de la constante de Kerr spécifique d'un système de particules en solution, soit :

$$n_{//} - n_{\perp} = K_{sp} \times \phi E^2$$

De manière plus générale, on peut aussi définir la constante de Kerr B d'un liquide par :

$$n_{//} - n_{\perp} = B \lambda_0 E^2$$

où λ_0 est la longueur d'onde du faisceau lumineux.

Le déphasage $\delta(E)$ mesuré en présence d'un champ électrique E vaut :

$$\delta(E) = \frac{2\pi}{\lambda_0} (n_{//} - n_{\perp}) \ell$$

où ℓ est la longueur des électrodes. Donc :

$$B = \frac{\delta(E)}{2\pi \ell E^2} = \frac{\delta(V)}{2\pi \ell V^2} \frac{e^2}{e^2}$$

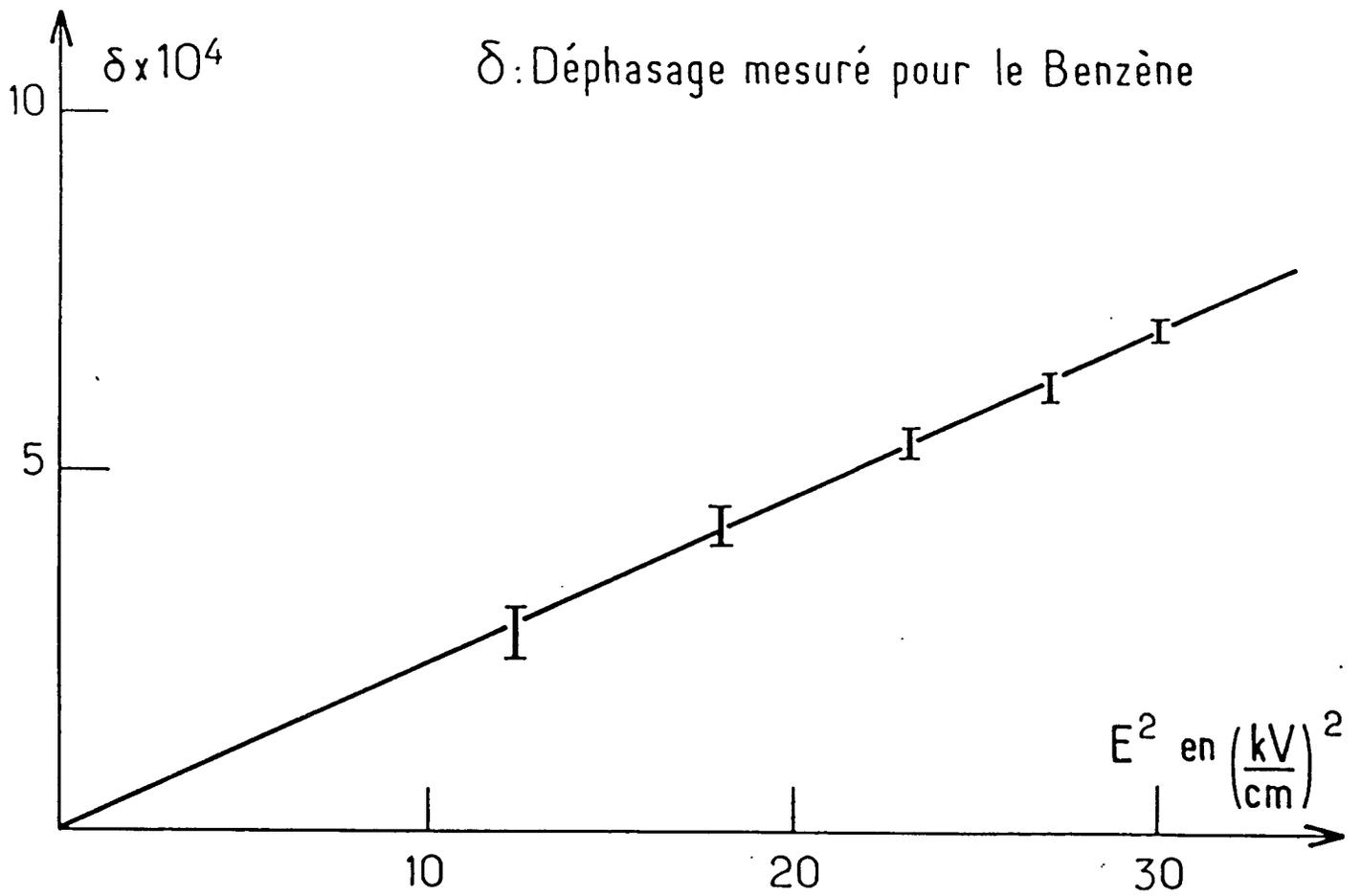
où V est la tension entre les électrodes et e la distance entre les électrodes.

$$E = \frac{V}{e}$$

Ainsi, pour chaque échantillon, on mesure le déphasage δ en fonction de la tension appliquée. Expérimentalement, nous enregistrons donc simultanément le signal d'effet Kerr et l'impulsion de haute tension (divisée par mille) et nous en déduisons B .

b) Étalonnage des cellules

Deux types de cellules ont été utilisés. La longueur ℓ des électrodes est de 4 cm pour un écartement de 0.4 cm . L'étalonnage a été obtenu en mesurant le signal d'effet Kerr du toluène (fig. e1).

Figure e1.

De la pente $\delta(V^2)$ nous pouvons déduire B_{Tot} expérimentalement. Soit $B_{\text{Tot}} = 91 \cdot 10^{-16} \text{ V}^{-2} \text{ m}$ (température $T = 20^\circ\text{C}$). Cette valeur est en bon accord avec celle de la référence [8] qui donne $B_{\text{Tot}} = 86 \cdot 10^{-16} \text{ V}^{-2} \text{ m}$ pour $\lambda = 5890 \text{ \AA}$ et $T = 25^\circ\text{C}$.

4 - Analyse des courbes de la relaxation de la biréfringence (en l'absence de champ)

Nous avons analysé les courbes de relaxation enregistrées sur cassettes. Les courbes de relaxation $F(t)$ du déphasage δ ont été ajustées par une ou deux exponentielles.

L'analyse avec un seul temps de relaxation contient deux paramètres A_0 et τ_0 définis par $F(t) = A_0 \exp(t/\tau_0)$. A_0 est l'ordonnée à l'origine, τ_0 le temps de relaxation.

Dans une analyse avec deux temps de relaxation quatre paramètres sont nécessaires A_0 , α , τ_1 , τ_2

$$F(t) = A_0 [\alpha \exp(-t/\tau_1) + (1 - \alpha) \exp(-t/\tau_2)]$$

A_0 est l'ordonnée à l'origine, α le poids du temps τ_1 , τ_1 et τ_2 les deux temps de relaxation.

La procédure d'ajustement des courbes est une méthode de moindres carrés. La linéarisation de F par rapport aux paramètres (au premier ordre de la série de Taylor) permet d'obtenir par itération les paramètres qui minimisent l'erreur quadratique σ^2 . Nous avons pris :

$$\sigma^2 = \sum_{L=1}^N (F(t_0 \times i) - \delta_i)$$

où t_0 est le temps d'échantillonnage, N est le nombre de points expérimentaux, δ_i la valeur expérimentale du déphasage δ du $i^{\text{ème}}$ point.

Nous n'avons pas pondéré les points. En effet, nous nous sommes placés dans des conditions telles que l'angle ψ de l'analyseur soit grand devant le déphasage δ dû à la biréfringence. L'intensité du signal I varie de moins de 30%. On peut donc garder le même poids statistique pour chaque point.

Le programme utilisé qui calcule l'ajustement optimal, nous donne donc les meilleurs paramètres et l'erreur quadratique correspondante. En option, on peut visualiser sur l'écran de l'ordinateur ou dessiner sur une table traçante les courbes expérimentales et ajustées ainsi que leurs résidus.

Remarque

La démarche qui nous a conduit vers un ajustement à deux temps est la suivante.

La relaxation de la biréfringence pour une solution monodisperse diluée est monoexponentielle ; nous avons comme première approche, essayé d'ajuster nos courbes expérimentales à l'aide d'une exponentielle. En règle générale, l'ajustement était très mauvais.

Une distribution continue de temps de relaxation F a été envisagée.

On a :

$$F(t) = \int_0^{+\infty} F(\tau) e^{-t/\tau} d\tau$$

$F(\tau)$ peut donc être relié théoriquement à $F(t)$ par une transformée de Laplace inverse.

La contribution due aux bruits du signal et aux fréquences de coupure à introduire rendent insoluble le problème par cette méthode. On peut aussi envisager d'ajuster la courbe par une somme discrète de la forme :

$$F(t) = \sum_{i=1}^P a_i e^{-t/\tau_i}$$

a_i et τ_i sont des paramètres.

La précision des valeurs expérimentales rend illusoire en fait un développement de la sorte dès que $p \geq 3$.

L'analyse des courbes avec deux exponentielles peut être interprétée comme la mesure de deux temps moyens, l'un court noté τ_1 et l'autre long τ_2 dans le cas des distributions de temps large

En complément, nous avons analysé les variations de α , τ_1 et τ_2 en

changeant la durée de l'impulsion du champ électrique. L'emploi d'impulsions brèves (c'est-à-dire de durée inférieure aux temps longs τ_2 mesurés avec une impulsion pour laquelle Δn a atteint sa valeur d'équilibre) augmente le poids du temps court. On obtient alors une évaluation précise des temps de relaxations les plus courts.

C - PREVISIONS DES RESULTATS DANS LE DOMAINE DILUE ($\phi \leq 3\%$)

I - LA CONSTANTE DE KERR

Nous allons présenter quelques modèles de microémulsions avec l'analyse en effet Kerr qui en résulte ; nous nous bornons pour cette partie à l'étude des phases microémulsions E/H à faible teneur en eau ($\phi \lesssim 3 \cdot 10^{-2}$).

α) Gouttelettes sphériques non déformables (l'intérieur de la gouttelette étant optiquement isotrope)

L'effet Kerr très faible observé ne correspond qu'à celui moléculaire de la phase continue (toluène ou benzène), ainsi qu'éventuellement (si détectable) à ceux des diverses espèces moléculaires constituant la gouttelette.

Dans un modèle plus réaliste (les objets dispersés n'étant pas solides), on doit envisager que les gouttelettes soient déformables (réf. [1²]).

β) Gouttelettes sphériques (en moyenne) déformables

Fluctuation de forme du coeur aqueux

Le problème de la déformation de gouttelettes liquides sphériques de constante diélectrique et de conductivité arbitraires dispersées dans un autre liquide a été traité dans le cas de faibles déformations pour lesquelles l'objet peut être assimilé à un ellipsoïde allongé (réf. [9, 10]).

La déformation de la gouttelette correspond à un équilibre entre l'énergie électrique qui tend à allonger la particule et l'énergie de surface (tension interfaciale) qui s'oppose à l'augmentation de surface qui en résulte.

La biréfringence induite prévue Δn est faible (de l'ordre de grandeur de celle du benzène pur) [1¹]. Dans le régime dilué, Δn est linéaire en ϕ .

Fluctuation de l'interface

De manière équivalente, mais en prenant en compte l'énergie de courbure et en négligeant la tension interfaciale, Helfrich (réf. [1³]) a calculé la biréfringence induite par un champ magnétique B (effet Cotton Mouton $\Delta n \propto B^2$)

due à la déformation de bicouches de vésicule contenant des molécules diamagnétiquement anisotropes.

Pour les deux déformations envisagées (fluctuation du coeur aqueux ou de l'interface), la biréfringence varie linéairement avec la concentration. La loi de Kerr ($\Delta n \propto E^2$) ou Cotton Mouton ($\Delta n \propto B^2$) est vérifiée sous l'hypothèse que les fluctuations de formes sont de faibles amplitudes (comparées au rayon de l'objet).

γ) Gouttelettes anisotropes (assimilées à des ellipsoïdes)

Nous avons traité ce cas dans le paragraphe précédent. On a montré que dans le domaine dilué la constante de Kerr du milieu varie linéairement avec la concentration.

δ) Gouttelettes sphériques qui s'agrègent

Comme nous ne considérons toujours que les faibles fractions volumiques, nous allons traiter un modèle d'agrégation en dimères (agrégats de deux gouttelettes).

Avec une telle hypothèse, la constante de Kerr K que nous mesurons correspond à celle des dimères dont nous appellerons ϕ_d la fraction volumique.

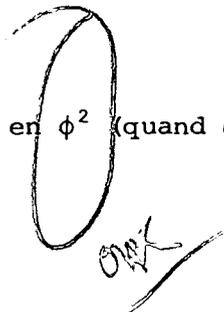
$$\text{Alors : } K = K_{sd} \times \phi_d$$

où la constante spécifique K_{sd} est reliée aux paramètres géométriques, optiques et électriques caractérisant le dimère et le milieu dans lequel il est plongé (équation 5).

Mais, la fraction volumique en dimères est reliée à ϕ par une loi en ϕ^2 telle que : $\phi_d = Z \phi^2$ (toujours dans l'hypothèse de ϕ faible et d'un taux d'agrégation faible $\phi_d \ll \phi$). Z est lié à la constante d'équilibre dans une réaction chimique du type $[A] + [A] \rightleftharpoons [A_2]$, où $[A]$ est la concentration en gouttelettes et $[A_2]$ celle en dimères.

$$\text{Ainsi : } K = K_{sd} \times Z \times \phi^2$$

Nous prévoyons donc une dépendance de la constante de Kerr en ϕ^2 (quand $\phi \ll 1$).



A des concentrations plus grandes, les processus d'agrégation à 3 corps (ou plus) contribuent à la biréfringence du système. Dans ces conditions, la courbe de la constante de Kerr en fonction de ϕ doit contenir également des termes d'ordre 3 ou plus en ϕ dont la contribution augmentera avec la concentration.

II - CINETIQUE DE L'EFFET KERR

a) Temps de rotation

Nous avons montré que la relaxation de la biréfringence d'une solution diluée d'ellipsoïdes monodisperses est exponentielle :

$$\Delta n = \Delta n_0 \exp(-6Dt) = \Delta n_0 \exp(-t/\tau_R)$$

avec $\tau_R = \frac{1}{6D}$ où D est le coefficient de diffusion rotationnelle.

En utilisant les formules de Perrin (réf. [6]) qui déterminent D en fonction des axes de l'ellipsoïde a et b, nous pouvons écrire :

$$\tau_R = \frac{v}{kT} \eta_0 \times C(a/b) \quad \text{eq. RK}$$

où v est le volume de l'ellipsoïde, η_0 la viscosité du solvant, k la constante de Boltzmann, T la température et C(a/b) est une fonction analytique qui dépend du rapport $p = a/b$, où a est l'axe de rotation de l'ellipsoïde. Si $p > 1$, on a :

$$C(p) = \frac{2}{3} \frac{(p^4 - 1)}{p} \frac{1}{\left(-1 + \frac{(2p^2 - 1)}{2p\sqrt{p^2 - 1}} \operatorname{Log} \left(\frac{p + \sqrt{p^2 - 1}}{p - \sqrt{p^2 - 1}} \right) \right)}$$

Si $p < 1$, on a :

$$C(p) = \frac{2}{3} \frac{1 - p^4}{p^2} \frac{1}{\left(1 + \frac{(1 - 2p^2)}{p\sqrt{1 - p^2}} \operatorname{Arctg} \left(\frac{\sqrt{1 - p^2}}{p} \right) \right)}$$

Nous avons : $\lim_{p \rightarrow 1} C(p) = 1$.

Le temps de réorientation d'une sphère vaut donc :

$$\tau_R = \frac{1}{6D} = \frac{4\pi}{3} \frac{\eta_0}{kT} R^3 \quad \text{où } R \text{ est le rayon de la sphère.}$$

Nous donnons les valeurs de $C(p)$ pour quelques valeurs de p :

- Pour $p = 0.5$ (ellipsoïde aplati) :

$$C(0.5) \approx 1.1$$

- Pour $p > 1$ (ellipsoïde allongé) :

$$C(2) \approx 1.5$$

$$C(3) \approx 2.3$$

$$C(4) \approx 3.4$$

b) Cinétique pour les différents modèles

α) Gouttelette sphérique non déformable

L'effet Kerr observé est celui du solvant (toluène, benzène). La relaxation de la biréfringence (temps de rotation moléculaire) d'un liquide pur est dans la gamme $10^{-12} - 10^{-9}$ secondes. Donc inobservable avec notre montage.

β) Gouttelette sphérique déformable

La cinétique de relaxation de la biréfringence sera liée à deux phénomènes. L'un correspond à une désorientation due au mouvement brownien de rotation. Celle-ci s'effectuera avec un temps $\tau_R \approx \frac{4\pi}{3} \frac{\eta_0}{kT} R^3$ correspondant au temps de rotation de la sphère (l'amplitude de déformation est faible). D'autre part, les fluctuations de forme induites par le champ électrique vont s'amortir (réf. [10, 11]). Si le temps d'amortissement τ_a des fluctuations de la gouttelette est inférieur à τ_R , ce sera lui qui déterminera la relaxation de la biréfringence. Nous constatons que la relaxation τ de biréfringence sera de toute manière inférieure à τ_R ou du même ordre.

Donnons un ordre de grandeur de τ_R :

$$\tau_R = \frac{4\pi}{3} \frac{R^3}{kT} \eta_0 \approx 0.07 \text{ microseconde}$$

pour $\eta_0 \sim 0.6$ cp (viscosité du benzène ou toluène). $R = 50 \text{ \AA}$; $T = 20^\circ\text{C}$, ce qui est limite pour le montage (temps de réponse $\sim 0.1 \mu\text{s}$).

γ) Gouttelettes anisotropes permanentes

La relaxation de la biréfringence est exponentielle (monodispersité).
Le temps de relaxation vaut (conf. équation RK) :

$$\tau_R = \frac{v}{kT} \eta_0 C(a/b)$$

Les mesures de viscosité dans nos microémulsions E/H ont montré que l'on obtenait toujours :

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \phi} \approx 2.5 \quad (\text{valeur prévue pour une dispersion de sphères})$$

où η est la viscosité de la microémulsion et η_0 la viscosité de la phase continue.

Cela indique que les objets dispersés ne peuvent être que faiblement anisotropes de manière permanente. On peut donc en conclure que le facteur de forme $C(a/b)$ sera proche de 1 .

τ_R sera donc de l'ordre du temps de rotation de la sphère de volume équivalent (voir 2ème modèle).

δ) Agrégats de gouttelette

La relaxation de la biréfringence induite par un champ électrique sur les dimères sera exponentielle avec un temps de relaxation τ_R :

$$\tau_R = \frac{v \eta_0}{kT} C(a/b)$$

en assimilant leur forme à celle d'un ellipsoïde de révolution de volume v et de rapport axial a/b .

Le volume mis en jeu ici correspond à un volume hydrodynamique (qui comprend les chaînes de tensioactif et la partie aqueuse).

Suivant la forme que l'on attribue à l'ellipsoïde équivalent, (0.5 \lesssim p \lesssim 3), on obtient un temps de rotation de 2 à 6 fois celui de la gouttelette.

Remarque générale

Si il y a polydispersité de taille des objets responsables de l'effet Kerr, la relaxation de la biréfringence sera une somme pondérée des relaxations exponentielles de chaque taille présente (réf. [1]).

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX• Constante de Kerr

Les figures K4 et K5 donnent les résultats obtenus dans les microémulsions quaternaires et ternaires respectivement.

Observation générale

La constante de Kerr obtenue est positive. Les courbes ne contiennent pas de partie linéaire en ϕ .

Remarque

La biréfringence induite par le champ électrique est toujours proportionnelle à E^2 . Ceci reste vrai si le champ électrique ne provoque pas d'effets secondaires (échauffement ou changement de structure). Cela nous conduit à explorer un intervalle de tension réduit dans les microémulsions les plus conductrices ($E \sim 50 - 200$ V/cm). Nous pouvons alors déterminer la constante de Kerr de la microémulsion.

• Cinétique de l'effet Kerr

Dans tous les cas, l'établissement et la relaxation de la biréfringence sont symétriques fig. K6.

Systèmes quaternaires

Nous n'avons pas pu analyser quantitativement la cinétique de la biréfringence à faible ϕ ($\phi \lesssim 3\%$) dans les systèmes quaternaires.

Dans les systèmes α TB et ATP la biréfringence mesurée était trop faible pour permettre des mesures précises de relaxation ($B \lesssim 200 \cdot 10^{-16} \text{ mV}^{-2}$).

apparemment parabolique?

Figure K4

Constante de Kerr B des microémulsions quaternaires.

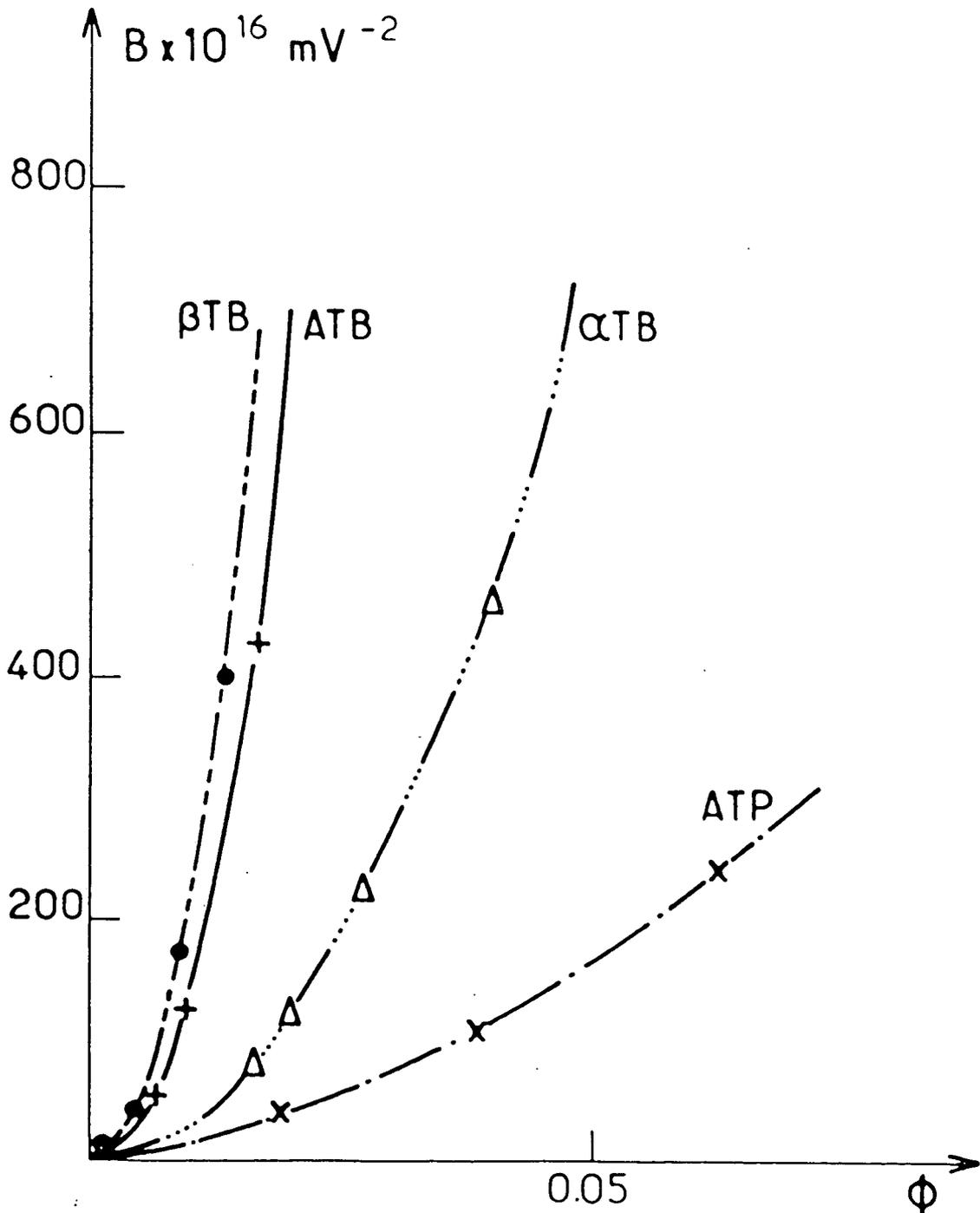
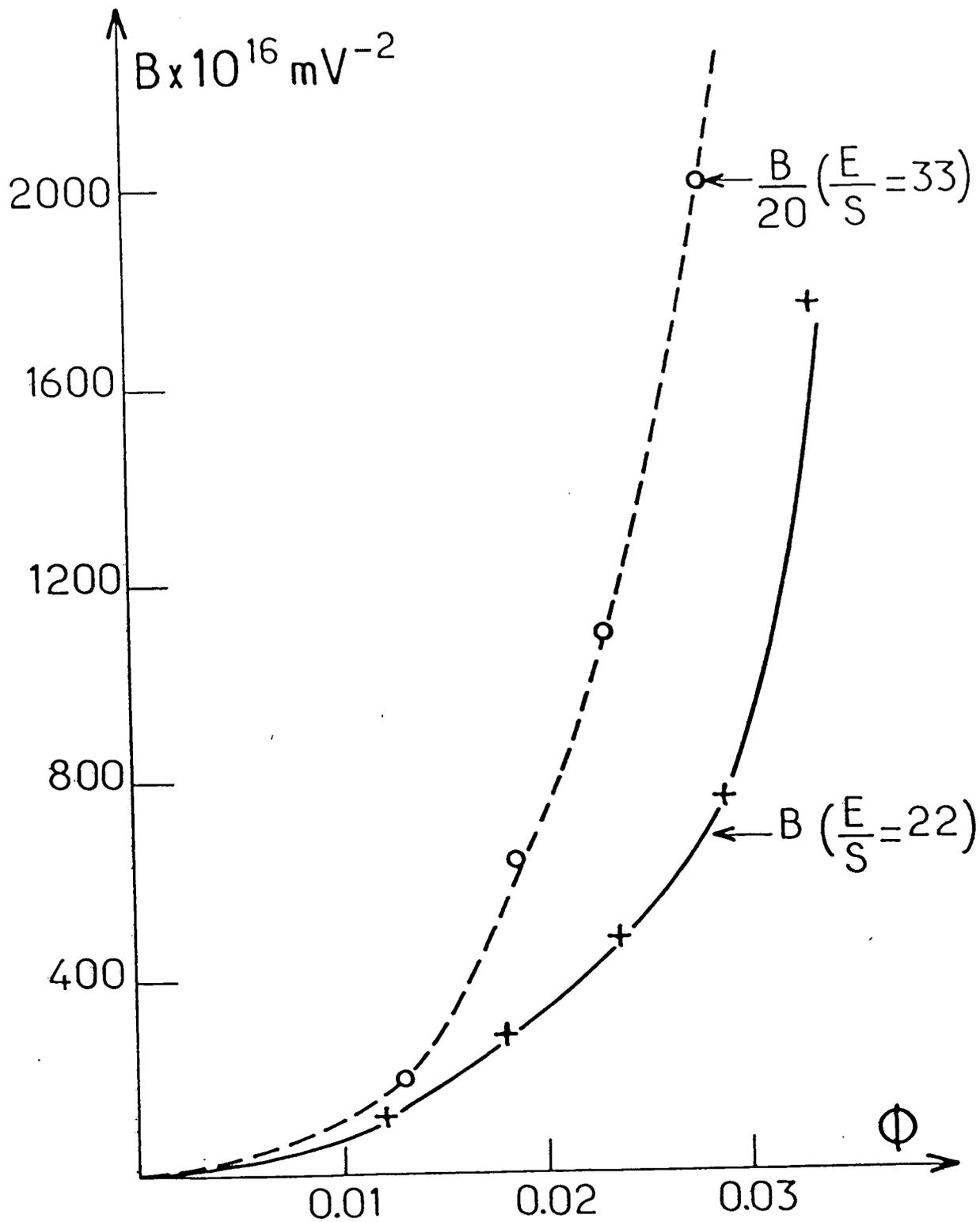


Figure K5

Constante de Kerr B des microémulsions ternaires pour $E/S = 22$ et 33 .

Pour la série $E/S = 33$, on a porté $B/20$.



Microemulsion: BHDC E/s = 33 $\phi = 1.3\%$

Poids	Temps
619	1.209
381	6.406

95

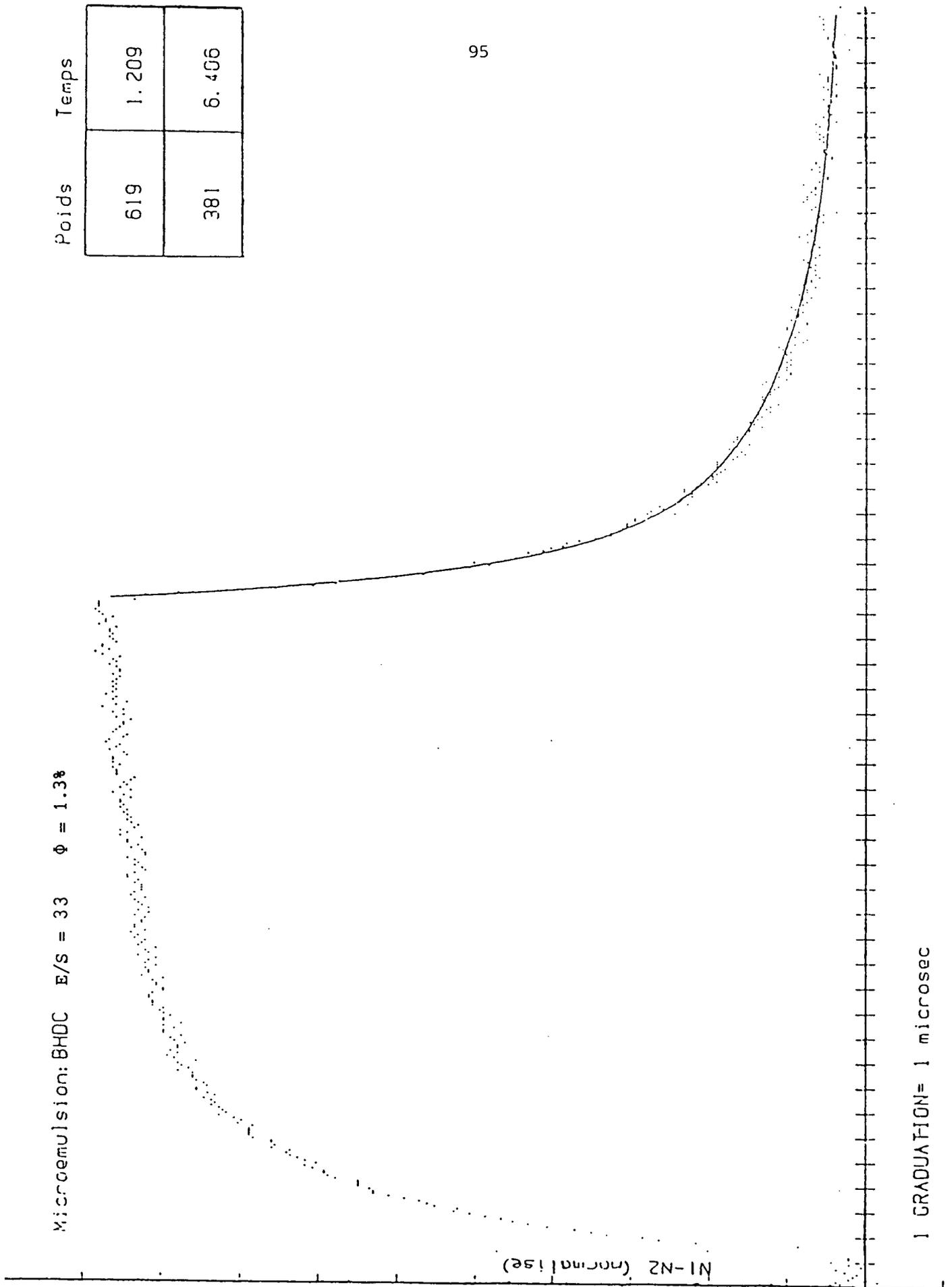
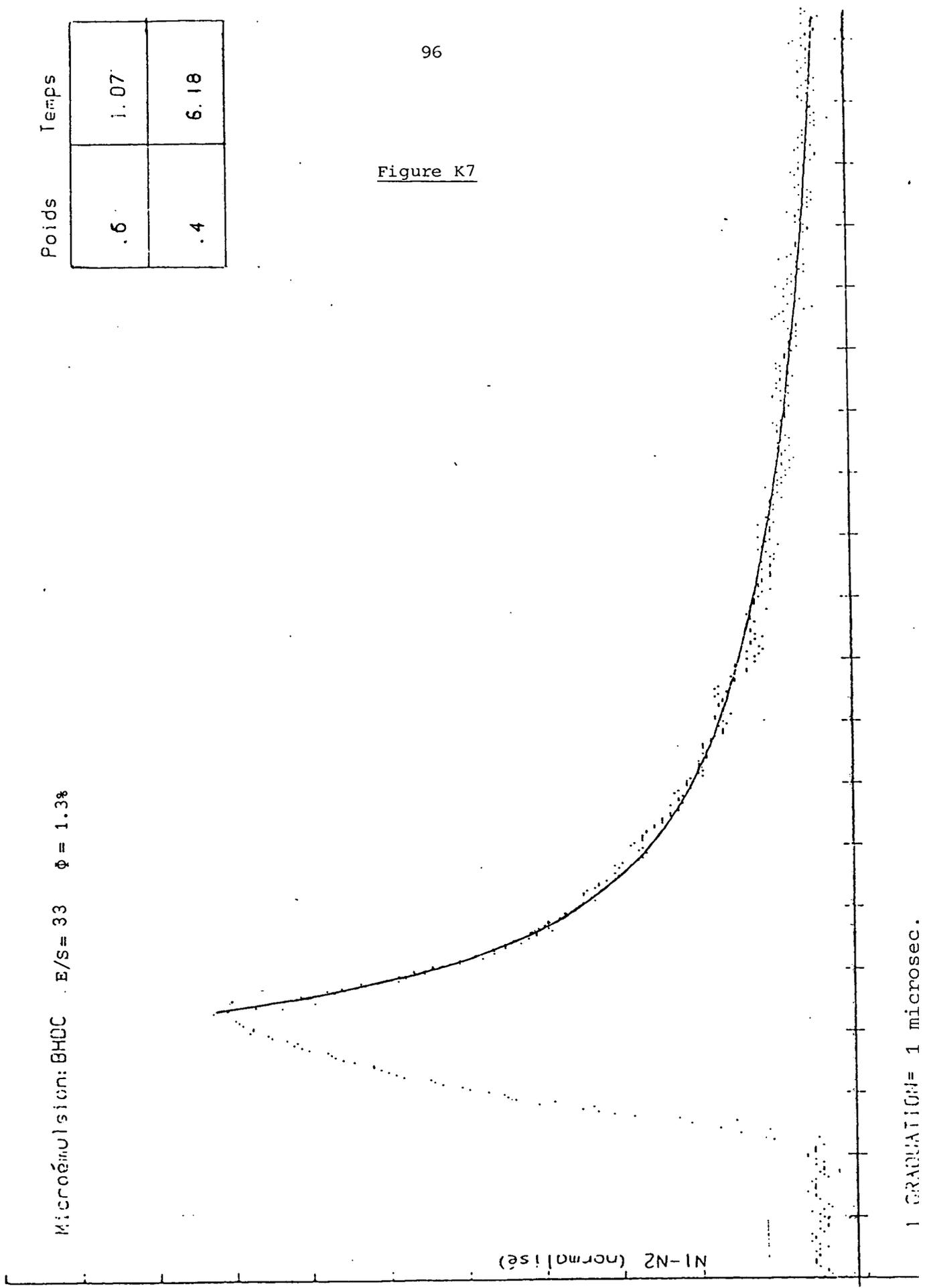


Figure K6 : Cinétique de la biréfringence en réponse à un créneau de champ électrique.

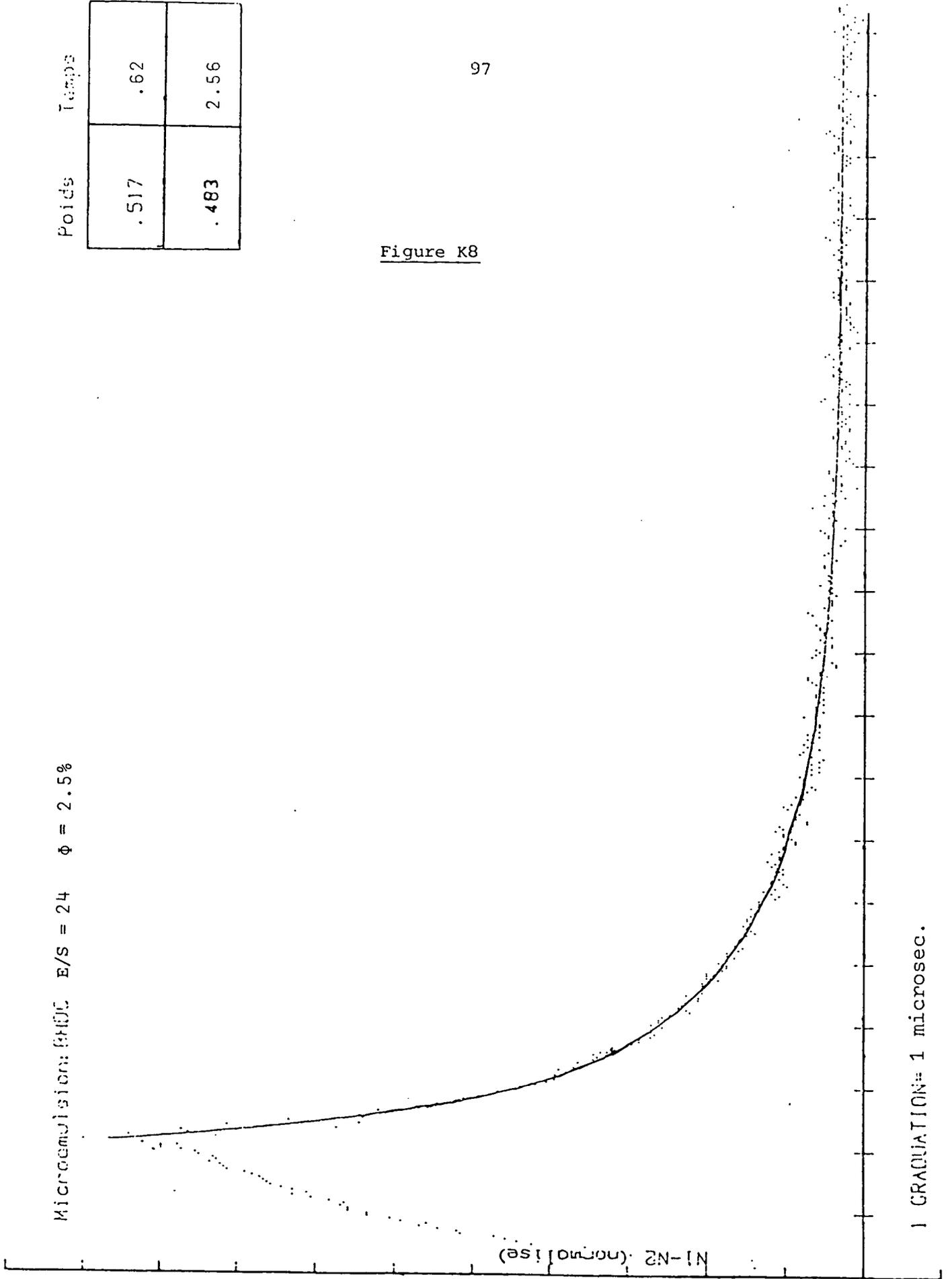
Microémulsion: BHDC E/s= 33 $\phi = 1.3\%$

Poids	Temps
.6	1.07
.4	6.18

Figure K7



Microemulsion: 6H10C E/S = 24 ϕ = 2.5%



1 GRADUATION = 1 microsec.

Poids	Temps
.517	.62
.483	2.56

Figure K8

Pour les microémulsions ATB et β TB , la dépendance temporelle est toujours complexe. Plusieurs temps de relaxation sont présents même aux plus faibles concentrations (gamme 0.1 μ s - 5 μ s).

Systèmes ternaires

L'analyse de la cinétique à faible ϕ de la biréfringence est possible pour les microémulsions correspondant à un rapport [eau]/[savon] \geq 22 (en molécules). Quelques exemples de réponse en biréfringence à un créneau de champ électrique sont donnés sur les fig. K6, K7 et K8 .

Nous n'avons jamais observé une relaxation de la biréfringence purement exponentielle. Une faible contribution de temps longs est visible sur tous nos spectres.

Dans ces conditions, nous avons ajusté la courbe de relaxation par la somme de deux exponentielles, donc à l'aide de deux temps. Un temps court τ_c et un temps long τ_l .

Le trait continu sur les courbes correspond à cet ajustement, les temps et poids optimisés sont indiqués sur le bord droit des fig. K6, K7 et K8.

Pour nous affranchir des temps de relaxation des temps longs, nous avons enregistré le signal de biréfringence en changeant la durée de l'impulsion électrique.

En prenant des impulsions très courtes (\sim 1 microseconde), nous avons ainsi pu mesurer précisément le temps court du processus de relaxation.

Sur la table T1 , nous avons reporté les valeurs mesurées de ce temps court (pour les microémulsions les plus diluées). Nous donnons d'autre part sur la table T2 le poids du processus rapide, ainsi que la valeur du temps long quand on emploie des impulsions plus longues, pour lesquelles la biréfringence a atteint sa valeur d'équilibre.

TABLE T1

Microemulsion	τ_R calculé μs	τ_R mesuré μs
ATP	0.23	-
α TB	0.11	-
ATB	0.17	-
$w_0 = 22$	0.33	$0.4 \pm .1$
24	0.42	$0.5 \pm .1$
27	0.56	$0.65 \pm .15$
33	1.1	$1.2 \pm .2$

TABLE T2

Microémulsion	Temps court τ_c (μs)	Poids de τ_c P_c	Temps long τ_l (μs)
$w_0 = 22$ $\phi = 1.8\%$ $\phi = 2.35\%$ $\phi = 2.9\%$	0.4 ∓ 0.1 0.5 0.5	0.85 0.75 0.65	2 ± 0.5 3 3.5
$w_0 = 24$ $\phi = 1.9\%$ $\phi = 2.5\%$	0.5 ∓ 0.1 0.5	0.65 0.4	2.5 3.5
$w_0 = 27$ $\phi = 1.3\%$ $\phi = 2\%$	0.65 ∓ 0.15 0.8	0.6 0.4	3 5
$w_0 = 33$ $\phi = 1.3\%$ $\phi = 1.85\%$ $\phi = 2.3\%$	1.2 ∓ 0.2 1.2 1.3	0.5 0.35 0.3	6 ± 1 8 9.5

D - INTERPRETATION DES RESULTATS DANS LE DOMAINE DILUE

I - CONSTANTE DE KERR

Devant la non linéarité de la constante de Kerr mesurée dans toutes nos microémulsions, nous avons cherché à interpréter nos résultats avec un modèle d'agrégats.

A basse concentration, on a essentiellement des dimères. Si l'on veut analyser de manière quantitative les résultats, il va falloir tester diverses formes possibles pour ces dimères.

1) Modèles de dimères

α) -----
Systèmes quaternaires

Dans les systèmes quaternaires où la probabilité de fusion des coeurs d'eau lors d'un choc est très grande, nous avons retenu deux formes. Elles correspondent à celles présentées par L. Auvray [14]. Elles sont obtenues par minimisation de l'énergie de courbure d'un globule déformable.

Suivant la valeur de C_0R , où C_0 est la courbure spontanée et R le rayon de la gouttelette, une forme biconcave ou forme d'ellipsoïde allongé est obtenue.

a) $C_0R < -2$. La forme discoïde biconcave est plus probable.

Comme les facteurs d'anisotropie optique et électrique ne sont calculés que pour des ellipsoïdes, nous assimilerons le discoïde biconcave à un ellipsoïde aplati de rapport axial 2, de volume double de celui de la sphère.

b) $-2 < C_0R < 1.2$. La forme la plus probable énergétiquement est un ellipsoïde allongé.

Les conditions de conservation du volume du coeur d'eau et du tensio-actif au cours d'un choc donnent :

$$8\pi/3 R_e^3 = 4/3 a_e b_e^2$$

$$\text{et } 8\pi R_e^2 = 2\pi b_e^2 + \frac{2\pi a_e b_e \operatorname{Arcsin} \left(\left(\frac{a_e^2 - b_e^2}{a_e^2} \right)^{1/2} \right)}{\left(\frac{a_e^2 - b_e^2}{a_e^2} \right)^{1/2}}$$

où a et b sont le grand axe et le petit axe de l'ellipsoïde (relatif au coeur d'eau).

La condition d'égalité de surface entre les deux sphères d'eau de l'ellipsoïde du coeur aqueux est équivalente à la condition de conservation du tensioactif (en supposant que l'aire par tête polaire ne change pas).

Les deux équations précédentes donnent :

$$a_e = 3.05 R_e \qquad b_e = 0.81 R_e$$

Les facteurs d'anisotropie du dimère seront déterminés par ceux d'un ellipsoïde de rapport axial $p = a/b$, tels que $a = a_e + \ell$ et $b = b_e + \ell$, où ℓ est une longueur liée à la molécule de tensioactif.

Les mesures de diffusion de lumière nous ont permis d'estimer $\ell \approx 12 \text{ \AA}$ dans les microémulsions quaternaires. Le volume de l'ellipsoïde équivalent est le double de celui de la gouttelette isolée.

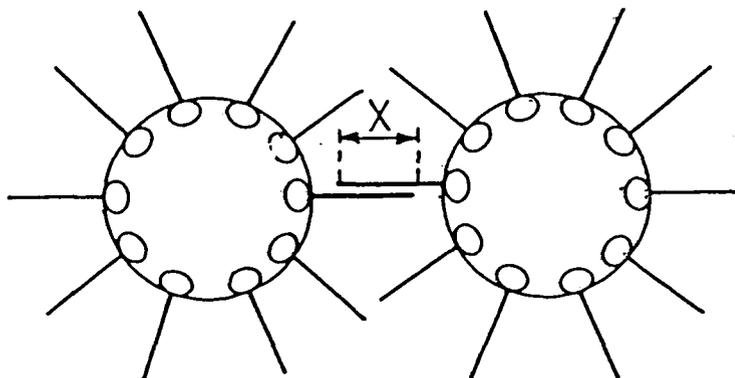
β) Systèmes ternaires

La probabilité de fusion des coeurs aqueux est beaucoup plus faible dans les systèmes ternaires.

Ainsi, la forme que nous avons envisagée pour le dimère est celle d'une haltère. Dans ce cas, les coeurs d'eau ne fusionnent pas.

DIMÈRE EN HALTÈRE

$X =$ longueur de recouvrement



Nous avons un paramètre ajustable qui est la longueur de recouvrement X des chaînes de tensioactif. Quand $X=0$, les deux gouttelettes sont disjointes. Quand $X=l$, où l est la longueur de la chaîne aliphatique étirée ($l = 25 \text{ \AA}$), les chaînes du tensioactif des deux gouttelettes sont complètement enchevêtrées.

Pour mener les calculs d'anisotropie, nous avons pris un ellipsoïde de révolution allongé, de rapport axial $p = \frac{2Rh - X/2}{R_h}$ et dont le volume est la somme des volumes des deux gouttelettes.

2) Analyse quantitative

Nous pouvons relier la constante de Kerr et la fraction volumique de dimères ϕ_d . Nous avons :

$$K = K_{sd} \times \phi_d$$

où K_{sd} est la constante spécifique du dimère.

Remarque

Compte tenu du fait que l'effet Kerr mesuré est positif et que l'établissement et la relaxation de la biréfringence, en réponse à une impulsion électrique, sont symétriques (figure K6), nous concluons que la biréfringence observée est due à un effet de polarisation induite (réf. [1]).

Nous rappelons la formule donnant la constante de Kerr spécifique en fonction des paramètres optiques électriques et géométriques de l'ellipsoïde et du solvant (conf. eq.5) :

$$K_{sp} = \frac{v \epsilon_0}{60\pi kT} \left[\left(\frac{n}{n_0} \right)^2 - 1 \right]^2 \frac{(A_2 - A_1)^2}{\left[1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 A_1 \right] \left[1 + \left(\frac{n}{n_0} \right)^2 A_2 \right]}$$

où A_i sont les facteurs d'anisotropie optique. Cette formule a été établie dans le cas d'objets beaucoup plus conducteurs que le solvant, ce qui est le cas dans les microémulsions E/H.

Les différents modèles de dimère fixent le rapport axial de l'ellipsoïde équivalent, donc fixent A_i .

L'indice n de l'objet a été obtenu à partir de la pente de la courbe donnant l'indice de réfraction de la microémulsion en fonction de la fraction volumique (voir table T7).

Ainsi, pour chaque modèle de dimère, K_{sp} est calculable. Nous pouvons donc en déduire ϕ_d .

Les tables T3 et T4 présentent les résultats analysés pour les microémulsions quaternaires et ternaires.

3) Discussion

Systèmes quaternaires

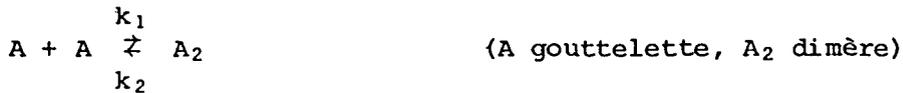
Nous constatons que ϕ_d est quadratique en ϕ pour $\phi \lesssim 2.5\%$. L'analyse en terme de dimères est donc justifiée dans ce domaine (voir table T3).

Relation avec le type d'interactions
.....

Plus les interactions sont attractives, plus le taux de dimères est important.

Pour une interprétation plus quantitative, nous pouvons par exemple chercher à relier le taux de dimères au coefficient du viriel de l'intensité de la lumière diffusée (réf. [14]).

Utilisons le procédé proposé par Tanford [16]. Si on décrit la formation des dimères comme un équilibre chimique du type :



la constante d'équilibre Z vaut : $Z = \frac{k_1}{k_2}$

$$Z = \frac{\phi_{dim}}{\phi^2} \quad (\text{en supposant } \phi \gg \phi_{dim})$$

La contribution des dimères au viriel de la pression osmotique vaut :

$$B = -Z = -\frac{\phi_{dim}}{\phi^2}$$

*Remarque
à noter*

TABLE T3

Microémulsions quaternaires

Nom	ϕ (%)	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2
ATP	2	$3.2 \cdot 10^{-3}$	0.08
	4	$9.6 \cdot 10^{-3}$	0.06
	6	$2.1 \cdot 10^{-3}$	0.06
α TB	1.65	$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.7
	2	$2.9 \cdot 10^{-2}$	0.7
	2.7	$5.2 \cdot 10^{-2}$	0.7
ATB	0.65	$0.6 \cdot 10^{-2}$	1.5
	0.95	$1.5 \cdot 10^{-2}$	1.7
	1.7	$4.9 \cdot 10^{-2}$	1.7

1) Forme ellipsoïde allongée

Nom	ϕ (%)	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2
ATP	2	$1 \cdot 10^{-2}$	0.25
	4	$2.9 \cdot 10^{-2}$	0.18
	6	$3.6 \cdot 10^{-2}$	0.17
α TB	1.65	$6 \cdot 10^{-2}$	2.2
	2	$9.2 \cdot 10^{-2}$	2.3
	2.7	$1.7 \cdot 10^{-1}$	2.3
ATB	0.65	$1.9 \cdot 10^{-2}$	4.5
	0.95	$4.5 \cdot 10^{-2}$	5
	1.7	$1.5 \cdot 10^{-1}$	5

2) Forme biconcave

TABLE T4

Microémulsions ternaires

Nom	ϕ (%)	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2
BHDC E/S = 22	1.2	$6 \cdot 10^{-2}$	4.2
	1.9	$1.5 \cdot 10^{-1}$	4.3
	2.5	$2.8 \cdot 10^{-1}$	4.5
BHDC E/S = 33	1.2	$3.1 \cdot 10^{-1}$	22
	2	2 *	-
	2.7	$5.1 \cdot 10^{-1}$	-

1) Forme Haltère $X = 0$

Nom	ϕ (%)	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2
BHDC E/S = 22	1.2	$6.9 \cdot 10^{-2}$	4.8
	1.9	$1.8 \cdot 10^{-1}$	4.9
	2.5	$3.1 \cdot 10^{-1}$	5
BHDC E/S = 33	1.2	$3.6 \cdot 10^{-1}$	25
	2	$2.4 \cdot 10^{-1}$	-
	2.7	$7.3 \cdot 10^{-1}$	-

2) Forme Haltère $X = 10 \text{ \AA}$ * Valeur impossible ($\phi_{\text{dim}} > \phi$!).

TABLE T5

Microémulsions ternaires

Avec correction par pondération obtenue en cinétique de relaxation.

Nom	ϕ (%)	Poids de τ_c P_c	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2	$\phi_{dim}/(\phi - \phi_{dim})^2$
BHDC E/S = 22	1.2	0.9	$5.4 \cdot 10^{-2}$	3.8	4.1
	1.9	0.8	$1.2 \cdot 10^{-1}$	3.4	3.8
	2.5	0.7	$2 \cdot 10^{-1}$	3.2	3.7
BHDC E/S = 33	1.2	0.55	$1.7 \cdot 10^{-1}$	12	16
	2	0.3	$6 \cdot 10^{-1}$	15	30
	2.7	-	-	-	-

1) Forme Haltère $x = 0$.

Nom	ϕ (%)	Poids de τ_c P_c	ϕ_{dim} (%)	ϕ_{dim}/ϕ^2	$\phi_{dim}/(\phi - \phi_{dim})^2$
BHDC E/S = 22	1.2	0.9	$6.2 \cdot 10^{-2}$	4.3	4.8
	1.9	0.8	$1.5 \cdot 10^{-1}$	3.8	4.7
	2.5	0.7	$2.2 \cdot 10^{-1}$	3.5	4.2
BHDC E/S = 33	1.2	0.55	$2 \cdot 10^{-1}$	14	20
	2	0.3	$7.2 \cdot 10^{-1}$	18	44
	2.7	-	-	-	-

2) Forme Haltère $x = 10 \text{ \AA}$.

Nous constatons bien que le rapport ϕ_{dim}/ϕ^2 est d'autant plus grand que le viriel d'interaction (autre que sphère dure) est plus négatif.

Remarquons que si l'on suppose que la formation de dimères assure la principale contribution au viriel de l'intensité, le modèle de dimère biconcave donne les résultats les plus proches (bon ordre de grandeur) des valeurs expérimentales.

Systemes ternaires

La dépendance de ϕ_d est en ϕ^2 pour la microémulsion E/S = 22 pour $\phi \leq 3\%$ (voir table T4).

L'analyse de la biréfringence en terme de dimères est donc justifiée dans ce domaine. En revanche, pour la microémulsion E/S = 33, cette analyse est toujours insuffisante (table T4, T5). Nous remarquons que la dépendance de la constante de Kerr est plus rapide qu'une loi en ϕ^2 . D'autre part, dès que $\phi > 2\%$, la concentration apparente en dimères (en ne considérant que la contribution des dimères pour calculer la constante de Kerr) devient égale à la concentration initiale en objets. Cela montre que pour expliquer la très forte biréfringence mesurée on doit tenir compte d'agrégats à 3 corps et plus.

Nos observations sont confirmées par une étude récente (réf. [16]) du coefficient d'autodiffusion de sondes fluorescentes (étude du recouvrement de fluorescence) dans ces systèmes. Cette étude a montré que pour cette microémulsion, la plus attractive de la série, il y a agrégation même à très faible ϕ .

II - CINETIQUE DE L'EFFET KERR

Systemes ternaires

Analyse du temps

Nous obtenons un bon accord entre les valeurs expérimentales et celles prévues pour un dimère en haltère (forme approchée par un ellipsoïde). Cela confirme donc l'analyse de la biréfringence en terme de dimères (tables T1, T2).

Poids
.....

Nous observons que le poids du temps court diminue avec la concentration (table T2).

Dans le système $E/S = 22$, la contribution du temps court est dominante jusqu'à $\phi \sim 3\%$. Cela confirme les résultats obtenus sur la constante de Kerr pour lesquels une analyse avec les dimères est suffisante.

Dans le système $E/S = 33$, on observe que le poids du temps court (correspondant au dimère) est plus faible. Il y a donc une contribution à la biréfringence d'agrégats plus gros.

III - CONCLUSION DES EXPERIENCES D'EFFET KERR A FAIBLE FRACTION VOLUMIQUE

Nous avons montré que la biréfringence induite par champ électrique met en évidence dans les microémulsions le phénomène d'agrégation des gouttelettes.

Dans le domaine très dilué, nos résultats peuvent être quantitativement analysés par la formation de dimères.

Nous avons observé que plus les interactions entre gouttelettes sont attractives, plus le processus d'agrégation est important. Dans les microémulsions les plus attractives, ce processus est tel qu'une analyse en terme de dimères est déjà insuffisante dans le domaine dilué accessible à l'expérience ($\phi \sim 1\%$).

E - PREVISION DES RESULTATS DANS LE DOMAINE PLUS CONCENTRE

CONSTANTE DE KERR

Nous ne disposons pas de support théorique à l'analyse de l'effet Kerr d'une solution concentrée de particules. Le principal obstacle à une modélisation quantitative concerne les interactions entre objets dans leur mouvement de rotation et de translation.

D'autre part, dans les microémulsions les particules anisotropes responsables de l'effet Kerr ne sont pas permanentes, mais résultent de processus d'agrégation transitoire ; nos résultats resteront donc très qualitatifs.

Dans le prolongement de ce que nous avons montré dans le domaine dilué, nous nous intéressons à la contribution à l'effet Kerr d'agrégats formés de gouttelettes.

La formation de dimères à faible ϕ n'est qu'une étape vers l'agrégation de 3 gouttelettes et plus. Nous nous attendons donc à ce que la biréfringence augmente plus fortement qu'une loi quadratique en ϕ .

Nous devons rappeler maintenant que les processus d'agrégations sont transitoires. La durée de vie des dimères, trimères (etc...) va limiter l'effet Kerr.

En effet, le champ électrique n'orientera que les objets dont le temps de vie est plus grand que leur temps de rotation.

Cinétique de la biréfringence

La relaxation de la biréfringence dans un système polydisperse dilué contient la somme des relaxations exponentielles de chacune des espèces.

Nous devons observer une large distribution de temps de relaxation correspondant au temps de rotation de différents agrégats (dimère, trimère, n-mère).

Si l'on tient compte de la durée de vie des agrégats, nous nous attendons à observer une saturation des temps de relaxation à la valeur du temps de vie maximal des gros agrégats présents dans la microémulsion.

F - INTERPRETATION DANS LE DOMAINE CONCENTRE

DISCUSSION

I - CONSTANCE DE KERR

Nous observons que la constante de Kerr après un comportement en ϕ^2 dans le régime dilué croît de manière plus rapide, passe par un maximum puis décroît. Ces observations confortent la thèse de l'agrégation transitoire de gouttelettes (fig. K9 et K10).

La formation d'agrégats à n-corps ($n \geq 3$) explique l'écart à la loi en ϕ^2 . Les collisions à plusieurs corps sont de plus en plus fréquentes quand ϕ augmente.

D'autre part, les temps de vie de ces agrégats transitoires n'excèdent pas quelques dizaines de microsecondes ; on n'orientera par champ électrique que des amas de tailles microscopiques (500 Å maximum, voir cinétique). Or, à forte concentration, les mesures de conductivité nous ont révélé l'existence d'amas macroscopiques. Ces amas ne contribueront pratiquement pas à la biréfringence. Mais, la proportion de gouttelettes piégées dans ces gros amas (de manière transitoire) augmente avec la concentration (réf. [18]).

Le nombre d'amas rapidement orientables par champ électrique va donc se réduire au profit de gros amas tournant trop lentement. Dans ces conditions, la biréfringence du milieu va diminuer. *peut être une augmentation de viscosité (rotation plus lente)*

Nous pouvons donc expliquer qualitativement la saturation et la baisse de la biréfringence aux plus fortes concentrations par l'aspect transitoire des agrégats.

II - CINÉTIQUE

1) Microémulsion ATB : proximité d'un point critique (cas particulier)

La relaxation de la biréfringence a été correctement approchée avec une seule exponentielle décroissante lorsque $\phi \sim 8\%$.

Le temps de relaxation mesuré est en bon accord avec le temps de rotation τ_ξ d'une fluctuation critique de densité de taille ξ .

$\phi = 0,07,$	$\xi = 240 \text{ \AA},$	$\tau_\xi = 120 \text{ \mu s},$	$\tau = 150 \text{ \mu s}.$
$\phi = 0,08,$	$\xi = 280 \text{ \AA},$	$\tau_\xi = 190 \text{ \mu s},$	$\tau = 230 \text{ \mu s}.$
$\phi = 0,09,$	$\xi = 300 \text{ \AA},$	$\tau_\xi = 230 \text{ \mu s},$	$\tau = 200 \text{ \mu s},$

Figure K9

Constante de Kerr B des microémulsions quaternaires. Echelle logarithmique.

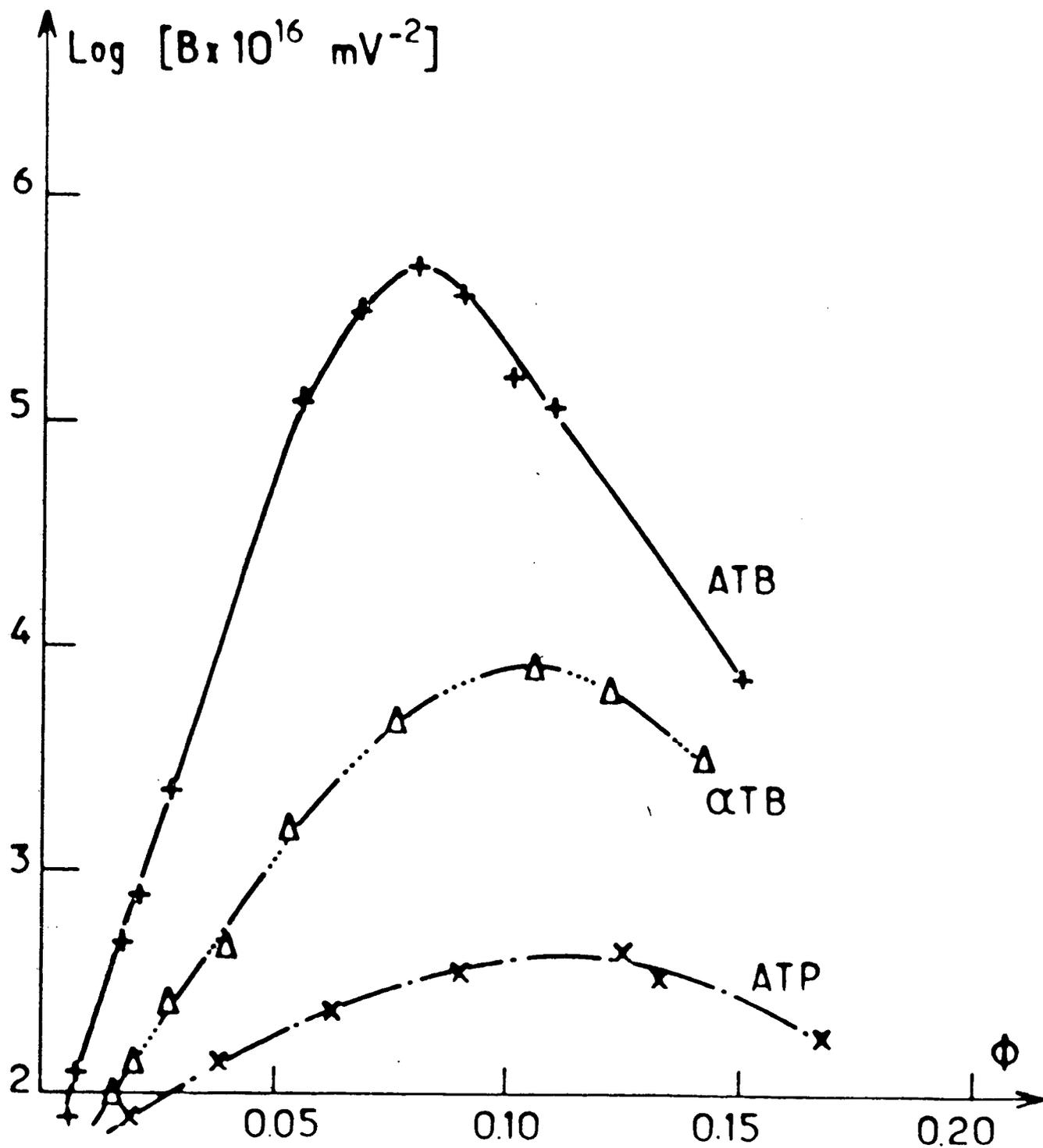
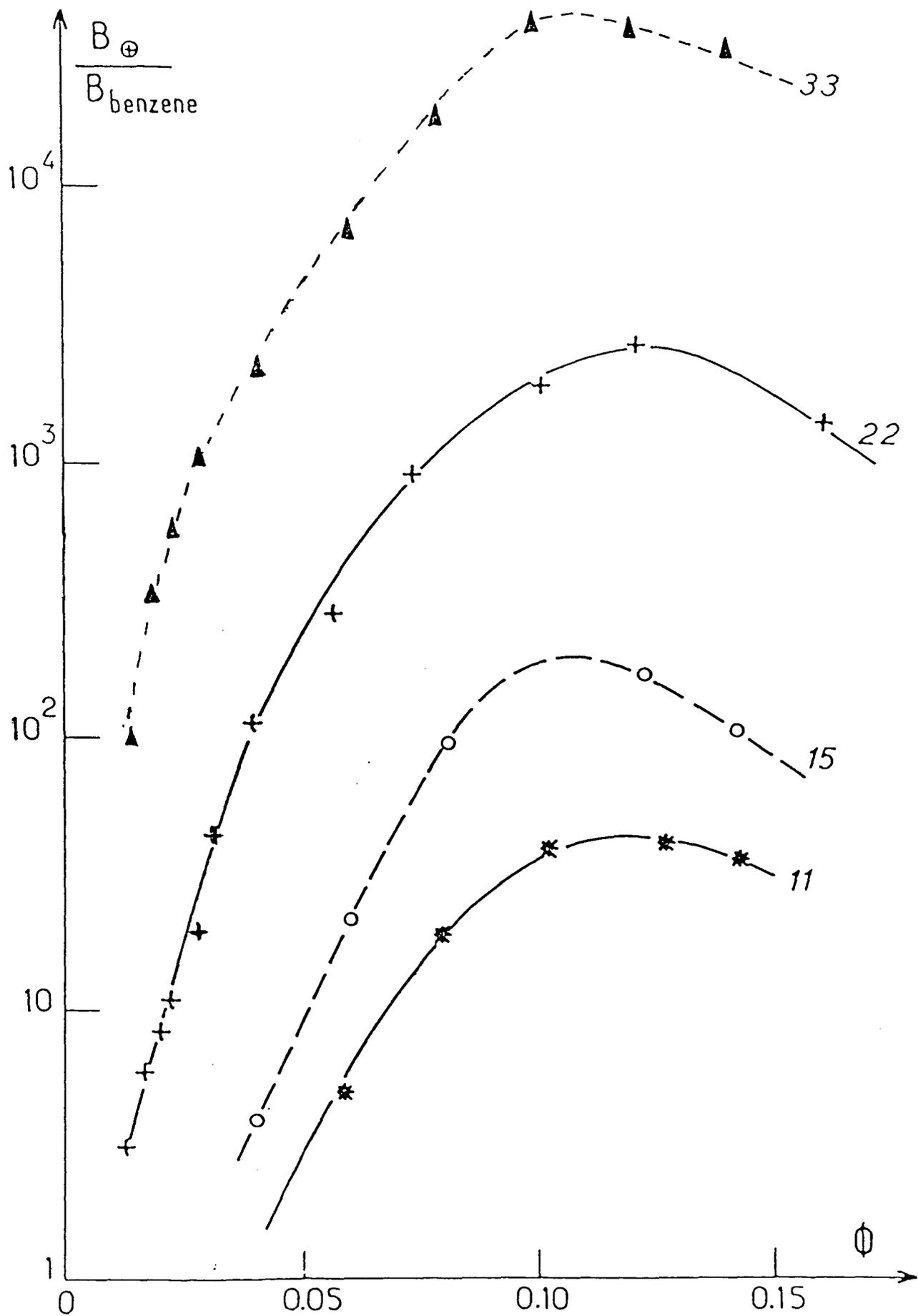


Figure K10

Constante de Kerr B des microémulsions ternaires. Echelle logarithmique.



Cette longueur de corrélation ξ a été déterminée par diffusion de lumière (réf. [1⁸]).

τ_ξ est relié à ξ par la formule :

$$\tau_\xi = \frac{6\pi\eta\xi^3}{kT}$$

Nous n'avons pas observé de dissymétrie entre l'établissement et la relaxation de la biréfringence. Par contre, dans une étude en biréfringence d'un système non ionique dans l'eau près d'un point critique, une forte dissymétrie a été mise en évidence (réf. [1⁵]) et l'établissement de la biréfringence n'est pas monoexponentiel. Dans cette étude [1⁵], le champ électrique induit en effet un changement de structure.

Remarque

Nous avons utilisé des champs très faibles pour ne pas perturber le système ($E \sim 10$ V/cm). Mais les résultats restent peu précis.

2) Systèmes ternaires et quaternaires (autres que ATB) (cas général)

Mise à part la microémulsions ATB au comportement critique (autour de $\phi \approx 8\%$), la relaxation de la biréfringence des microémulsions concentrées n'est pas monoexponentielle.

De plus, les tentatives d'ajustement avec deux temps de relaxation se sont avérées décevantes. En effet, les courbes de relaxation pouvaient être ajustées, compte tenu du bruit et de l'échantillonnage en ordonnée (entre 1 et 256), par plusieurs couples de temps τ_c et τ_l .

Cela nous montre clairement qu'une analyse de la relaxation avec deux temps est alors illusoire.

Nous avons donc choisi de mesurer un temps moyen intégré sur toute la courbe de relaxation tel que :

$$\tau_m = \frac{\int_0^\infty \Delta n(t) dt}{\Delta n(0)}$$

C'est l'intégrale de la courbe de relaxation de la biréfringence normalisée.

$\Delta n(0)$, la valeur de Δn à l'origine est obtenue avec précision car elle correspond à la valeur d'équilibre de la biréfringence après un créneau électrique long.

Remarque

Δn peut être décrite comme :

$$\Delta n(t) = \Delta n(0) \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i \exp(-t/\tau_i) \right)$$

où α_i est le poids correspondant au temps de relaxation τ_i . Alors $\tau_m = \sum \alpha_i \tau_i$.

Dans les systèmes quaternaires, nous indiquons la valeur maximale de τ_m :

Système ATP	$\tau_{\max} = 2 \mu\text{s}$
CTB	$\tau_{\max} = 20 \mu\text{s}$

Dans les systèmes ternaires, τ_m a été mesuré à chaque fraction volumique ; la courbe (K11) présente l'évolution de τ_m en fonction de ϕ pour les microémulsions telles que $E/S = 22$ et 33 . Nous obtenons :

$\tau_{\max} = 4 \mu\text{s}$	$E/S = 22$
$\tau_{\max} = 35 \mu\text{s}$	$E/S = 33$

3) Temps de vie des amas : relation avec les interactionsSystemes ternaires

Comme un amas a un temps de vie fini, les temps de rotation plus grands que la durée de vie ne seront pas observés.

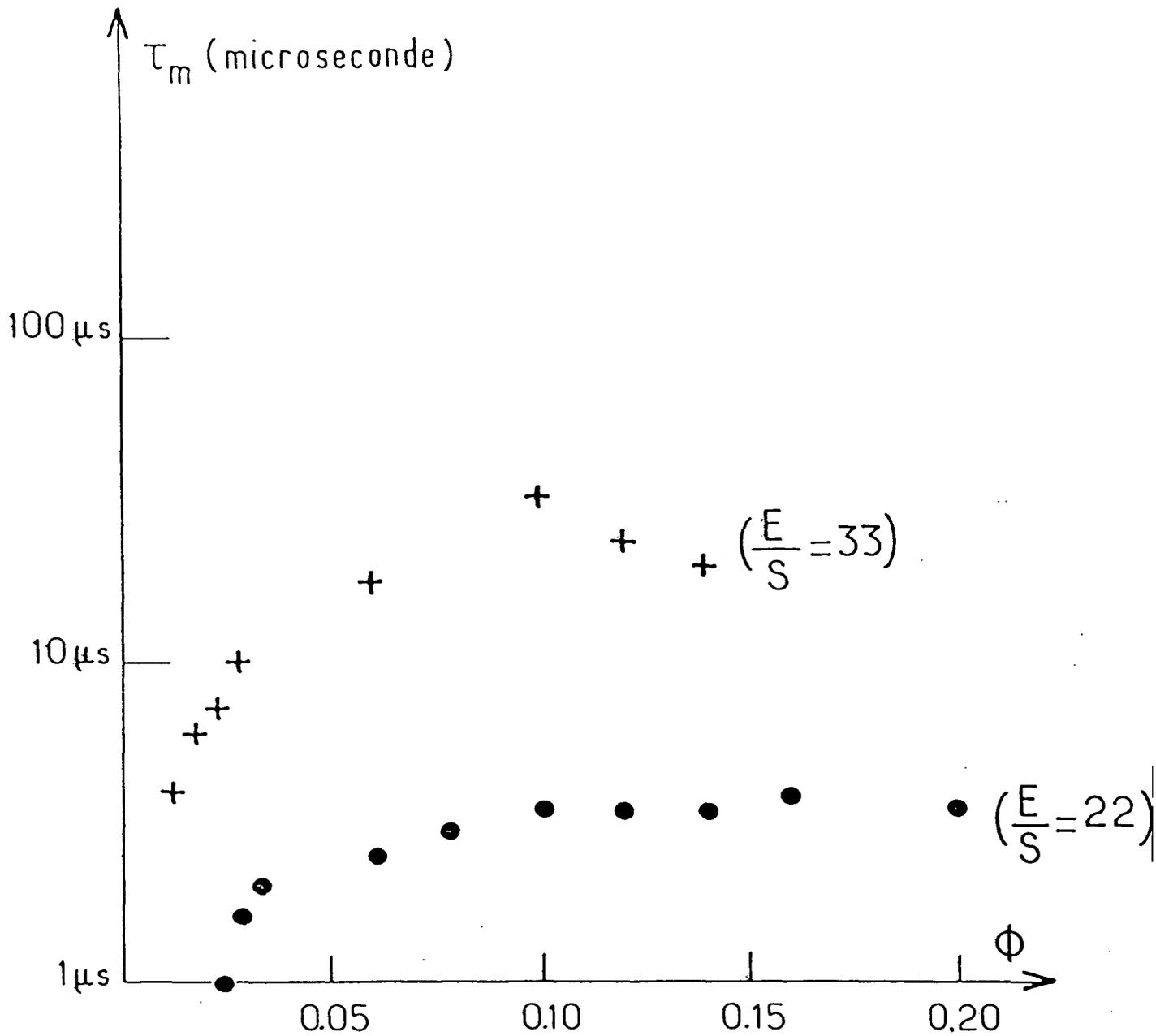
Nous avons retenu pour les dimères une forme en haltère qui ne correspond pas à un changement de structure important au niveau de chaque gouttelette. Nous prévoyons donc que le temps de vie des amas sera peu dépendant du nombre de gouttelettes qui le constitue (réf. [19]).

Dans ces conditions, nous estimerons le temps de vie des microémulsions ternaires correspondant à $E/S = 22$ et 33 à $4 \mu\text{s}$ et $35 \mu\text{s}$ respectivement.

Figure K11

Temps moyen τ_m de relaxation de la biréfringence dans des microémulsions ternaires.

Remarque: pour $\phi = .1$ et $E/S=33$ on approche d'un domaine critique.



Nous pouvons analyser plus quantitativement nos résultats dans le domaine dilué.

L'équilibre monomère - dimère, vu comme un équilibre chimique, est donné par la relation suivante :

$$\frac{d\phi}{dt} = -k_1 \phi^2 + k_2 \phi_{\text{dim}}$$

k_1 est le taux de formation de dimère.

Si chaque collision est effective, on a (réf. [20]) :

$$k_1 = \frac{12D}{R_H^2} C$$

D_C est le coefficient de diffusion de la gouttelette (obtenu par diffusion de lumière).

Si seulement une fraction p_1 de collisions est effective :

$$k_1 = p_1 \frac{12D}{R_H^2} C \quad p_1 < 1$$

k_2 est l'inverse du temps de vie des dimères τ_V . $k_2 = \frac{1}{\tau_V}$.

La condition d'équilibre conduit à :

$$Z = \frac{k_1}{k_2} = 12 p_1 \frac{D_C}{R_H^2} \tau_V$$

En comparant avec nos valeurs expérimentales, on trouve $p_1 \approx 0.05$ dans les deux cas.

Le résultat nous indique que la formation des dimères est contrôlée par la dynamique de collision, alors que les interactions attractives conditionnent la durée de vie du dimère.

Cette analyse n'est pas adaptée aux microémulsions quaternaires que nous avons étudiées.

Systemes quaternaires

Nous obtenons alors :

Microémulsion ATP :

$$\tau_V = 2 \mu\text{s} \quad z = 0.2 \quad \text{et} \quad k_1 \approx 4 \cdot 10^7 \quad p_1 \approx 5 \cdot 10^{-3}$$

Microémulsion α TB :

$$\tau_V = 20 \mu\text{s} \quad z = 2 \quad k_1 \approx 7.5 \cdot 10^7 \quad p_1 = 1.3 \cdot 10^{-3}$$

Les valeurs de p_1 sont un peu faibles.

Nous proposerons deux explications pour ce désaccord. Tout d'abord, le processus d'agrégation dans les microémulsions quaternaires correspond probablement à une fusion de coeur aqueux et donc à une perte temporaire de l'identité de la gouttelette, surtout lorsque l'huile est le toluène. Rien n'indique alors que la durée de vie des amas ne dépende alors de leur taille. Dans ce cas, le temps mesuré τ_{\max} qui correspond au temps de vie des plus gros amas, n'est pas celui des dimères (on peut imaginer que les processus de fusion stabilisent les gros amas).

D'autre part, il se peut que la forme du dimère soit moins anisotrope que celle que nous avons envisagée. Ainsi, nous aurions sous-estimé numériquement le taux de dimères.

Ces réserves soulignent les limites de notre modèle.

4) Taille des amas observés par effet Kerr

Nous allons chercher à relier le temps moyen maximal de la relaxation de la biréfringence à la taille des plus gros amas que l'on peut orienter. Pour ces amas, nous aurons $\tau_R \approx \tau_{\max}$, où τ_R est le temps de rotation de l'amas.

Pour obtenir un ordre de grandeur, rappelons la formule donnant τ_R en fonction du volume V_0 et de la forme de l'objet (valable en fait dans le cas d'une rotation brownienne libre) :

$$\tau_R = \frac{V_0}{kT} \eta_0 \times C$$

où η_0 est la viscosité du solvant et $C(p)$ un facteur géométrique dépendant de la forme de l'objet ($C=1$ pour une sphère).

Négligeons le terme dû à l'anisotropie ; à un amas formé de p gouttelette correspond un temps de rotation τ_R tel que :

TABLE T6

$\bar{\tau}$ maximum $\bar{\tau}_{\max}$ (μs)	Nombre de gouttelettes n	Taille de l'amas $R_h \times (n)^{1/3}$ (Å)
Microémulsions quaternaires		
ATP 2	35	150
α TB 20	670	310
Microémulsions ternaires		
E/S = 22 4	29	160
E/S = 33 35	103	380

$$\tau_R = n \tau_{Rgout}$$

où τ_{Rgout} est le temps de rotation de la gouttelette.

Le "rayon" de l'amas vaut $R_a = (n)^{1/3} R$. Nous avons regroupé les résultats sur la table T6. Compte tenu du temps de vie des amas, la taille maximale des amas que nous pouvons observer en effet Kerr dans les microémulsions reste microscopique ($R_a \ll 1000 \text{ \AA}$).

Remarque

Ce calcul est fait sans tenir compte des interactions entre amas. En d'autres termes, on a une ambiguïté sur la viscosité η .

G - EFFET KERR NEGATIF

Nous avons évité jusqu'à maintenant de mentionner la présence d'un signal d'effet Kerr négatif dans certaines de nos microémulsions.

1) Présentation

a) Microémulsions quaternaires

Une contribution négative à la biréfringence apparaît aux fortes concentrations et croît rapidement avec ϕ . Comme la cinétique de l'effet négatif est très rapide (≤ 0.5 microsecondes) comparée à celle de l'effet positif, il est possible de mesurer chacune d'entre elles séparément. Les figures (K12, K13) montrent que la contribution négative devient prépondérante à forte concentration. Nous sommes limités dans l'étude de l'effet Kerr par la conductivité des microémulsions. La faible conductivité de la microémulsion ATP permet l'étude jusqu'à $\phi \sim 50\%$. Pour les microémulsions α TB et ATB, leur forte conductivité limite les mesures aux fractions volumiques $\phi \approx 20$ et 15% respectivement. Ceci ne permet pas d'observer le processus négatif dans la microémulsion ATB.

Par contre, la contribution négative est importante même à faible concentration dans la microémulsion où l'huile est du cyclohexane (BCP Fig. K13).

Figure K12 : Constante de Kerr positive \oplus et négative \ominus dans la micro-émulsion α TB .

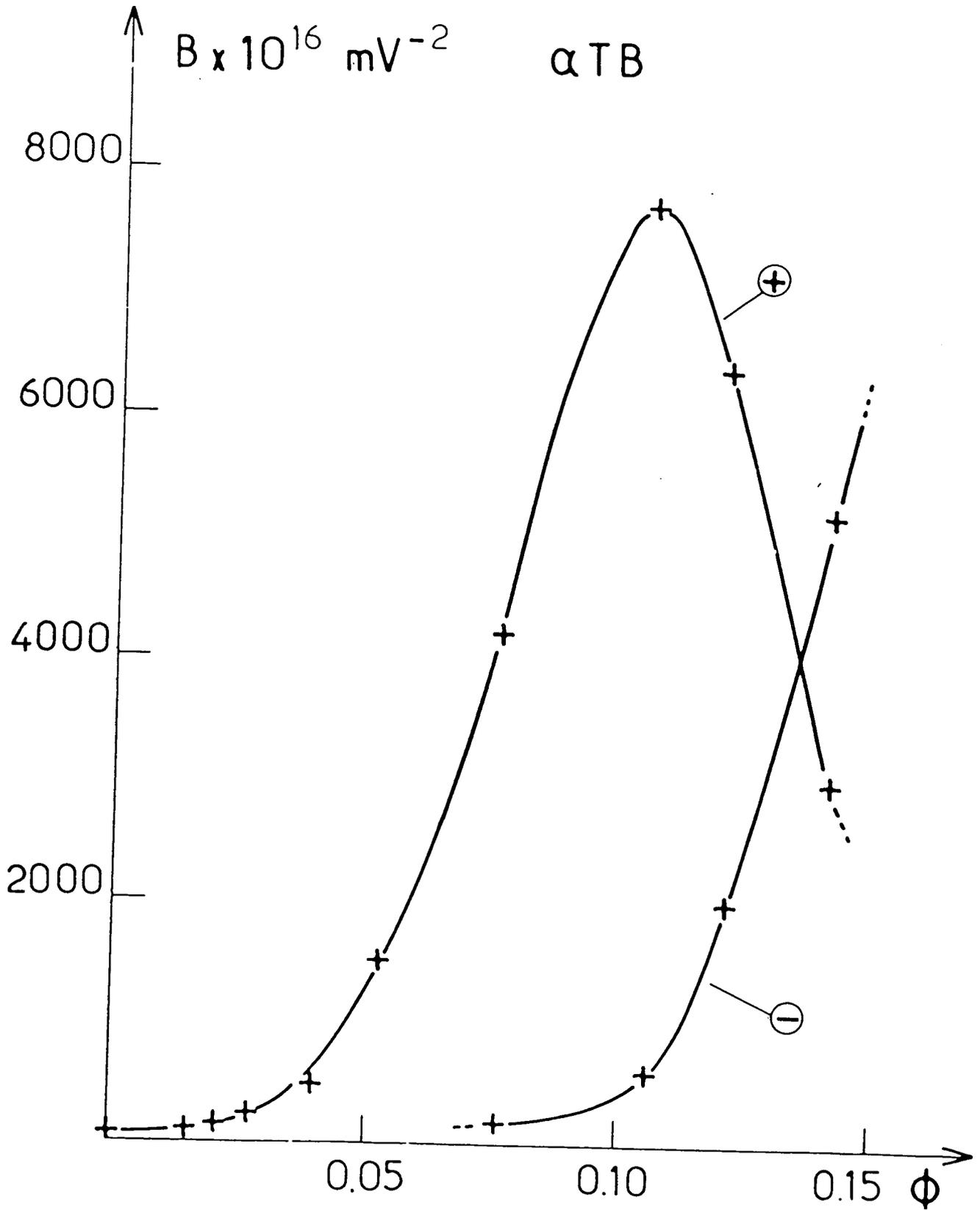
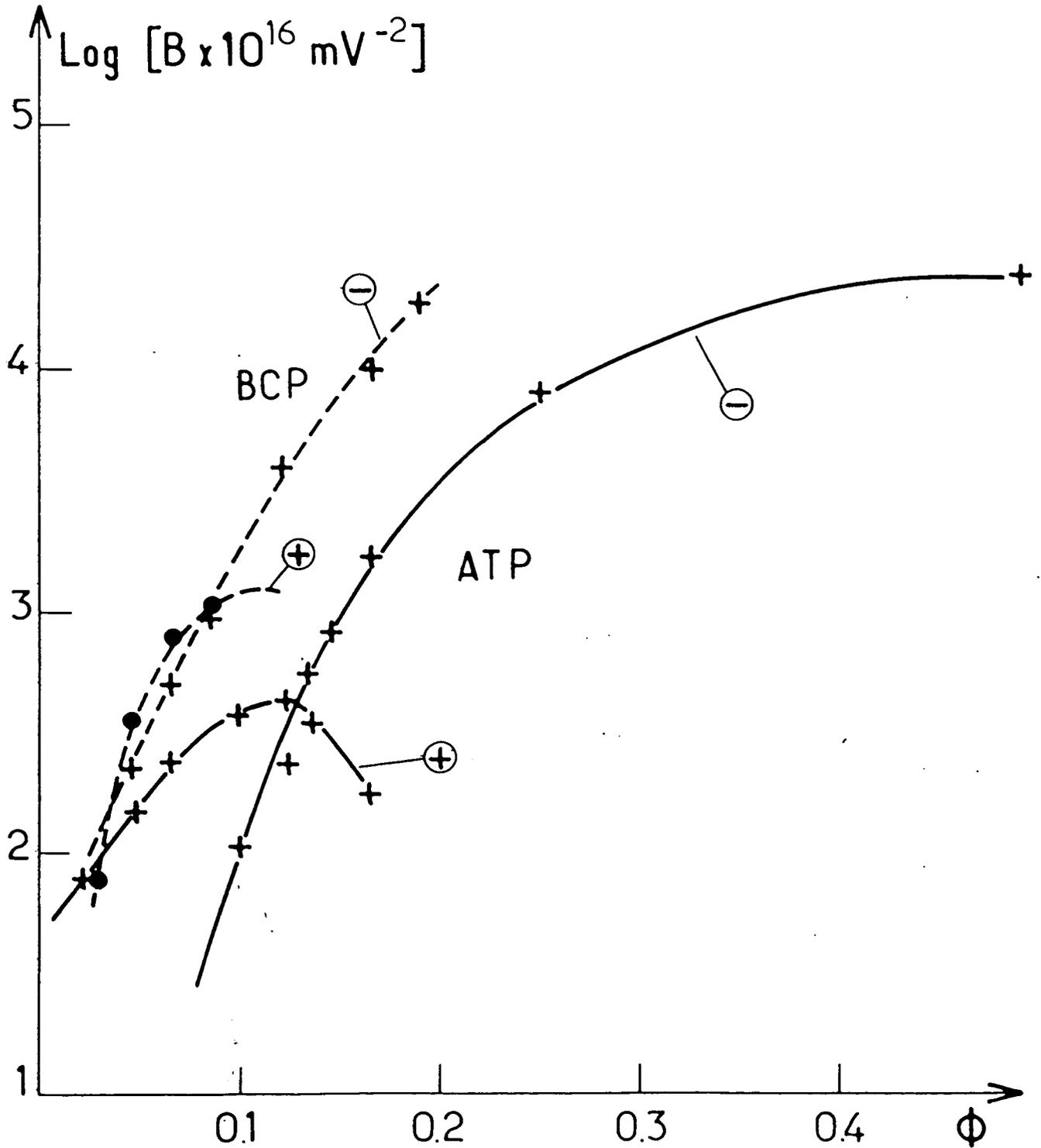


Figure K13 : Constante de Kerr positive \oplus et négative \ominus dans les micro-émulsions ATP et BCP .



β) Microémulsions ternaires

L'effet Kerr négatif est seul visible dans les microémulsions à faible rapport E/S . L'effet positif n'est pas décelable. Quand on augmente E/S , la constante de Kerr négative diminue (fig. K14).

Dans les microémulsions E/S = 11 et E/S = 15 , on peut mettre en évidence les contributions positive et négative simultanément.

Quand E/S \geq 22 , l'effet Kerr négatif n'est plus détectable, masqué par une biréfringence positive dominante.

2) Discussion

La contribution négative à l'effet Kerr est au premier abord surprenante. Précisons les deux aspects les plus troublants.

- Elle n'avait pas été observée lors d'une étude précédente de biréfringence dans un système ternaire (réf. [21,22]).

- D'autre part, le signe négatif de la biréfringence implique l'existence d'un moment dipolaire permanent.

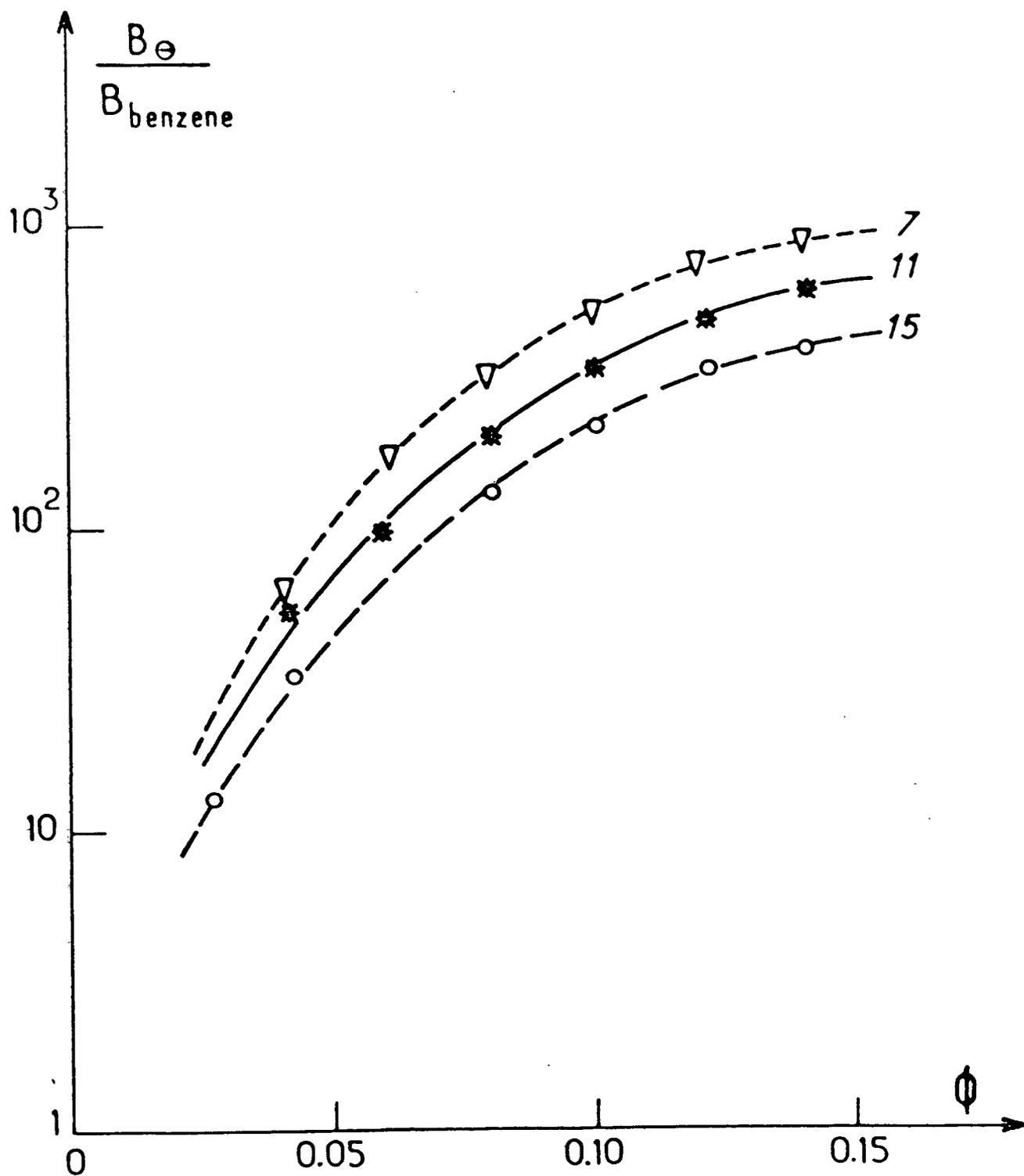
Avant même d'expliquer l'origine de l'effet négatif, nous pouvons éclaircir le premier point. L'étude précédente a été effectuée dans un système ternaire (eau, isooctane, AOT (tensioactif)). Pour des raisons expérimentales, elle a été limitée aux microémulsions à fort taux de gonflement E/S \geq 25 pour lesquelles nous obtenons aussi un signal de biréfringence positive.

Afin de lever toute incertitude, nous avons étudié la biréfringence de microémulsions AOT/eau/isooctane à faible taux de gonflement (E/S = 5.6). L'effet mesuré est strictement négatif. Les systèmes contenant l'AOT présentent donc le même type d'évolution des signaux de biréfringence que nos systèmes contenant du BHDC .

Microémulsions quaternaires

La cinétique rapide estimée \leq 0.5 μ s suggère que l'effet négatif reflète une déformation locale du film interfacial correspondant par exemple aux fluctuations d'orientation des interfaces flexibles typiques des phases microémulsion (réf. [23,24]).

Figure K14 : Constante de Kerr négative dans les microémulsions ternaires
(pour 3 rapports eau/savon : 7, 11, 15).



Cela explique qualitativement la prépondérance de cet effet à forte concentration dans la microémulsion ATP près de l'inversion de phase, ainsi que son importance dans la microémulsion BCP à phase organique cyclohexane pour laquelle des mesures d'absorption ultrasonore (réf. [25]) et de RMN (réf. [26]) ont montré l'importance des échanges au niveau du film interfacial.

Microémulsions ternaires

Nous pouvons expliquer dans ce système le passage d'un effet Kerr négatif à faible E/S, $E/S \leq 15$ à un effet positif pour $E/S \geq 22$.

En effet, nous avons interprété l'effet positif par la présence d'agrégats (dimères, n-mères). Mais, ces objets anisotropes donnent lieu à une forte biréfringence positive sous trois conditions.

- La première est celle d'un bon "contraste" optique $n - n_i$ (différence entre l'indice de la particule et du solvant). On peut constater sur la table T7 que cette différence est d'autant plus faible que E/S est petit (le contraste du surfactant avec le benzène est très faible. C'est la teneur en eau de la gouttelette qui déterminera son contraste).

Nous noterons que le contraste intervient au carré dans l'expression de la constante de Kerr spécifique K_{sp} .

- La deuxième condition est liée au volume de l'agrégat (à celui de la gouttelette). Voir table T7.

K_{sp} est proportionnel à v et sera d'autant plus faible que E/S diminue.

- Enfin, le taux de dimères diminue quand E/S décroît (le potentiel d'interaction attractive croît avec E/S (réf. [27])).

Les 3 points que nous avons soulignés expliquent que la contribution positive de l'effet Kerr devienne négligeable à faible taux de gonflement.

Par contre, la contribution négative chute quand E/S augmente et donc sera complètement masquée par la contribution positive, pour des taux de gonflement élevés $E/S \geq 22$.

On observe que la variation de la constante de Kerr négative n'est pas linéaire en fonction de la fraction volumique (proche d'une variation quadratique). Cela suggère que l'effet n'est pas dû à la contribution de gouttelettes isolées.

TABLE T7

MICROEMULSIONS TERNAIRES

E/S	Volume relatif des gouttelettes	$\left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)$	$\left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)^2 \times 10^2$	$v \times \left(\frac{\partial n}{\partial \phi} \right)^2 \times c$
7	$1.8 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-2}$	0.068	$1.2 \cdot 10^{-4}$
15	$8.9 \cdot 10^{-2}$	$6.7 \cdot 10^{-2}$	0.45	$4 \cdot 10^{-2}$
22	0.17	$9.0 \cdot 10^{-2}$	0.81	$1.4 \cdot 10^{-1}$
33	1	$1.05 \cdot 10^{-1}$	1.1	1

D'autre part, on peut remarquer que, à fraction volumique en gouttes donnée, la surface totale dispersée (occupée par le tensioactif) est d'autant plus grande que la taille des objets dispersés est petite, c'est-à-dire que E/S est faible.

Nous avons alors porté la constante de Kerr négative pour trois séries de microémulsions ($E/S = 7, 11, 15$) en fonction de la concentration en tensioactif C dans la microémulsion. Les courbes se superposent correctement (tant que $C \lesssim 50\text{g/l}$) (fig. K15). Cela souligne l'influence du tensioactif dans cet effet.

De manière purement qualitative, nous attribuerons donc l'effet Kerr négatif à des processus de déformation du film interfacial de tensioactif, tels qu'ils se produisent au cours de collisions entre gouttelettes (ce qui expliquerait la variation quadratique en ϕ et la cinétique rapide de l'effet). Malheureusement, nous n'avons pas élucidé le problème de l'origine d'un moment électrique permanent.

H - CONCLUSION DES EXPERIENCES D' EFFET KERR

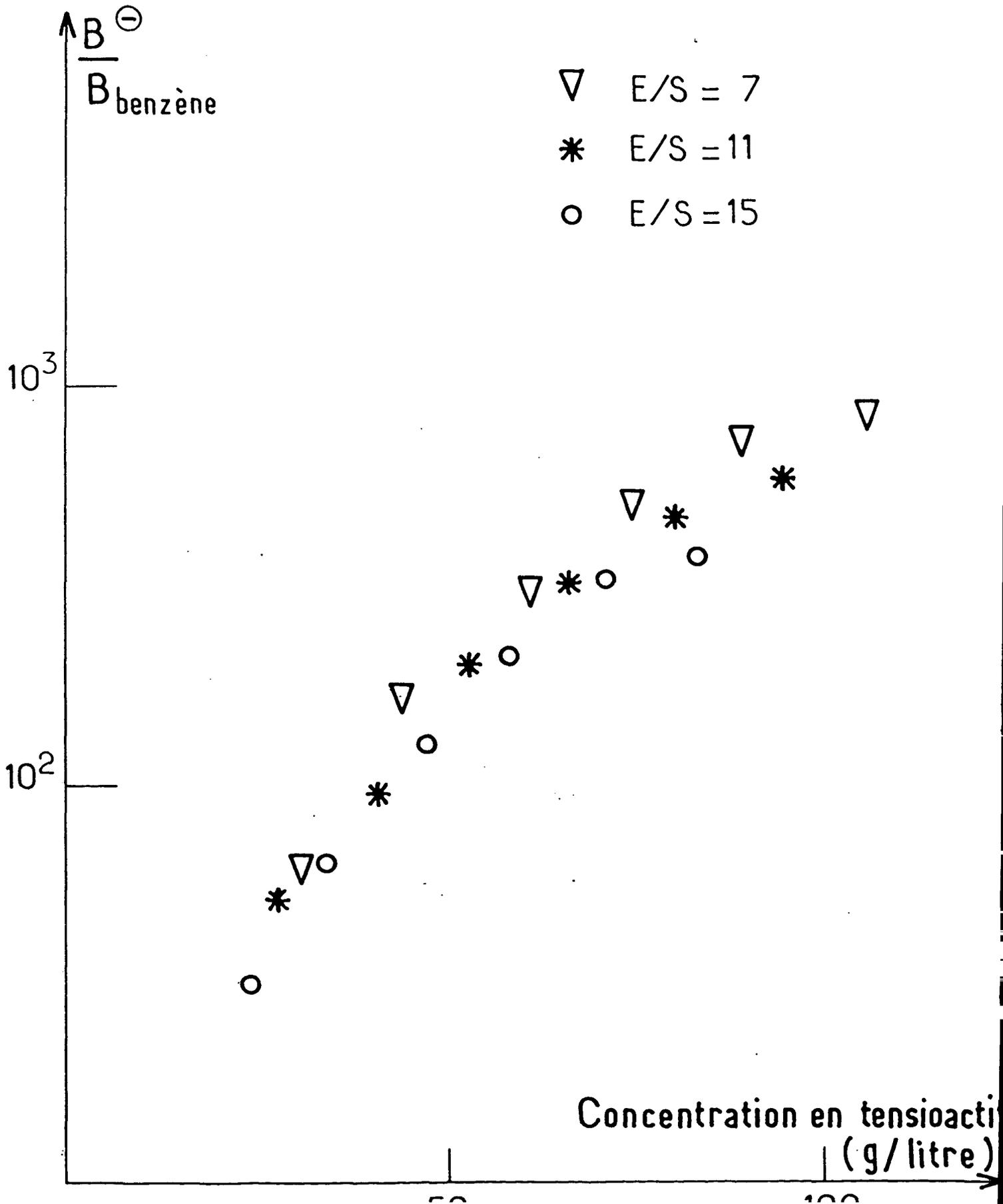
Cette technique nous a permis d'étudier les processus d'agrégation de gouttelettes dans les microémulsions. Nous avons pu analyser cette agrégation quantitativement dans son premier stade, la formation de dimères. Nous avons montré que le taux de dimères est d'autant plus important que l'interaction attractive entre gouttelettes est importante. Nous avons mis en évidence le caractère transitoire de cette agrégation et obtenu une valeur du temps de vie maximal de ces amas.

Dans les microémulsions ternaires, c'est ce temps de vie qui intervient dans le calcul du taux de dimères permettant de pousser plus loin l'analyse quantitative. Enfin, on observe aussi une contribution négative à la constante de Kerr que l'on attribue à des fluctuations d'orientation de l'interface séparant l'eau et l'huile (explication uniquement qualitative).

Prolongement possible des expériences d'effet Kerr

En collaboration avec M. Paillette, une étude d'effet Kerr en champ électrique oscillant est en cours. Dans un premier temps, cette étude a con-

Figure K15 : Constante de Kerr négative pour des microémulsions ternaires en fonction de la concentration en tensioactif.



firmé nos résultats sur l'agrégation en dimères dans les microémulsions ternaires. Notre but maintenant est d'analyser la dynamique de l'effet Kerr négatif. L'accès à des hautes fréquences (> 10 MHz) permettra une étude détaillée de la cinétique de cet effet et peut-être une interprétation quantitative.

REFERENCES

- [¹] H. Benoit, *Ann. Phys.* 6, 561 (1951).
- [²] C.T. O'Konski, *J. Phys. Chem.* 64, 605 (1960).
- [³] A. Peterlin, H.A. Stuart, *Z. Physik* 112, 129 (1939).
- [⁴] D.N. Holcomb, I. Tinoco, *J. Biopolymers* 3, 121 (1965).
- [⁵] C.T. O'Konski, S. Krause, *J. Phys. Chem.* 74, 3243 (1970).
- [⁶] F. Perrin, *J. Phys. Radium* 5, 497 (1934).
- [⁷] I. Tinoco, *J.A.C.S.* 77, 4486 (1955).
- [⁸] C.T. O'Konski, B.H. Zimm, *Science* 3, 113 (1950).
- [⁹] C.T. O'Konski and F.E. Harris, *J. Phys. Chem.* 61, 1172 (1956).
- [¹⁰] C.T. O'Konski and H.C. Thacher, *J. Phys. Chem.* 57, 955 (1953).
- [¹¹] G. Mayer, *Optics Communications* 52, 215 (1984).
- [¹²] S.A. Safran, *J. Chem. Phys.* 78, 2073 (1983).
- [¹³] W. Helfrich, *Phys. Lett.* 43A, 409 (1973).
- [¹⁴] L. Auvray, *J. Phys. Lett.* 46, L-163 (1985).
- [¹⁵] V. Degiorgio, R. Piazza, *Phys. Rev. Lett.* 55, 3, p. 288 (1985).
- [¹⁶] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, (Wiley, N.Y.), p. 203 (1961).
- [¹⁷] D. Chatenay, W. Urbach, A.M. Cazabat, D. Langevin, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2253 (1985).
- [¹⁸] A.M. Cazabat, D. Langevin, O. Sorba, *J. Phys. Lett.* 43, L-505 (1982).
- [¹⁹] M. Lagües, *J. Phys. Lettres* 40, L-331 (1979).
- [²⁰] M. Von Smoluchowski, dans "Colloid Science", de J. Th. G. Overbeek, Vol. 1, p. 280, édition H.R. Kruyt (Elsevier 1952).
- [²¹] H. Eicke, Z. Markovic, *J. Colloid Interface Sci.* 79, 151 (1981).
- [²²] H. Eicke, Z. Markovic, *J. Colloid Interface Sci.* 85, 198 (1982).
- [²³] J. Jouffroy, P. Levinson, P.G. de Gennes, *J. Phys.* 43, 1241 (1982).

- [²⁴] J. Di Meglio, M. Dvolaitzky, R. Ober, C. Taupin, J. Phys. Lett. 44, L-229 (1983).
- [²⁵] R. Zana, J. Lang, O. Sorba, A.M. Cazabat and D. Langevin, J. Phys. Lettres 43, L-289 (1982).
- [²⁶] E. Sjoblom, U. Henriksson, J. Phys. Chem. 86, 4451 (1982).
- [²⁷] D. Roux, A.M. Belloq, Phys. Rev. Lett. 52, 1895 (1984).
- [²⁸] H. Hoffman, "Viscoelastic detergent solution", in "Surfactant in Solution", Vol. 1, p. 425, ed. K.L. Mittal and B. Lindman, Plenum Press (1984).
- [²⁹] D.F. Nicoli, J.G. Elias, D. Eden, J. Phys. Chem. 85, 2866 (1981).
- [³⁰] C.T. Meyer, Y. Poggi, G. Maret, J. Physique 43, 827 (1982).

Liste des symboles particuliers à ce chapitre

γ	rapport gyromagnétique
B_0	champ magnétique constant
B_1	champ magnétique oscillant
$\vec{\mu}$	moment magnétique
T_1	temps de relaxation longitudinal
T_2	temps de relaxation transversal
δ	durée de l'impulsion de gradient de champ magnétique
τ	intervalle de temps entre l'impulsion $\pi/2$ et π
Δ	intervalle de temps entre deux impulsions de gradient de champ magnétique
D_i	coefficient d'autodiffusion

CHAPITRE IV

MESURE DE COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION PAR TECHNIQUE D'ECHO DE SPIN R.M.N. EN PRESENCE D'IMPULSIONS DE GRADIENT DE CHAMP

(R.M.N. résonance magnétique nucléaire)

A - PRINCIPE THEORIQUE

I - RAPPEL HISTORIQUE

Le but de cette partie n'est pas de présenter de manière complète la théorie des expériences d'écho de spin en RMN par transformée de Fourier en présence de gradient de champ pulsé.

Le lecteur intéressé pourra trouver dans les articles de Hahn [1] les principes théoriques conduisant à l'utilisation des méthodes d'écho de spin pour la mesure des coefficients d'autodiffusion.

Stekjal et Tanner ont calculé l'effet dans une expérience de RMN d'un gradient de champ dépendant du temps et ont montré l'intérêt de l'utiliser pour les mesures de coefficient de diffusion [2,3].

Les expériences telles qu'elles sont présentement réalisées, ont été suggérées pour la première fois par R.L. Vold et al. [4]. La première expérience a été effectuée par James et Mac Donald en 1973 [5]. Les améliorations techniques récentes dues au travail de Peter Stilbs [6,7,8,9] ont donné un caractère presque routinier à de telles mesures qui permettent maintenant d'obtenir simultanément les coefficients d'autodiffusion D_i des différents constituants i d'une microémulsion par exemple (gamme de D_i : $10^{-9} - 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

II - RAPPELS SUR UNE EXPERIENCE D'ECHO DE SPIN : DESCRIPTION CLASSIQUE

Dans un premier temps, nous allons rappeler brièvement le principe d'une expérience d'écho de spin en RMN.

En présence d'un champ magnétique constant B_0 dirigé suivant Oz le moment magnétique d'un spin nucléaire de rapport gyromagnétique γ précesse autour de $O\vec{z}$ avec la pulsation $\omega_0 = -\gamma B_0$. ω_0 est dite pulsation de Larmor [¹⁰].

Dans un repère fictif tournant autour de Oz à la fréquence $\nu_0 = |\omega_0/2\pi|$ le moment magnétique est fixe, le champ magnétique effectif étant nul.

Repérons le référentiel tournant par le système OXYZ ; Oz est confondu avec Oz. Si un champ magnétique radiofréquence polarisé linéairement oscillant à la pulsation ω_0 est ajouté dans le plan perpendiculaire à Oz, dans le référentiel tournant ce champ est équivalent à un champ statique.

Remarque

En toute rigueur, un champ magnétique oscillant $2B_1 \cos\omega t$ polarisé linéairement est la somme de deux champs d'amplitude B_1 tournant en sens inverse avec des vitesses angulaires $\pm\omega$.

Si $B_1 \ll B_0$ (condition expérimentale) l'effet d'un champ tournant est négligeable tant que ω n'est pas proche de ω_0 (principe de la résonance). Mais quand $\omega \sim \omega_0$, la composante tournant à la vitesse $-\omega_0$ est à une distance $2\omega_0$ de la résonance en fréquence, son effet est négligeable vis-à-vis de la composante en résonance. Nous ne tiendrons compte que de la composante du champ B_1 tournant à la vitesse angulaire ω_0 . Dans le repère tournant, cette composante B_1 est fixe et dirigée arbitrairement suivant l'axe OX.

Dans ce référentiel, le moment magnétique va donc tourner autour de B_1 avec une vitesse angulaire $\omega_1 = -\gamma B_1$. Si le champ radiofréquence B_1 est appliqué pendant un temps δt_1 , le moment magnétique aura tourné autour de B_1 d'un angle $\delta t_1 \times \omega_1$.

On appellera impulsion $\pi/2$ une impulsion de champ radiofréquence ($\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$) appliquée dans le plan Oxy pendant un temps $\delta t_1 = \frac{\pi}{2} \times \frac{1}{|\omega_1|}$, soit :

$$\delta t_1 = \frac{\pi}{2} \times \frac{1}{\gamma B_1}$$

Une impulsion π correspond donc à l'application du même champ B_1 pendant un temps δt_2 , double de δt_1 . L'ordre de grandeur de δt_1 dans les expériences est quelques dizaines de microsecondes. Dans la suite, la durée des impulsions $\pi/2$ et π sera négligée devant l'intervalle entre deux impulsions (plusieurs ms).

III - DESCRIPTION DE LA SEQUENCE $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi - \tau$

Cette séquence est représentée sur la figure R1. Nous négligerons les phénomènes de relaxation (en supposant par exemple que l'intervalle de temps entre les impulsions $\pi/2$ et π est petit devant le temps de relaxation transversal T_2).

Nous considérons un milieu à l'équilibre thermique en présence d'un champ magnétique \vec{B}_0 . γ est le rapport gyromagnétique du spin nucléaire du constituant étudié. Comme dans le paragraphe précédent, nous nous placerons dans le repère fictif tournant OXYZ avec B_1 selon OX. A l'instant $t=0$, l'aimantation macroscopique \vec{M}_0 du système est par raison de symétrie dirigée suivant OZ. Après impulsion $\pi/2$, \vec{M}_0 se retrouve suivant OY.

Du fait par exemple de l'inhomogénéité du champ B_0 dans l'échantillon des spins situés dans des endroits différents voient des champs B_0 d'amplitude différente (mais de même direction). Considérons deux régions suffisamment petites pour être homogènes voyant des champs différents B_0 et $B_0 + \delta B_0$, leur moment magnétique étant respectivement $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}'$. Les spins ne précessent donc pas à la même vitesse.

Après un temps τ dans le repère OXYZ, $\vec{\mu}'$ fait un angle $\theta = \delta\omega \times \tau$ avec $\vec{\mu}$, où :

$$\delta\omega = \frac{\delta B_0}{B_0} \omega_0$$

$\vec{\mu}'$ est en avance de phase de θ par rapport à $\vec{\mu}$. L'impulsion π fait subir dans le plan OXY une symétrie par rapport à OX aux moments magnétiques $\vec{\mu}$ et $\vec{\mu}'$ (fig. R2).

Maintenant $\vec{\mu}'$ est en retard sur $\vec{\mu}$ d'un angle θ . Après un second intervalle de même durée τ ce retard est rattrapé. Les moments magnétiques se retrouvent en phase : on a donc un phénomène d'écho.

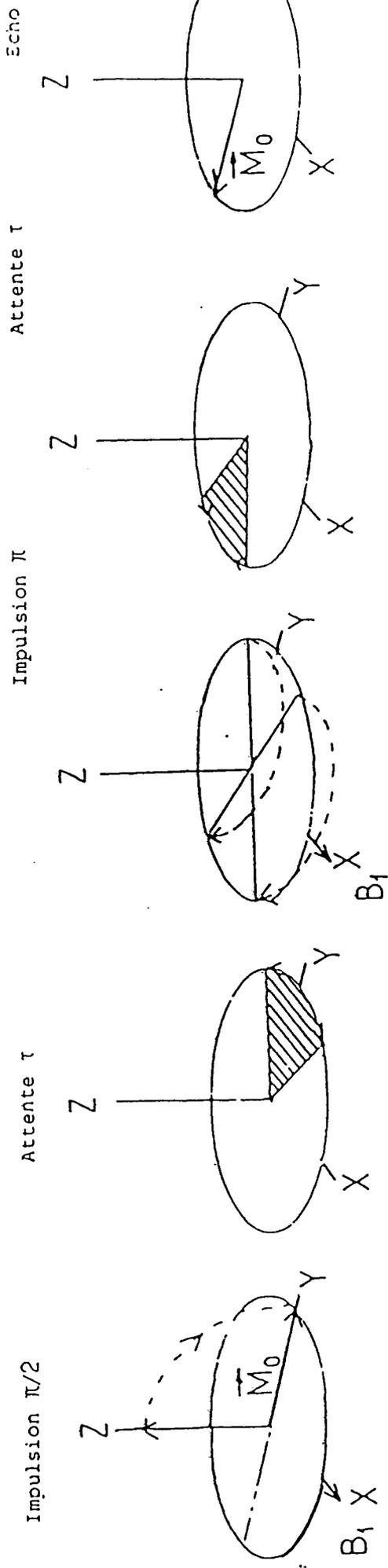


Figure R1 : Séquence : $\pi/2, \tau, \pi, \tau$

Evolution de l'aimantation \vec{M}_0 dans le repère $OXYZ$ (tournant à ω_0).

Avec $\omega_0 = -\gamma B_0$

- B_0 champ magnétique statique $B_0 \parallel Oz$

- B_1 champ radiofréquence (statique dans le référentiel tournant).

Si les spins ne peuvent se déplacer dans l'échantillon, l'écho est, si l'on néglige les relaxations transversales, de même amplitude que l'impulsion initiale. Au contraire dans un liquide les molécules dont on observe les moments magnétiques diffusent dans l'échantillon par mouvement brownien. Un spin donné va donc sonder après chaque impulsion des régions où le champ magnétique peut différer. Il y aura atténuation de l'écho : en contrôlant les gradients de champ on va évaluer le coefficient de diffusion de l'espèce de spin considéré. C'est le principe de la mesure de coefficient de diffusion par la technique d'écho de spin.

IV - ATTENUATION DE L'ECHO AVEC UN GRADIENT DE CHAMP

Nous allons maintenant calculer la contribution sur l'écho de la diffusion du spin en présence de gradient de champ magnétique dans la séquence $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$.

Suivant le formalisme d'Abragam, si l'on écrit la magnétisation dans le plan xoy sous la forme $M = M_x + iM_y = \psi \exp\{-i(\omega_0 + 1/T_2)t\}$, alors ψ est déterminé par (réf. 10 p. 60) :

$$\frac{\partial \psi}{\partial t} = -i \gamma (\vec{r} \cdot \vec{G}(t)) \psi + D \nabla^2 \psi \quad \text{eq.1}$$

D est le coefficient de diffusion de l'espèce dont on considère le spin.

$G(t)$ est le gradient de champ présent dans l'échantillon, G étant défini par $B_0(\vec{r}) = B_0 + (\vec{r} \cdot \vec{G}(t))$ où $B_0(\vec{r})$ est l'intensité du champ magnétique statique appliqué suivant Oz dans l'échantillon.

La fonction ψ ainsi choisie est indépendante du temps de relaxation T_2 et décrit le comportement de la magnétisation dans le référentiel tournant.

En l'absence du terme de diffusion de l'équation 1, ψ peut être calculé, tout d'abord entre 0 et τ (après l'impulsion $\pi/2$) :

$$\psi = \psi(0) \exp -i[\gamma(\vec{r} \cdot \vec{L}(t))]$$

$$\text{avec } \vec{L}(t) = \int_0^t \vec{G}(t') dt' \quad \vec{L}(\tau) = \vec{\ell} = \int_0^\tau \vec{G}(t') dt'$$

L'effet de l'impulsion π est de changer la phase $\phi(t)$ de ψ à l'instant τ ,

$\phi(\tau)$, en $\pi - \phi(\tau)$ (par symétrie). Donc après l'impulsion π la phase est retardée d'une valeur $2\phi(\tau) - \pi$.

Après l'impulsion π on a :

$$\psi = \psi(0) \exp[-i(\gamma \vec{r} \cdot (\vec{L}(t) - 2\vec{\lambda}) + \pi)]$$

Pour $t \in [0, 2\tau]$ on peut écrire :

$$\psi = A \exp[-i(\gamma \vec{r} \cdot (\vec{L}(t) - u(t)\vec{\lambda}) + \pi)]$$

$$\text{avec } u(t) = 0 \quad t \in [0, \tau]$$

$$u(t) = 2 \quad t \in [\tau, 2\tau]$$

Si l'on tient compte du terme diffusif dans l'équation 1 , on obtient :

$$\frac{dA}{dt} = -\gamma^2 D [L(t) - u(t)\lambda]^2 A$$

Donc l'atténuation de l'écho ($t = 2\tau$) peut s'écrire :

$$\text{Log } \frac{A(2\tau)}{A(0)} = -\gamma^2 D \int_0^{2\tau} [L(t) - u(t)\lambda]^2 dt$$

Le gradient de champ pulsé est représenté sur la figure R2b.

Dans cette séquence alors :

$$\int_0^{2\tau} (L(t) - u\lambda)^2 dt = g^2 \delta^2 [\Delta - \delta/3]$$

(voir figures R2c, R2d). Δ est l'intervalle entre 2 impulsions du gradient de champ, δ est la durée de chacune de ces impulsions. Nous avons donc :

$$A(2\tau) = A(0) \exp[-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)]$$

Par la suite, nous choisirons $\Delta = \tau$, soit :

$$A(2\Delta) = A(0) \exp[-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)]$$

Figure R2

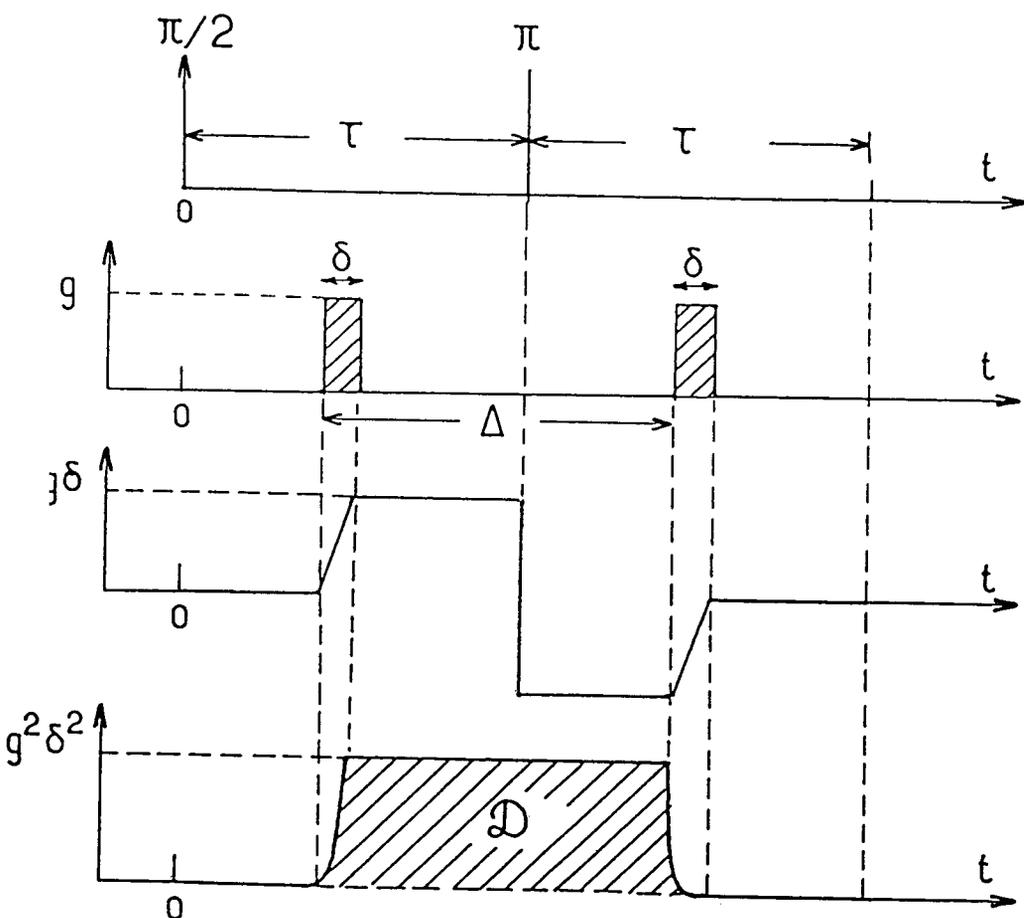


Fig. R2a : Séquence du champ magnétique radio-fréquence.

Fig. R2b : Gradient de champ pulsé G .

Fig. R2c : $L(t) - u(t)\ell$

Fig. R2d : $[L(t) - u(t)\ell]^2$

\mathcal{D} = aire hachurée sur la figure R2d.

$$\mathcal{D} = \int_0^{2\tau} [L(t) - u(t)\ell]^2 dt = g^2\delta^2(\Delta - \delta) + \frac{1}{3}g^2\delta^3$$

$$\mathcal{D} = g^2\delta^2 [\Delta - \delta/3]$$

$$\text{Soit } M = M_0 \exp(-2\Delta/T_2) \exp[-\gamma^2 D g^2 \delta^2 (\Delta - \delta/3)] \quad \underline{\text{eq.2}}$$

On teste ainsi la diffusion moléculaire de l'espèce portant le spin sur un temps Δ (~ 140 millisecondes).

B - PARTIE EXPERIMENTALE

I - SPECTROMETRE

Les mesures ont été faites dans le département de Physico-chimie de Lund (Suède - Professeur Lindman).

Le spectromètre RMN utilisé est un Jéol FX60 pour la résonance du proton ($\nu_0 = 60 \text{ MHz}$) - $60 \text{ MHz} \leftrightarrow B_0 = 1.4 \text{ Tesla}$ (14000 Gauss). Le spectromètre a été modifié par Peter Stilbs pour générer des impulsions de gradient de champ de durée variable (0 - 100 millisecondes) et d'intensité jusqu'à quelques Gauss par cm dans la direction OZ .

La fréquence de référence (lock), référence interne, est fournie par le signal du deutérium. C'est pourquoi, dans nos échantillons riches en eau, l'eau était un mélange H_2O , D_2O . Dans les microémulsions pauvres en eau, l'huile employée était un mélange de 50% de C_7D_8 , 50% C_7H_8 (en volume) .

Remarque

Les expériences que nous avons effectuées correspondent à la RMN du proton. Elles sont réalisables de manière similaire en RMN du carbone 13 .

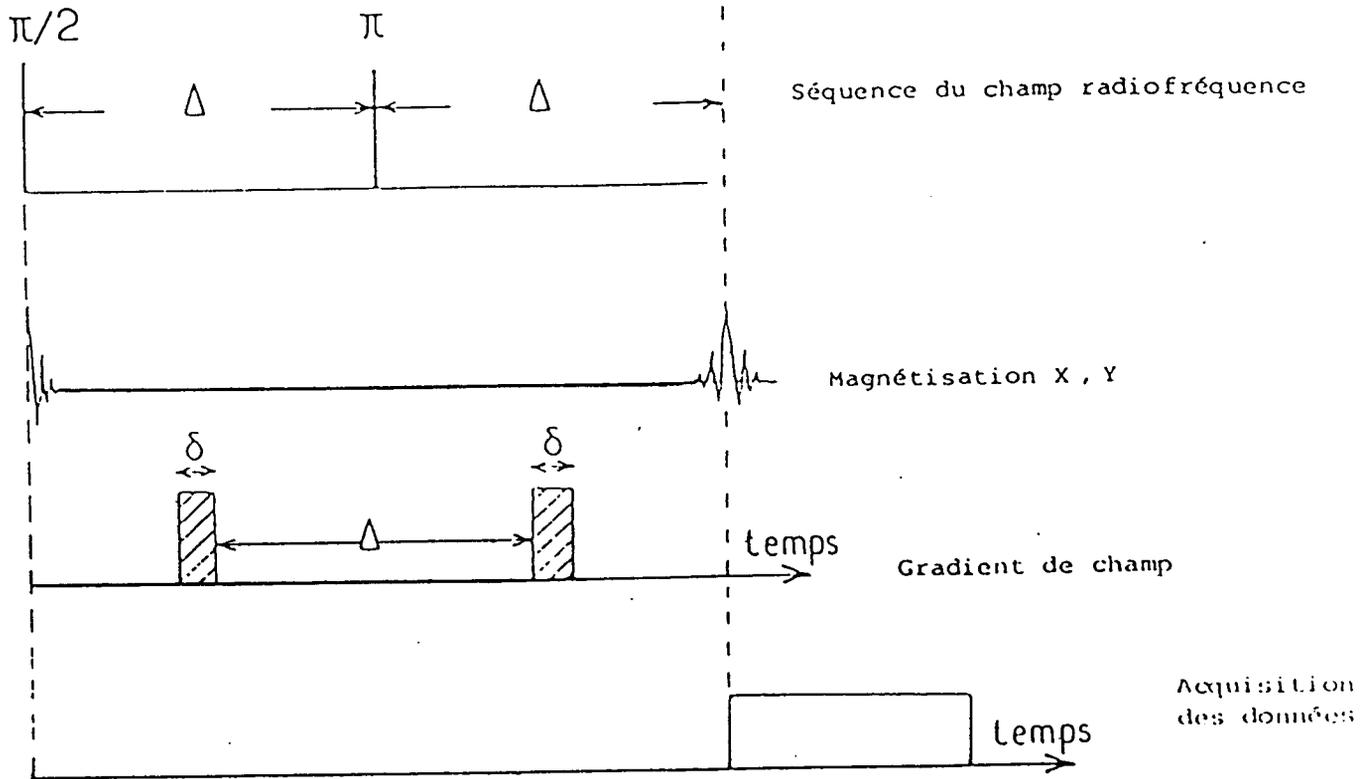
L'avantage de la RMN du C_{13} est la simplification des spectres due à l'absence de couplage homonucléaire par suite du faible taux de C_{13} , à l'état naturel. Mais la faible sensibilité de la RMN du C_{13} comparée à celle du proton rend difficiles (longues, coûteuses) des mesures dans des systèmes à faible teneur en tensioactif. D'autre part, la RMN du C_{13} ne donne évidemment que les spectres des composés carbonés (donc pas l'eau).

II - PARTICULARITE DE L'EXPERIENCE

Comme nous l'avons déjà expliqué, l'expérience de mesure de coefficient d'autodiffusion par RMN diffère peu dans son principe d'une séquence $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$.

Il faut noter cependant que l'homogénéité spatiale du champ B_0 (en l'absence du gradient de champ) doit être assurée avec plus de soins. En effet, dans nos expériences le tube qui contient la solution est fixe. Ainsi, l'on perd en résolution (sur la finesse des pics) comparativement aux expériences

Figure R3 : Expérience d'autodiffusion par RMN



à échantillon tournant.

Le déclenchement de l'acquisition du signal est schématisé sur la figure R3 .

La séquence est répétée entre 15 et 200 fois et le signal d'induction libre est additionné. Entre chaque séquence, il faut prévoir un temps mort de l'ordre de cinq fois le temps de relaxation longitudinal T_1 maximum. Ce temps est nécessaire pour permettre à l'aimantation située après l'écho dans le plan OXY de relaxer vers sa valeur d'équilibre suivant l'axe OZ .

Après moyenne, le spectre est directement obtenu par transformée de Fourier du signal temporel. La résolution ainsi obtenue permet de séparer les pics de résonance des différents constituants protonés.

III - MESURE DU COEFFICIENT D'AUTODIFFUSION DES DIFFERENTS CONSTITUANTS D'UNE MICROEMULSION

L'intensité du pic $h(\delta)$ (c'est-à-dire sa hauteur) correspondant au signal de résonance du proton d'une molécule i est (équation 2) :

$$h(\delta) = c_i \exp(-2\Delta/T_{2i}) \exp-[(\gamma G \delta)^2 \Delta_i (\Delta - \delta/3)] \quad \text{eq.3}$$

c_i est relié à la fraction du constituant i mais peut dépendre aussi de Δ . En effet, certains pics de résonance du proton observés dans nos spectres proviennent des groupements CH , CH₂ , CH₃ présents dans l'alcool, l'huile ou le tensioactif.

Les couplages homonucléaires des protons entre ces divers groupements dans une molécule entraînent une modulation de l'amplitude de l'écho. Cette modulation dépend des constantes de couplage J_c et de Δ (phénomène de J modulation) (réf. [10,11]).

La valeur $\Delta = 140$ ms que nous avons utilisée (suggérée par P. Stilbs) permet de conserver aux $c_i(\Delta)$ le même signe pour les signaux CH , CH₂ , CH₃ . Le signaux aliphatiques pointent alors vers le haut, gardant un aspect habituel au spectre. Par comparaison, une série de spectres pour lesquels Δ n'a pas été adapté pour corriger des effets de J modulation est présentée fig. R4 . L'équation 3 peut s'écrire :

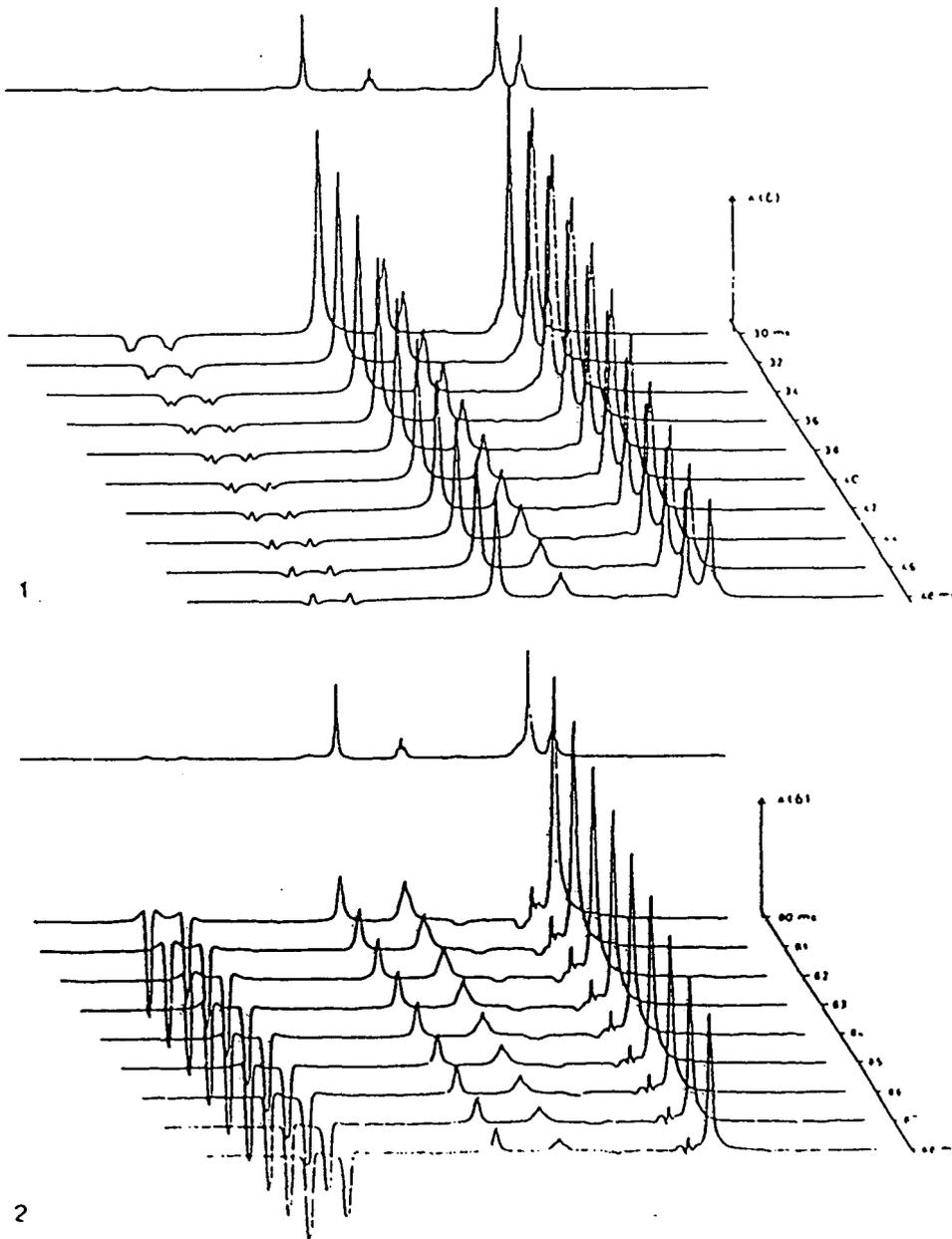


Figure R4 : Spectres d'une microémulsion pentanol + octylbenzène sulfonate de sodium + eau + n décane.

Les spectres 1 et 2 correspondent à deux valeurs de Δ différentes.

(courbes tirées de : *Journal of Magnetic Resonance* 40, p. 402 (1980)
communication : P. Stilbs, M.E. Moseley, B. Lindman).

$$h(\delta) = C_i \exp\left\{-\left(\gamma G \delta\right)^2 D_i (\Delta - \delta/3)\right\} \quad \text{eq.4}$$

où $C_i = c_i \exp(-2\Delta/T_{2i})$ est indépendant de δ .

Dans chaque série d'expériences, Δ est fixé ($\Delta = 140$ ms). Les deux seuls paramètres ajustables pour rendre compte de la variation de $h(\delta)$ en fonction de δ sont C_i et D_i .

Quand un pic de hauteur $h(\delta)$ contient les contributions de deux espèces chimiques i et j , on a :

$$h(\delta) = C_i \exp\left\{-\left(\gamma \delta G\right)^2 D_i (\Delta - \delta/3)\right\} + C_j \exp\left\{-\left(\gamma \delta G\right)^2 D_j (\Delta - \delta/3)\right\} \quad \text{eq.5}$$

où D_i et D_j sont les coefficients d'autodiffusion des espèces i et j .

a) Etalonnage de l'intensité du gradient de champ G

Avant chaque série de spectres sur une microémulsion, nous avons mesuré le gradient de champ G . Pour cela et par commodité, nous avons utilisé un échantillon d'eau lourde. Le pic unique de résonance dans le spectre provient du proton de la molécule HDO (l'eau lourde n'étant deutérée qu'à 99%). Nous avons enregistré la hauteur du pic pour 10 valeurs de δ (entre 0 et 30 ms). La connaissance de D_{HDO} (réf. [12]) permet en utilisant l'équation 4 et un dépouillement par la méthode des moindres carrés, d'évaluer G . Une valeur typique de G est de 1 Gauss/cm. En terme d'atténuation de l'écho, cela correspond pour le signal HDO à une réduction d'un facteur 20 de la hauteur du pic pour une durée du gradient de $\delta = 30$ ms ($\Delta = 140$ ms).

b) Evaluation des coefficients d'autodiffusion des divers constituants

Le toluène
.....

Le coefficient d'autodiffusion du toluène D_{Tol} a été déduit en utilisant l'équation 4 et un dépouillement des valeurs expérimentales par la méthode des moindres carrés avec deux paramètres C_i et D_{Tol} .

Pour chaque valeur de δ la hauteur du pic était mesurée 3 fois (3 spectres différents) et l'on prenait au moins 10 valeurs différentes pour δ . Ce procédé a été utilisé à la fois pour le signal provenant de la partie aromatique et du groupe méthyle du toluène. Voir exemple figure R6. Cela nous permet d'obtenir une erreur relative sur la détermination de D_{Tol} inférieure à 5%.

Les alcools

.....

Les microémulsions que nous avons étudiées contenaient comme cotensioactif du pentanol ou du butanol. Le spectre de chacun de ces alcools est donné (fig. S1). Ces alcools ont au moins un pic distinct propre dans les spectres de microémulsions. Leur coefficient d'autodiffusion D_{alc} a donc été obtenu de façon similaire à celui du toluène. D'autres pics de l'alcool se superposent avec le pic principal du SDS (fig. S1c).

Le tensioactif

.....

Le coefficient de diffusion du SDS D_{SDS} a été déterminé en utilisant l'équation 5 .

La gamme utile de durée du gradient est entre 10 et 100 ms . Le dépouillement par la méthode des moindres carrés se fait avec 3 paramètres (les 2 poids et D_{SDS}). D_{alc} est pris constant et égal à la valeur mesurée précédemment. Ce dépouillement se révèle assez précis car dans toutes nos microémulsions D_{alc} et D_{SDS} diffèrent par au moins un ordre de grandeur (ordres de grandeur respectifs : $5 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

L'eau

.....

L'évaluation du coefficient d'autodiffusion de l'eau D_{H_2O} n'est pas aussi directe quand d'autres constituants (tels que les alcools) contiennent des protons échangeables.

Presque tous nos spectres présentaient un seul pic étroit correspondant au proton du groupement hydroxyle. Cela signifie que (à l'échelle de temps de RMN) on observe un échange rapide de ce proton entre l'eau et l'alcool. Dans ces conditions, le coefficient d'autodiffusion mesuré $D_{[OH]}$ (par le même principe que pour les autres constituants en utilisant l'équation 4) vaut [12] :

$$D_{OH} = \frac{2x}{2x+1} D_{H_2O} + \frac{1}{2x+1} D_{alcohol}$$

où x est le rapport (en moles) de l'eau sur l'alcool. La connaissance par ailleurs de D_{alc} et de x permet théoriquement de déterminer D_{H_2O} .

En pratique, la mesure de D_{H_2O} sera d'autant plus précise que x sera grand : c'est-à-dire que la contribution (nombres de moles) de l'eau vis-à-vis

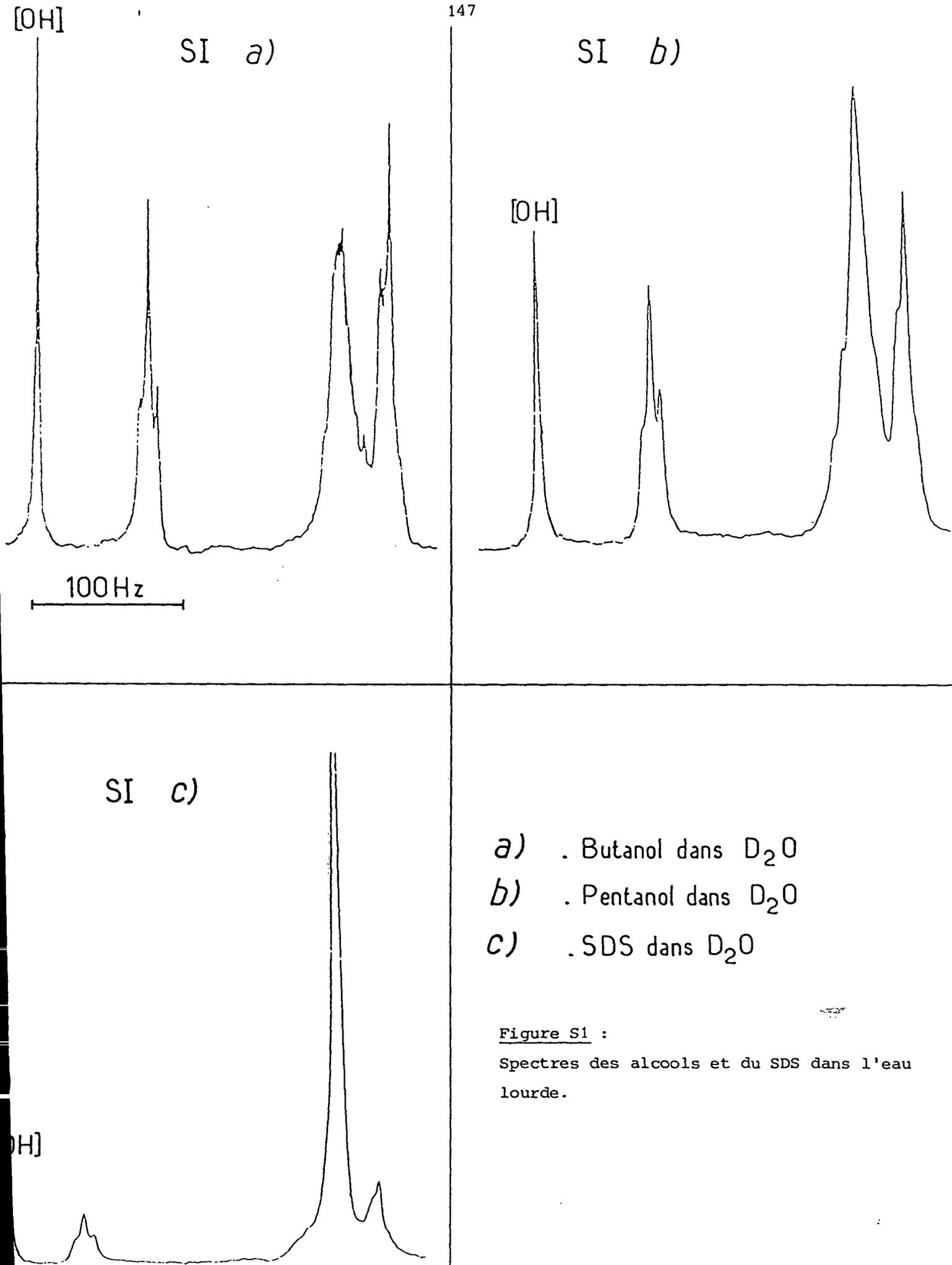


Figure S1 :

Spectres des alcools et du SDS dans l'eau lourde.

de l'alcool dans le pic observé sera importante. La valeur de D_{H_2O} peut devenir très imprécise dans les microémulsions à faible teneur en eau (dans les microémulsions eau/huile à faible fraction volumique de phase dispersée).

Restriction à la mesure de D_{H_2O}

Il faut noter également que dans la microémulsion ATP à faible fraction volumique ϕ ($\phi < 8\%$) l'échange protonique eau/alcool n'est plus aussi rapide (à l'échelle de temps RMN). On observe alors un élargissement du signal et un raccourcissement du temps de relaxation T_2 .

Un tel phénomène a déjà été observé dans des microémulsions du même type (réf. [15]). Quand il en est ainsi, le coefficient de diffusion de l'eau n'est plus mesurable par cette technique. Pour cette raison, nous ne donnons pas de valeur de D_{H_2O} dans les systèmes ATP et α TB quand $\phi \leq 10\%$.

c) Résultats

Présentation

On trouvera sur la figure S1 les spectres du pentanol, butanol et SDS en solution aqueuse.

Sur la figure R6 à titre d'illustration, nous avons regroupé trois spectres d'une microémulsion ATP (pour trois valeurs δ de la durée du gradient pulsé).

Nous avons indiqué le groupement chimique correspondant à chacun des pics mesurables dans ce système, figure R5.

Les coefficients de diffusion de l'eau, de l'huile, de l'alcool et du SDS pour les microémulsions ATP et α TB sont tracés sur les figures R7, R8. En abscisse est portée la fraction volumique ϕ .

Pour le système polyphasique dont nous avons étudié la phase microémulsion, on a porté en abscisse la salinité de la phase aqueuse. Les régions Winsor-II, Winsor-III, Winsor I ont été indiquées par deux traits en pointillé aux salinités S_1 et S_2 (fig. R9).

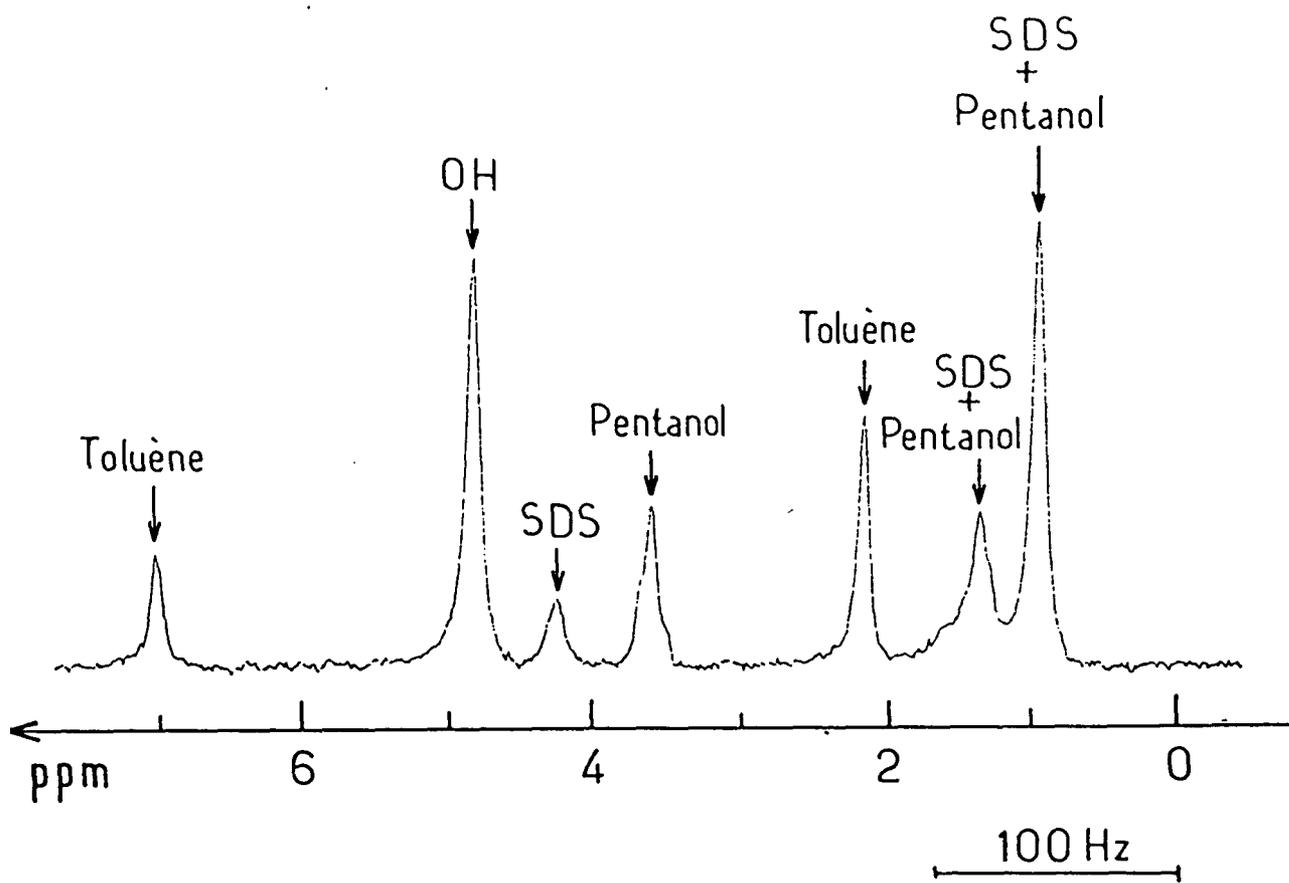


Figure R5 : Spectre d'une microémulsion ATP en présence d'un gradient de champ.

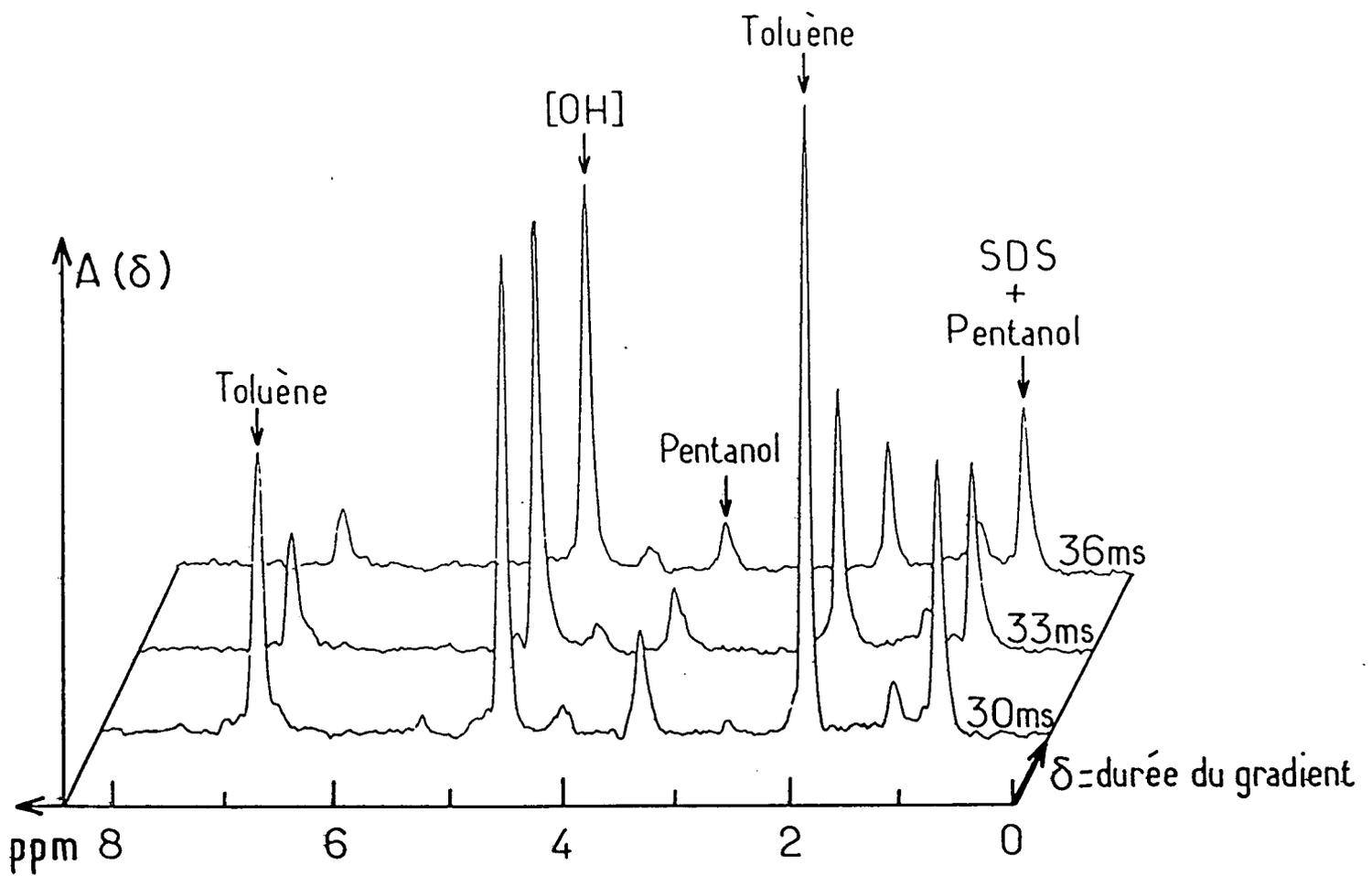


Figure R6 : Spectres d'une microémulsion ATP pour plusieurs durées du gradient de champ.

Figure R7 : Coefficients d'autodiffusion des constituants de la microémulsion ATP en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée.

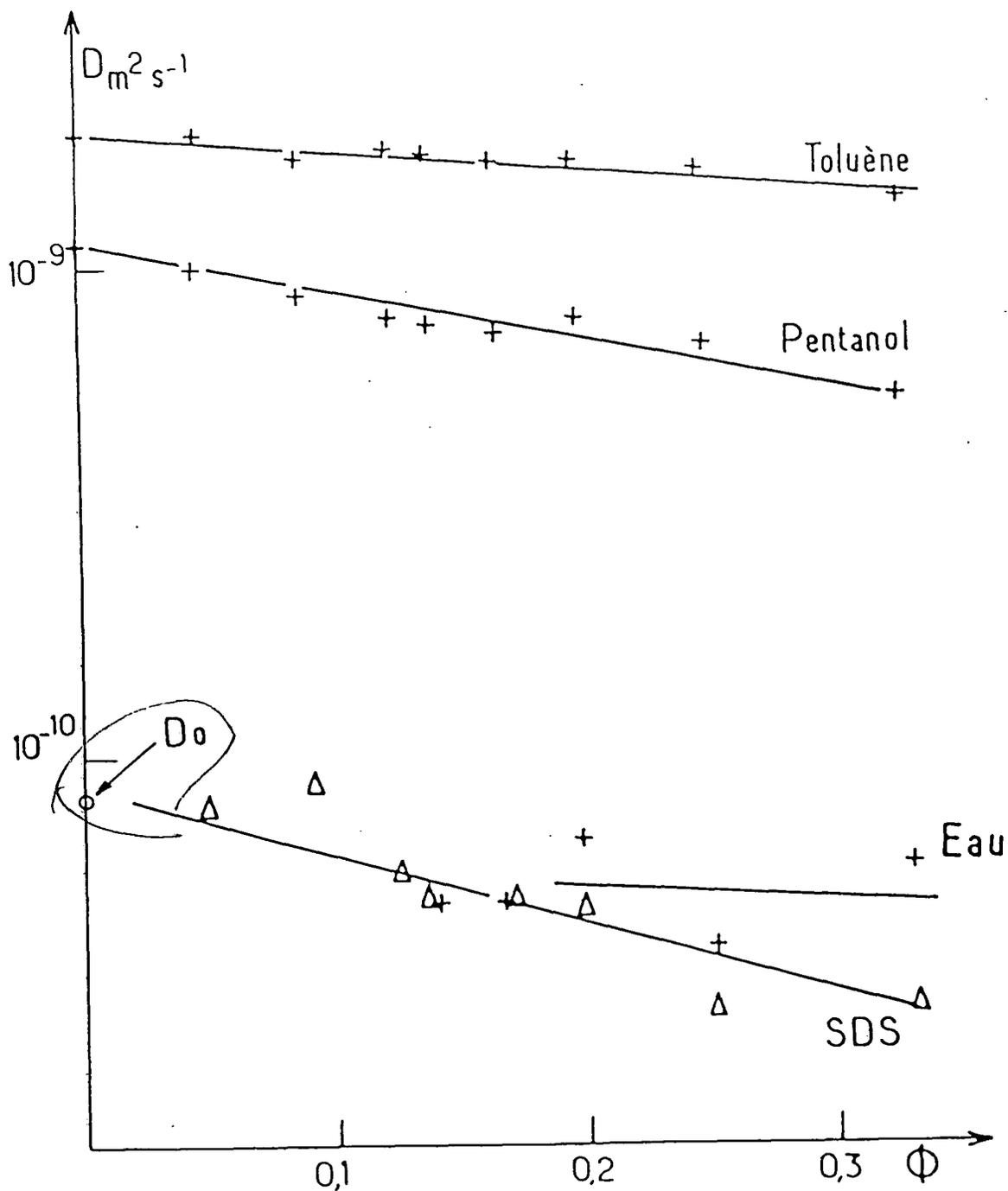


Figure R8 : Coefficients d'autodiffusion des constituants de la microémulsion α TB en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée.

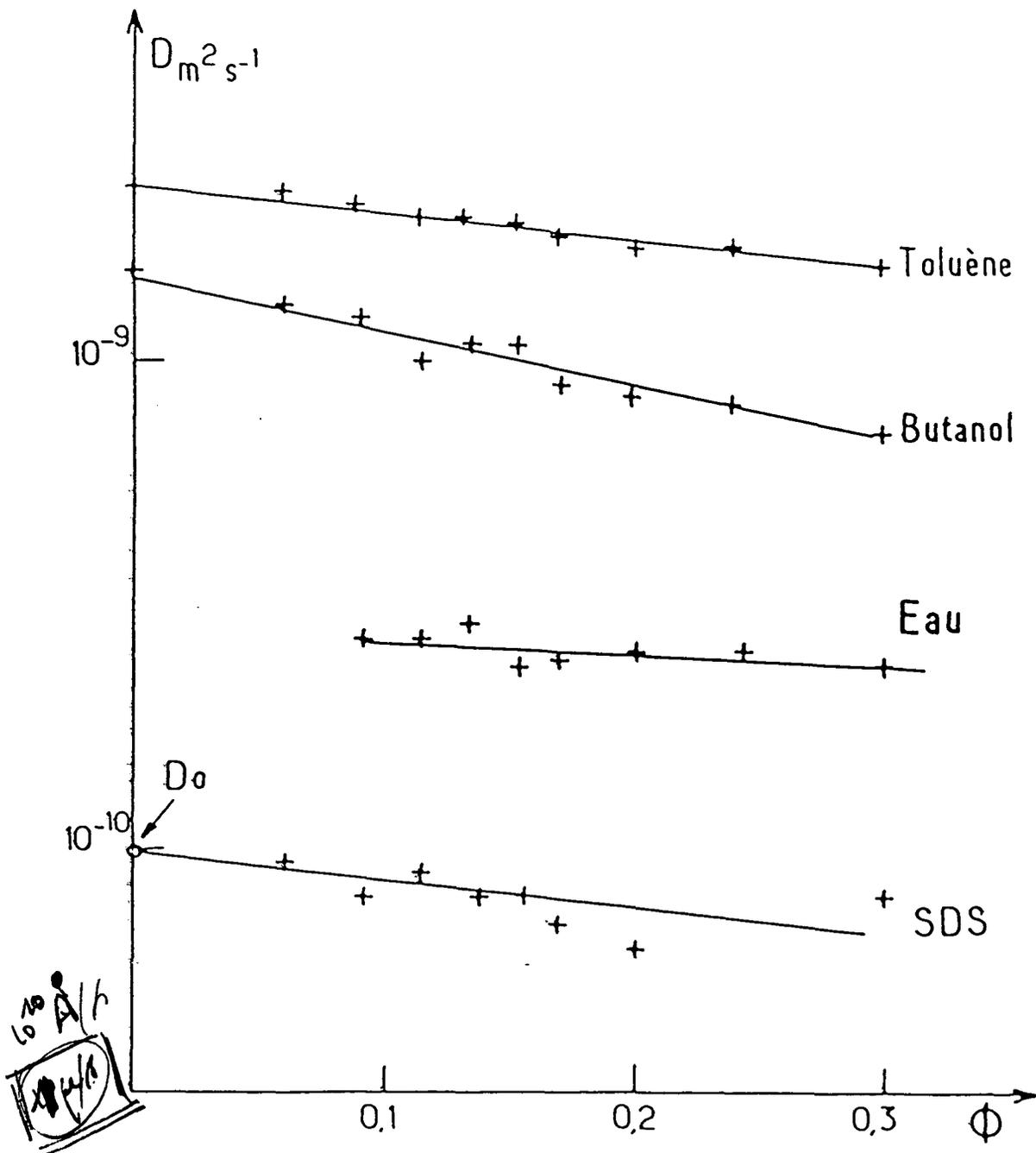
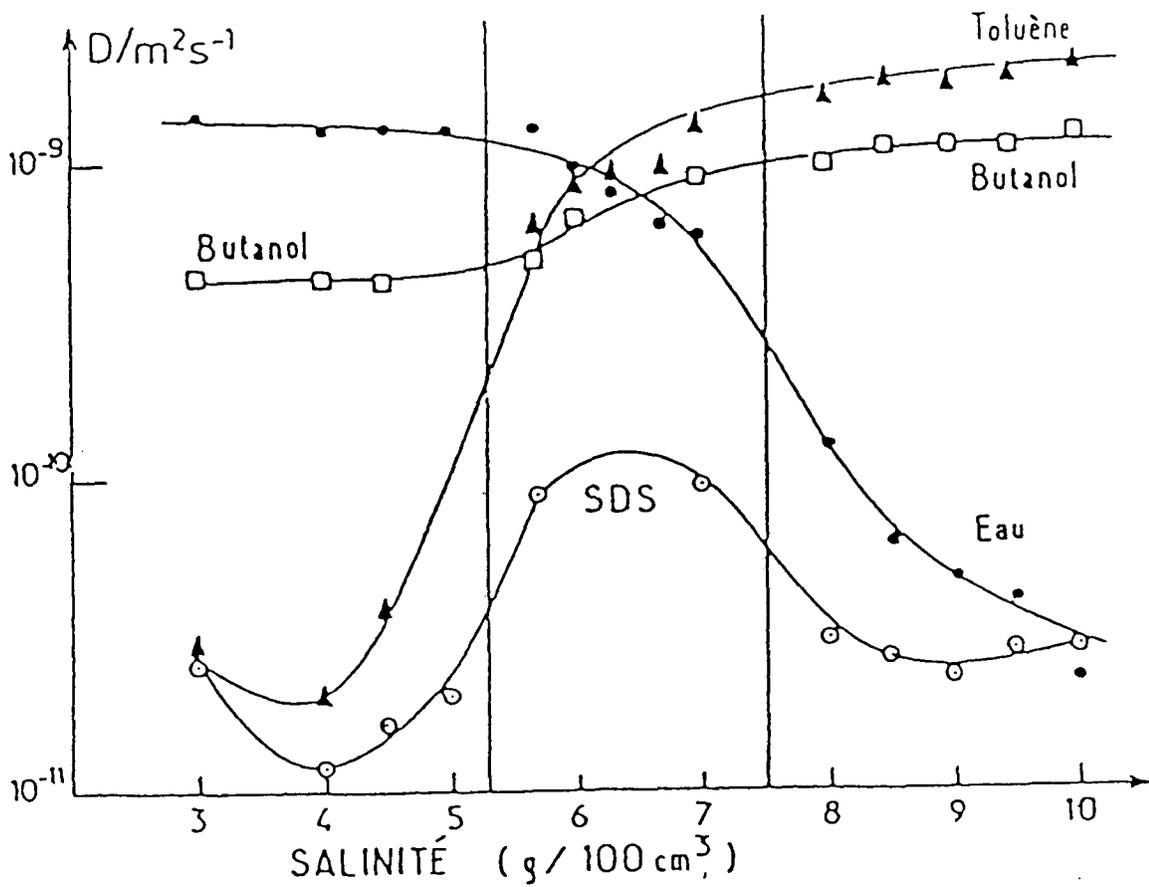


Figure R9 : Coefficients d'autodiffusion en fonction de la salinité.

W_IW_{III}W_{II}

IV - RELATION ENTRE DIFFUSION MOLECULAIRE ET STRUCTURE

De manière qualitative, nous pouvons prévoir quelques relations entre les propriétés de transport des espèces moléculaires sur des distances macroscopiques et la structure de la microémulsion étudiée [14,15]. En effet, le confinement d'une ou plusieurs espèces dans des domaines fermés (exemple gouttelettes) impliquera une valeur du coefficient d'autodiffusion de ces constituants faible comparé aux coefficients des constituants d'un milieu continu.

a) Structure en gouttelettes dispersées

Dans une microémulsion à très faible teneur en eau (respectivement en huile) et dont l'un des constituants huile (resp. eau) est majoritaire, l'image d'une dispersion de gouttelettes d'eau (resp. huile) stabilisées par du tensioactif est la plus évidente [16].

Nous nous attendons donc à observer pour une microémulsion eau dans huile un coefficient d'autodiffusion de l'eau et du SDS très faible et dont les valeurs à faible fraction volumique correspondent au D_0 mesuré par diffusion de la lumière. C'est-à-dire à celui des gouttelettes isolées. Notons toutefois que les objets formés ne sont pas permanents et que les constituants des gouttelettes peuvent s'échanger (réf. [17]). De plus, dans les microémulsions quaternaires l'alcool qui est présent à la fois dans la phase continue et l'interface s'échange rapidement entre le film interfacial de la gouttelette et la phase continue (mesures de temps de relaxations RMN [18a,b]).

De même, le tensioactif peut s'échanger avec le milieu continu (ceci est mis en évidence par une méthode de relaxation ultrasonore dans des microémulsions H/E). Mais la très faible teneur en SDS de la phase continue est telle que cet effet est négligeable dans les interprétations des mesures de D_{SDS} .

C'est la diffusion de l'eau, dans les microémulsions E/H qui reflètera le confinement en gouttelettes de la phase dispersée ou qui traduira les effets de transfert de constituants par collisions entre celles-ci. L'échange rapide des coeurs d'eau entre objets dispersés a été observé dans les systèmes ternaires [20,21], correspondant à une probabilité de fusion autour de 10^{-3} par collision. Dans les systèmes quaternaires [22], ce phénomène est encore

plus important avec un taux d'échange du coeur d'eau par collision proche de 1 dans certaines microémulsions.

Si il y a coalescence de gouttelettes dans des directions arbitraires et si le temps de coalescence est suffisant pour permettre une redistribution moléculaire complète de l'eau, le coefficient de diffusion effectif de l'eau est tel que : $D_{H_2O} = D_{gouttelette} + n_c R^2$, où n_c est le nombre de collisions efficaces (pour lesquelles il y a eu fusion), et R est le rayon.

Remarque

Ces phénomènes de coalescence sont transitoires et de durée de vie très courte 1 - 30 μ s (voir expérience effet Kerr). Après ce temps de vie, les gouttelettes retrouvent leur individualité. Il faut donc bien les distinguer des phénomènes rencontrés dans les émulsions qui ne constituent pas des mélanges stables thermodynamiquement et pour lesquels ils provoquent une séparation de phase.

b) Structure bicontinue

Dans ce type de structure, les coefficients de diffusion des deux constituants principaux eau et huile doivent être élevés, comparables à ceux des liquides purs correspondants (soit $\sim 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$). Le tensioactif dans un tel milieu est localisé à l'interface eau huile [23]. Sa diffusion doit être donc bien plus lente qu'à l'état dispersé, en monomères dans l'eau par exemple. Mais il faut noter que, de même que dans les systèmes lamellaires, le tensioactif a la possibilité de se déplacer le long de l'interface (réf. [24]).

L'image statique, en éponge, que l'on donne habituellement pour des modèles de milieu bicontinu ne correspond dans les systèmes microémulsions qu'à une photographie instantanée de la structure.

Les propriétés de l'interface, très grande flexibilité (constante de rigidité faible comparée à celle de systèmes lamellaires [25] [26]) confèrent aux "middle phases" des propriétés de fluide ordinaire : par exemple une faible viscosité (quelques centipoises), l'isotropie macroscopique (pas de biréfringence), transparence (teinte bleutée due à la diffusion).

Nous devons tenir compte de cet aspect dynamique pour l'analyse des coefficients de diffusion dans un milieu où les domaines interconnectés d'eau

(respectivement d'huile) sont brassés, ainsi que leur surface de contact (donc le tensioactif).

c) Dispersion moléculaire

Dans ce cas, les coefficients d'autodiffusion de tous les constituants doivent être rapides et comparables à ceux des liquides purs pour l'eau et l'huile et à celui du monomère en solution pour le tensioactif.

Dans des microémulsions très riches en cosurfactant (alcool), on peut comprendre une telle structure, avec cosolubilisation des autres composants (réf. [15]).

V - INTERPRETATION DES RESULTATS

• Systèmes microémulsions ATP et α TB.

Ces deux microémulsions ont été étudiées à taille constante en fonction de la fraction volumique de la phase dispersée.

Le toluène qui constitue le composant dominant dans la phase continue est en fait un mélange de 50% de C_7D_8 et C_7H_8 (en masse) que nous avons utilisé comme "lock".

a) Type sphère dure ATP

Le système ATP que nous avons caractérisé en diffusion de la lumière correspond à un système de gouttelettes dispersées à interaction mutuelle de type sphère dure.

• D_{SDS} et D_{H_2O}

Nous observons bien (fig. R7) que les coefficients d'autodiffusion du SDS et de l'eau (moins net car on ne dispose pas de valeur de D_{H_2O} pour $\phi \leq 10\%$) s'extrapolent pour $\phi \approx 0$ à la valeur déterminée par diffusion de lumière $D_0 = 7 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

D'autre part même à forte fraction volumique, $\phi \sim 20\%$, D_{H_2O} et D_{SDS} restent comparables et faibles. On peut en déduire que l'on n'observe pas un phénomène d'échange important des coeurs aqueux, ce qui est en bon accord avec les résultats de conductivité.

Notons, malgré la faible précision sur D_{SDS} à faible fraction volumique, que la dépendance en fraction volumique de D_{SDS} peut être approchée par

une droite de pente $-2,2$. Ce résultat est à rapprocher des prédictions théoriques sur la variation en concentration du coefficient d'autodiffusion de suspension de sphères dures qui donnent une pente pour D_S entre $-1,5$ et $-2,5$ (réf. [27,28,29]).

- D_{Tol} et D_{alc}

La faible variation du coefficient de diffusion du toluène en fonction de ϕ est linéaire (dans la gamme étudiée $\phi < 30\%$), mais elle est toutefois 2 fois plus importante que celle prévue par un simple effet d'obstruction par des particules sphériques (réf. [30]).

On peut expliquer cette différence en prenant en compte l'huile qui est piégée entre les chaînes aliphatiques des molécules de tensioactif à la surface de la gouttelette. La décroissance plus rapide encore de $D_{pentanol}$ en fonction de ϕ montre le partage de l'alcool entre la phase continue et les gouttelettes.

b) Système à interaction fortement attractive : OTB

- D_{H_2O} et D_{SDS} .

La différence frappante avec le système précédent concerne D_{H_2O} .

Dès que D_{H_2O} devient mesurable (au-delà de $\phi = 10\%$), on observe une différence d'un facteur trois au moins entre le coefficient de diffusion de l'eau et celui du SDS, mais D_{H_2O} reste un ordre de grandeur en-dessous de la valeur pour l'eau libre ($3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ comparativement à $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour l'eau libre).

Une telle différence entre D_{H_2O} et D_{SDS} prouve que l'eau n'est pas confinée dans les gouttelettes.

On retrouve ainsi les conclusions des expériences de conductivité. L'existence d'un phénomène de percolation électrique nous a révélé la présence d'amas macroscopiques, grappes de gouttelettes dont les coeurs d'eau fusionnent permettant à l'eau de diffuser plus librement.

La valeur extrapolée de D_{SDS} à $\phi = 0$ correspond à celle déterminée par diffusion de lumière : $D_0 = 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.

- D_{Tol} et $D_{butanol}$

Leurs comportements sont semblables à ceux du système ATP.

Remarque

L'extrapolation de D_{Tol} à $\phi = 0$ pour les microémulsions ATP et αTB n'est pas la même et ne correspond pas à celle du toluène pur. Cela n'est pas dû à une incertitude expérimentale, mais au fait que les phases continues des microémulsions ATP (resp. αTB) ne sont pas constituées uniquement de toluène, mais d'un mélange de pentanol et toluène (respectivement butanol et toluène).

c) Système à salinité variable

Le balayage en salinité de l'eau (variation de la force ionique de l'eau) permet le passage continu d'un équilibre Winsor I quand la salinité S est inférieure à S_1 , vers un Winsor III pour $S_1 < S < S_2$ et vers un Winsor II pour $S > S_2$ (fig. R9).

Nous donnons sur la table 1 la composition de la phase microémulsion. On constate la transformation de la composition de cette phase. D'une microémulsion à faible teneur en huile (Winsor I), elle devient à faible teneur en eau (Winsor II). La situation intermédiaire (teneur équivalente en eau et huile) se rencontre dans le Winsor III [31].

DiscussionDomaine Winsor I, Winsor II ($S < S_1$ et $S > S_2$)Rappel
.....

Rappelons brièvement l'analyse par diffusion de lumière de ces systèmes due à Pouchelon et al. (réf. [32]). Dans ces deux domaines, il est possible de diluer les microémulsions et donc d'obtenir par diffusion de lumière la taille des gouttelettes dispersées et le viriel d'interaction. On constate que la taille et le potentiel d'interaction attractive augmentent quand on se rapproche des bornes S_1 et S_2 .

Discussion
.....

Dans le domaine extrême de salinité $S \ll 4$ (Winsor I), on a $D_{eau} \gg D_{tol}$. De plus, $D_{tol} \sim D_{SDS} \sim D_0$ (coefficient de diffusion des gouttelettes obtenu par diffusion de lumière (fig. R10)). On a donc ici l'évidence d'une structure de gouttelettes dispersées (huile dans eau).

On observe une situation équivalente (mais de type eau dans huile) pour l'équilibre Winsor II quand $S \geq 9$. ($D_{Tol} \gg D_{H_2O} : D_{H_2O} \sim D_{SDS} \sim D_0$).

A l'approche des bornes S_1 (respectivement S_2), la grande différence entre D_{SDS} , D_0 et D_{Tol} (respectivement D_{H_2O}) suggère un processus de fusion, de coalescence transitoire des gouttelettes favorisé par un potentiel d'interaction attractif. Des déformations de gouttelettes, fluctuations de forme de larges amplitudes peuvent également être envisagées (réf. [33]).

Winsor III

La phase microémulsion de cet équilibre triphasique est appelée "middle phase".

Cette phase se caractérise par sa forte teneur à la fois en eau et en huile.

Nous constatons que D_{H_2O} et D_{Tol} sont également rapides et diffèrent peu des valeurs correspondantes des liquides purs. Nous allons donner maintenant les arguments qui nous permettent de trancher entre deux structures possibles au vu de la grande mobilité de l'eau et de l'huile ; c'est-à-dire entre une microstructure bicontinue avec film interfacial séparant région aqueuse et aliphatique et une dispersion moléculaire.

Rappelons que ces systèmes ont fait l'objet de nombreuses études.

Des expériences de rayons X (réf. [34]) et de relaxation en RMN [37] sous plusieurs champs ont clairement indiqué la présence d'un film interfacial composé de molécules tensioactives et co-tensioactives entre des domaines d'eau et d'huile.

Des expériences plus récentes en rayons X (réf. [35]) ont même montré la variation continue de la courbure moyenne du film en fonction de la teneur respective en eau et en huile (le film est courbé vers l'huile quand $\phi_{huile} < \phi_{eau}$). La courbure moyenne s'annule quand $\phi_{eau} \approx \phi_{huile}$.

D'autre part dans ce même système, des mesures de coefficients d'auto-diffusion de colorant (spiropyrane) par Rayleigh forcé (réf. [36]) ont été effectuées. Les très faibles valeurs du coefficient de diffusion translationnel du colorant (fig. R10) prouvent que ces molécules sont fixées sur des structures diffusant très lentement, en l'occurrence un film de tensioactifs.

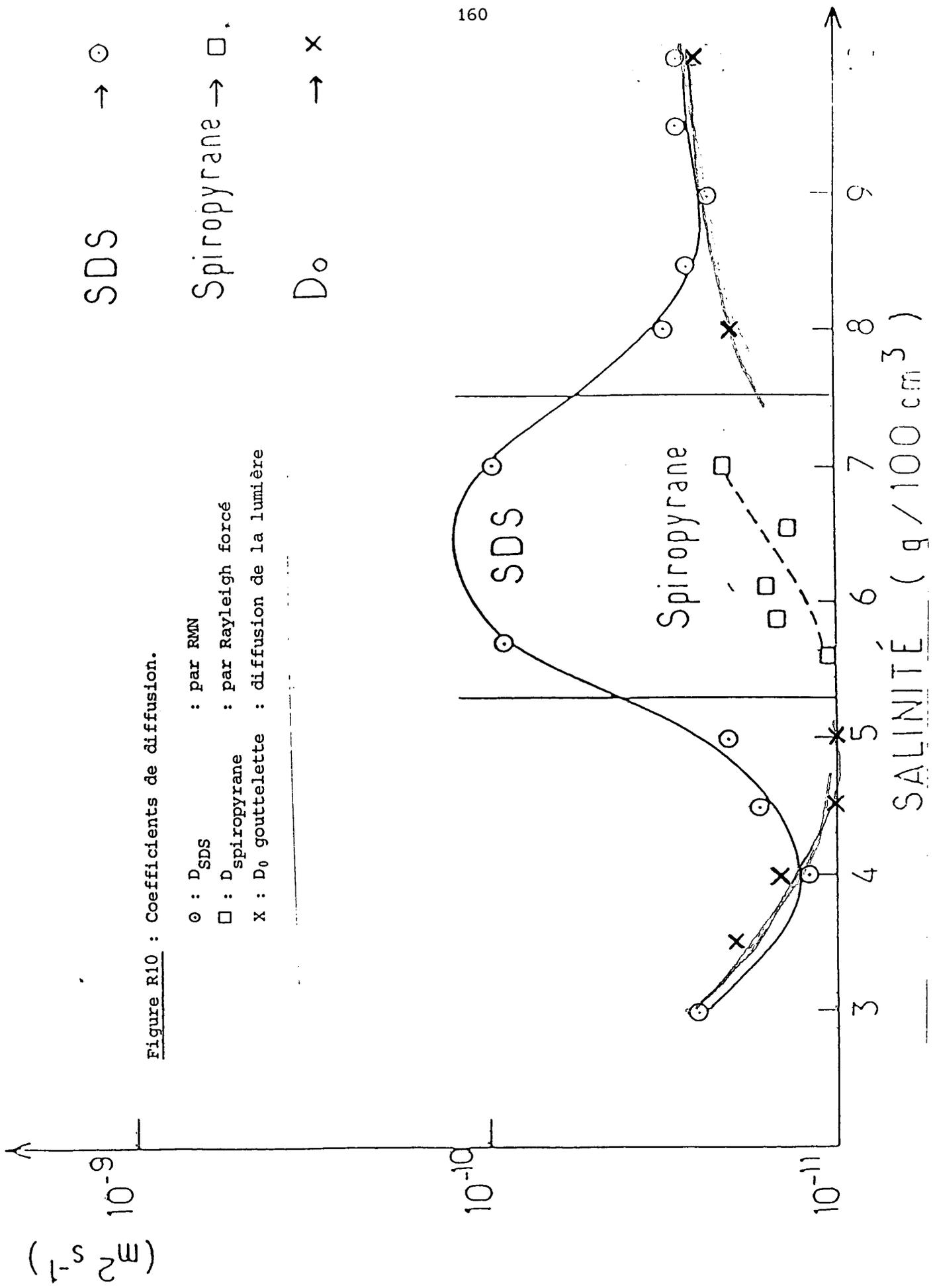


Figure R10 : Coefficients de diffusion.

SDS $\rightarrow \odot$

Spiropyrane $\rightarrow \square$

D_0 $\rightarrow \times$

$(m^2 s^{-1})$

SALINITÉ (g / 100 cm³)

Table I. Composition* (% en masse)

SALINITÉ (g / 100 cm ³)	SDS	butanol	toluène	Eau
3	3.6	3.5	8.2	84.7
4	3.6	3.4	9.6	83.4
4.5	3.4	3.4	12.3	80.9
5	3.4	3.4	14.3	78.9
5.7	4.5	4.1	27.4	64
6	4.9	4.3	33.6	57.2
6.3	5.2	4.6	38.8	51.4
6.7	5.3	4.9	46.1	43.7
7	5.1	5	51.7	38.2
8	3.1	5.3	74.8	16.8
8.5	3.2	5.4	76.1	15.3
9	3.3	5.5	77.3	13.9
9.5	3.3	6.6	78.5	12.6
10	3.3	5.7	79.2	11.8

Les valeurs de D_{SDS} que nous obtenons ($\sim 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$) correspondent à celles d'un amphiphile dans un système lamellaire (l'amphiphile diffusant le long de la lamelle), mais restent très inférieures à celles de l'amphiphile libre ($6 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

Nous avons donc établi que la structure des "middle phases" étudiées correspond à une microstructure bicontinue où l'eau et l'huile diffusent dans des domaines séparés par un film interfacial. La structure en dispersion moléculaire est ici exclue.

Le balayage en salinité du système a permis d'observer le passage progressif d'une structure confinée eau dans huile (à faible salinité) à une structure huile dans eau, en passant par une zone d'inversion Winsor III de type bicontinu.

REFERENCES

- [¹] E. Hahn, Phys. Rev. 80, 580 (1950) - Phys. Today 6 n° 11, 4 (1953).
- [²] E.O. Stejskal, J.E. Tanner, Journal of Chemical Physics 42, 288 (1965).
- [³] E.O. Stejskal, J. Chem. Phys. 43, 3597 (1965).
- [⁴] R.L. Vold, J.S. Waugh, M.P. Klein and D.E. Phelps, J. Chem. Phys. 48, 3831 (1968).
- [⁵] T.L. James, G.G. McDonald, J. Magn. Reson. 11, 58 (1973).
- [⁶] P. Stilbs, M.E. Moseley, Chem. Scr. 15, 176 (1980).
- [⁷] P. Stilbs, M.E. Moseley, Chem. Scr. 15, 215 (1980).
- [⁸] P. Stilbs, M.E. Moseley, B. Lindman, J. Magn. Reson. 40, 401 (1980).
- [⁹] B. Lindman, P. Stilbs, M.E. Moseley, J. Colloid Interface Science 83, 569 (1981).
- [¹⁰] A. Abragam, "The Principles of Nuclear Magnetism", International Series of monographs on Physics, Clarendon Press.
- [¹¹] R. Freeman and H.D. Hill, Journal of Chemical Physics 54, 301 (1971).
- [¹²] T. Mills, J. Phys. Chem. 77, 376 (1973).
- [¹³] E. Von Goldammer and H.G. Hertz, J. Phys. Chem. 74, 3734 (1970).
- [¹⁴] B. Lindman and P. Stilbs, in "Surfactant in Solution", K.L. Mittal and B. Lindman eds, Plenum, N.Y. 1984, vol. 3, p. 1651.
- [¹⁵] P. Stilbs, K. Rapacki and B. Lindman, J. Colloid Interface Science 95, 583 (1983).
- [¹⁶] J.H. Schulman and J.B. Montagne, Ann. N.Y. Acad. Sci. 92, 366 (1961).
- [¹⁷] E. Geladé, F.C. De Schryver, JACS 106, p. 5871 (1984).
- [^{18a}] J.R. Hausen, J. Phys. Chemistry 78, 256 (1974).
- [^{18b}] P. Lalanne, J. Biais, B. Clin and A.M. Bellocq, J. Chem. Phys. 75, 236 (1978).
- [¹⁹] J. Lang, A. Djavanbakht and R. Zana, J. Phys. Chem. 84, 145 (1980).
- [²⁰] F. Menger, J. Donahue and R. Williams, J. Ann. Chem. Soc. 95, 286 (1973).
- [²¹] H.F. Eicke and P.E. Zinlsli, J. Colloid Interface Sci. 65, 131 (1978).
- [²²] C. Tondre and R. Zana, J. Dispersion Sci. Technol. 1, 179 (1980).

- [²³] Y. Talmon and S. Prager, *J. Chem. Phys.* 69, 2984 (1978).
- [²⁴] S.B.W. Roeder, E.E. Burnel, A.L. Kuo and C.G. Wade, *J. Chem. Phys.* 64, 1848 (1976).
- [²⁵] P.G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* 86, 2294 (1982).
- [²⁶] J. Meunier, à paraître dans *J. de Physique Lettres*.
- [²⁷] G.T. Evans, J.P. James, *J. Chem. Phys.* 79, 5553 (1983).
- [²⁸] H.N.W. Lekkerkerker, J.K.G. Dhont, *J. Chem. Phys.* 80, 5790 (1984).
- [²⁹] W. Van Megen, I. Snook, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. Z*, 80, 383 (1984).
- [³⁰] B. Jönsson, H. Wennerström, P.G. Nilsson, P.G. Luise, *Colloid Polymer Sci.* (à paraître).
- [³¹] P.A. Winsor, *Solvent properties of amphiphilic compounds*, London Butterworths (1954).
- [³²] A. Pouchelon, thèse Docteur-Ingénieur, Paris VI (1982).
- [³³] M.T. Clarkson, P.T. Callaghan, D. Beaglehole, *Phys. Rev. Lett.* 54, p. 1722 (1985).
- [³⁴] E.W. Kaler, K.E. Bennett, H.T. Davis, L.E. Scriven, *J. Chem. Phys.* 79, 5673 et 5685 (1983).
- [³⁵] L. Auvray, J.P. Cotton, R. Ober and C. Taupin, *J. Physique* 45, p. 913 (1984).
- [³⁶] D. Chatenay, P. Guering, W. Urbach, A.M. Cazabat, B. Lindman, L. Léger "International Symposium on Colloid and Interface Science", Bordeaux 1984, ed. K.L. Mittal and P. Bothorel
- [³⁷] B. Lindman, T. Ahlanäs, O. Söderman, H. Walderhang, K. Rapacki, P. Stilbs, *Discuss. Faraday Soc.* 76, p. 317 (1983).

CONCLUSION

Dans le cadre d'une étude de la structure des microémulsions, plusieurs techniques expérimentales complémentaires ont été mises en oeuvre. Elles apportent des renseignements importants sur la dynamique et les modifications de structure de ces systèmes.

Nous avons d'abord utilisé le modèle de structure en gouttelettes permanentes dispersées pour interpréter nos expériences de diffusion de lumière dans des microémulsions E/H (eau dans huile). Cette étude nous a permis de déterminer la taille de ces gouttes et leurs interactions mutuelles dans le cas limite de particules isolées, donc à très faible fraction volumique ϕ de phase dispersée, où ce modèle est valable.

Par conductivité électrique, nous avons pu caractériser ensuite un aspect de l'évolution de la structure à plus forte concentration en phase dispersée. En effet, dans les microémulsions E/H à interaction attractive, on observe un seuil en fraction volumique au-delà duquel la conductivité du système augmente de plusieurs ordres de grandeur. Ce seuil de percolation est d'autant plus bas que les interactions attractives sont importantes. On teste ainsi la connectivité de la phase dispersée, donc l'existence d'agrégats macroscopiques permettant le transport de charge.

Pour préciser ce phénomène d'agrégation et sonder à la fois l'échelle spatiale (taille des agrégats) et temporelle (temps de vie), une étude par biréfringence électrique transitoire a été entreprise. Cette technique permet d'obtenir simultanément la dynamique et la valeur d'équilibre de la biréfringence en réponse à un créneau de champ électrique. A faible concentration en phase dispersée, nos résultats montrent que la biréfringence induite dans les microémulsions provient essentiellement de dimères de gouttelettes. En effet, l'amplitude du signal de biréfringence varie comme ϕ^2 . Une analyse quantitative qui rend compte du taux de dimères est proposée et montre que ce taux est d'autant plus important que le potentiel d'interaction attractive entre gouttelettes est grand.

De plus, la relaxation de la biréfringence dans les microémulsions ternaires fait apparaître un temps caractéristique en bon accord avec le temps de rotation d'un dimère de gouttelettes.

A plus forte concentration, nous mettons en évidence la formation d'agrégats de plus en plus gros et le caractère transitoire de cette agrégation. Nous obtenons une valeur du temps de vie maximal de ces amas qui est d'autant plus grande que les interactions attractives entre gouttelettes sont importantes.

D'autre part, une contribution négative à la constante de Kerr est observée. Cet effet est interprété qualitativement comme des déformations du film de tensioactif lors de collisions entre gouttelettes. Pour caractériser dans ces systèmes le renouvellement de la structure à une échelle moléculaire des mesures de coefficients d'autodiffusion des constituants ont été effectuées. La technique utilisée, atténuation en R.M.N. d'échos de spin par des impulsions de gradient de champ magnétique, permet d'obtenir simultanément les coefficients d'autodiffusion de tous les constituants protonés de la microémulsion.

Nous avons ainsi pu tester dans les microémulsions E/H le confinement de l'eau dans les gouttelettes. Dans une microémulsion à interaction de type sphère dure, ce confinement est effectif jusqu'à une fraction volumique élevée ($\phi \approx 20\%$).

Au contraire, dans un système à interaction très attractive entre gouttelettes, les mesures du coefficient prouvent qu'il y a échange d'eau

entre gouttelettes même à faible concentration ($\phi \approx 10\%$). Cette technique a été utilisée d'autre part pour étudier un système où l'on passe continûment en changeant la salinité de l'eau d'une structure huile dans eau à la structure inverse eau dans huile. Dans la situation intermédiaire, nous observons la bicontinuité des phases eau et huile.

L'étude que nous avons présentée a mis en évidence la nécessité d'améliorer les modèles théoriques décrivant les microémulsions en prenant en compte les aspects dynamiques tel que le renouvellement de la structure de ces milieux. Une confrontation de techniques expérimentales diverses, telle qu'elle est effectuée dans le Gréco Microémulsion en France est alors nécessaire.

Publications relatives à ce travail:

- 1) A.M. Cazabat, D. Chatenay, P. Guéring, D. Langevin, J. Meunier, O. Sorba, J. Lang, R. Zana, in *Surfactants in Solutions*, eds. K.L. Mittal and B. Lindman (Plenum, N.Y. 1984), p.1737
"Percolation and critical behaviour in microemulsions".
- 2) P. Guéring et A.M. Cazabat
C.R.Acad. Sci. Paris 296, 1129 (1983)
"Microémulsion eau dans huile: étude par biréfringence électrique".
- 3) P. Guéring and A.M. Cazabat
Journal de Physique-Lettres 44, L-601 (1983)
"Transient Electrical Birefringence in Microemulsions".
- 4) A.M. Cazabat, D. Chatenay, P. Guéring, D. Langevin, J. Meunier, O. Sorba, in *Proceedings of the Workshop on Biological and Technological Relevance of reverse micelles and other amphiphilic structures in apolar media*,
"Dynamical behaviour of microemulsions".
- 5) D. Chatenay, P. Guéring, W. Urbach, A.M. Cazabat, B. Lindman, *International Symposium on Colloid and Interface Science, Bordeaux 1984*, eds by K.L. Mittal and P. Bothorel,
"Diffusion coefficients in microemulsion".
- 6) P. Guéring and B. Lindman,
Langmuir J., the A.C.S. Journal of Surfaces and Colloids, Vol. I, n°4, p. 464 (1985),
"Droplet structure and bicontinuous structure in microemulsion from multicomponent self-diffusion measurements".
- 7) A.M. Cazabat, D. Chatenay, P. Guéring, W. Urbach,
"Transport in Microemulsion",
soumis à referee pour publication: meeting d' Exxon, 1985.
- 8) A.M. Cazabat, D. Chatenay, P. Guéring, W. Urbach, D. Langevin, J. Meunier,
"Dynamic processes in W/O microemulsion",
soumis à referee pour publication, Postdam, 1985.

NOM GUERING

PRENOM Paul-Henri

TITRE "ETUDE STRUCTURALE DES MICROEMULSIONS PAR EFFET KERR ET RESONANCE
MAGNETIQUE NUCLEAIRE".

RESUME

Nous avons mis en évidence expérimentalement différents aspects dynamiques qui traduisent les changements de structure dans les microémulsions.

A très faible teneur en phase dispersée, nos systèmes ont été étudiés par diffusion de lumière avec un modèle de gouttelettes dispersées en interactions. A plus forte concentration, l'agrégation macroscopique liée aux interactions attractives entre gouttelettes est observée par des mesures de conductivité électrique.

Par des mesures d'effet Kerr (statique et dynamique), on a étudié et analysé ce processus d'agrégation transitoire à une échelle microscopique qui correspond dans son premier stade à la formation de dimères de gouttelettes.

Enfin, à une échelle moléculaire en R.M.N., des mesures de coefficient d'autodiffusion testent les échanges de constituants lors de chocs entre gouttelettes. D'autre part, l'étude d'un système où l'on passe d'une microémulsion eau dans huile à huile dans eau montre que dans la situation intermédiaire la structure est bicontinue.

MOTS CLES : Microémulsion, effet Kerr, autodiffusion, R.M.N., diffusion de lumière.

NOM GUERING

PRENOM Paul-Henri

TITRE "ETUDE STRUCTURALE DES MICROEMULSIONS PAR EFFET KERR ET RESONANCE
MAGNETIQUE NUCLEAIRE".

RESUME

Nous avons mis en évidence expérimentalement différents aspects dynamiques qui traduisent les changements de structure dans les microémulsions.

A très faible teneur en phase dispersée, nos systèmes ont été étudiés par diffusion de lumière avec un modèle de gouttelettes dispersées en interactions. A plus forte concentration, l'agrégation macroscopique liée aux interactions attractives entre gouttelettes est observée par des mesures de conductivité électrique.

Par des mesures d'effet Kerr (statique et dynamique), on a étudié et analysé ce processus d'agrégation transitoire à une échelle microscopique qui correspond dans son premier stade à la formation de dimères de gouttelettes.

Enfin, à une échelle moléculaire en R.M.N., des mesures de coefficient d'autodiffusion testent les échanges de constituants lors de chocs entre gouttelettes. D'autre part, l'étude d'un système où l'on passe d'une microémulsion eau dans huile à huile dans eau montre que dans la situation intermédiaire la structure est bicontinue.

MOTS CLES : Microémulsion, effet Kerr, autodiffusion, R.M.N., diffusion de lumière.