



**HAL**  
open science

# Couplages originaux entre Surfactants et Cristaux Liquides Thermotropes : Microémulsions inverses et émulsions directes

Guillaume Toquer

► **To cite this version:**

Guillaume Toquer. Couplages originaux entre Surfactants et Cristaux Liquides Thermotropes : Microémulsions inverses et émulsions directes. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2006. Français. NNT: . tel-00142098

**HAL Id: tel-00142098**

**<https://theses.hal.science/tel-00142098>**

Submitted on 17 Apr 2007

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

*Discipline : Milieux denses et matériaux*

*Formation Doctorale : Matériaux*

*Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques*

par

**Guillaume TOQUER**

le 06 novembre 2006

*Couplages originaux entre Surfactants et Cristaux  
Liquides Thermotropes :  
Microémulsions inverses et émulsions directes*

---

**JURY**

M. Grégoire PORTE  
M. Thomas ZEMB  
M. Philippe POULIN  
M. Eric ANGLARET  
M. Olivier SANDRE  
M. Maurizio NOBILI  
M. Christophe BLANC

, Président  
, Rapporteur  
, Rapporteur  
, Examineur  
, Examineur  
, Directeur de Thèse  
, Co-Directeur de Thèse



**THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**  
**SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II**

*Discipline : Milieux denses et matériaux*

*Formation Doctorale : Matériaux*

*Ecole Doctorale : Sciences chimiques et physiques*

par

**Guillaume TOQUER**

le 06 novembre 2006

*Couplages originaux entre Surfactants et Cristaux*

*Liquides Thermotropes :*

*Microémulsions inverses et émulsions directes*

---

**JURY**

M. Grégoire PORTE  
M. Thomas ZEMB  
M. Philippe POULIN  
M. Eric ANGLARET  
M. Olivier SANDRE  
M. Maurizio NOBILI  
M. Christophe BLANC

, Président  
, Rapporteur  
, Rapporteur  
, Examineur  
, Examineur  
, Directeur de Thèse  
, Co-Directeur de Thèse



Ma thèse s'est déroulée dans d'excellentes conditions humaines et scientifiques, au sein du laboratoire GDPC (Groupe de Dynamique des Phases Condensées) rebaptisé LCVN (Laboratoire des Colloïdes Verres et Nanomatériaux) en 2005 suite à la fusion avec le LDV (Laboratoire Des Verres). Je tiens donc à remercier mes directeurs de laboratoires successifs, Grégoire PORTE et Walter KOB, pour m'avoir accueilli dans leur UMR.

Merci à Philippe POULIN et à Thomas ZEMB pour avoir accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Merci à Eric ANGLARET et à Olivier SANDRE d'avoir également participé au jury en tant qu'examineurs.

J'ai pu, tout au long de ces trois années, travailler sous la direction de Christophe BLANC et de Maurizio NOBILI, en étroite collaboration avec Grégoire PORTE, et apprécier la richesse scientifique de ce trio au cours de nos discussions. J'ai pu apprendre de Grégoire de la rigueur scientifique et suivre un optimisme qui l'a souvent fait dire « les échecs sont tout aussi bien formateurs que les réussites » et je crois avoir assez bien suivi cette philosophie. Maurizio m'a laissé une grande autonomie dans mes travaux et a joué le rôle de tuteur pour mon monitorat à l'université Montpellier II. J'ai donc pu apprendre à ses côtés les ficelles de l'enseignement. Merci Maurizio pour toutes ces petites aventures scientifiques en marge de la thèse (mon stage à Philadelphie dans le labo d'Arjun JODH, la dispersion des nanogold, l'ancrage du cristal liquide en collaboration avec Krassa). Last but not least ... je remercie tout particulièrement Christophe pour sa grande disponibilité, son aide constante, son écoute attentive, ainsi que sa très grande rigueur. Christophe, tu as véritablement joué le rôle d'un grand frère pour moi et tu ne m'a jamais laissé tomber même quand tout semblait obscur !! Merci pour être resté certains soirs pour bosser avec moi ... ces fameuses soirées pizza ...

J'ai vraiment apprécié de travailler avec toi dans une ambiance à la fois décontractée (j'adore ton humour) et studieuse ... Très sincèrement, je te décerne la palme d'OR pour tes grandes qualités humaines & scientifiques. Je te dois beaucoup car j'ai énormément appris à tes côtés ...

Merci à Sophie MONGE pour m'avoir accueilli au laboratoire OMEMF et m'avoir initié à la polymérisation radicalaire contrôlée ainsi qu'aux premières synthèses organiques de la thèse. Merci à Ty PHOU pour son travail sur les purifications des produits de synthèse au LCVN et pour avoir proprement isolé les molécules géminis. Je remercie également Antoine GRIMALDI pour son stage de master sur la physique des microtubes. Un grand remerciement à Jacqueline APPELL pour nos discussions concernant les ajustements théoriques des spectres de diffusion. Merci au passage pour les délicieuses pâtes de coing que tu apportais de temps en temps au labo !!! Je souhaite remercier comme il se doit Martin IN pour nos nombreuses discussions sur la physico-chimie en général, pour tes conseils sur le monde de la recherche et pour m'avoir laissé envahir ton labo de chimie ... Je garde un bon souvenir de notre mission Softcomp à Venise... Un très grand merci également à Julian OBERDISSE pour nos discussions concernant la diffusion ... J'ai en mémoire d'excellents souvenirs de Bombannes school et de notre mission au pays de Galle ... Côté musique, je regrette maintenant de ne pas avoir intégré ton ensemble de guitare. Au fait, à quand le prochain baby-sitting ? Merci à Manouk ABKARIAN pour avoir contribué à la bonne humeur dans l'axe ... les soirées plage ... pour l'after de la décevante soirée coupe du monde !

A ce stade des remerciements on en arrive aux proches ... Forcément le GDBM : Kév (mon flatmate préféré) / Cath (ma référence) / Alex (PRLOphile) / Lauréline (la « racine ») / Math (grand maître du snowboard) qui ont été présent quotidiennement ... le midi ... au ski ... au bec de jazz : C'est pas faux non ? Les Djeun's du lab (Nicolas, Myriam, Gaëlle), les anciens (Jean & Angela, Julien, Agnès, Emmanuella), Rozenn (l'accidenté de Frontignan ... réconfortée ... devant un muscat), Seb (merci pour ta patience en planche à voile) et à Jean-mi (l'alchimiste) pour le coaching des dernières minutes et pour être tout simplement un grand fou ! Merci à Adrien (my favorite cousin) et aux « parisiens », Guillaume (mon vieil ami du lycée) et Jagoda (ma p'tite « sœur »), pour être venus à la soutenance.

Enfin, merci à mes parents et ma grande sœur pour leur soutien au moment de l'ultime étape ... et bien sûr un gros clin d'œil à toi, Garance, mon grand amour ...



*« Où finit le télescope, le microscope commence. Lequel des deux a la vue la plus grande? »*

Victor Hugo

*« Quand tu penses, ne sens-tu pas que tu déranges secrètement quelque chose ? »*

Paul  
Valéry





# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>Partie I : Inclusions et cristaux liquides : rôle des surfactants</b>	<b>3</b>
<b>Chapitre 1</b>	<b>5</b>
<b>Inclusion et cristaux liquides, rôle des surfactants</b>	<b>5</b>
1- $\alpha$ ) La phase nématique des cristaux liquides thermotropes	5
1- $\alpha$ -a) Les mésophases	5
1- $\alpha$ -b) Paramètre d'ordre dans la phase nématique	6
1- $\alpha$ -c) Propriétés optiques	7
1- $\alpha$ -d) Propriétés élastiques	9
1- $\alpha$ -e) Défauts topologiques	10
1- $\alpha$ -f) Susceptibilité électrique ou magnétique	10
1- $\beta$ ) Dispersion et cristaux liquides	11
1- $\beta$ -a) Ancrage et cristaux liquides	11
1- $\beta$ -b) Echelle micrométrique : émulsions et inclusions solides	12
1- $\beta$ -c) Echelle nanométrique : inclusions solides et agrégats	16
1- $\gamma$ ) Surfactants et inclusions	17
1- $\gamma$ -a) Généralités sur les surfactants	17
1- $\gamma$ -b) Ancrages et stabilisation	19
1- $\gamma$ -c) Agrégats nanométriques	20
<b>Conclusion de la partie I et plan du mémoire</b>	<b>23</b>
<b>Bibliographie de la partie I</b>	<b>25</b>

<b>Partie II : Systèmes mixtes Thermotropes-Lyotropes</b>	<b>29</b>
<b>Chapitre 2</b>	<b>31</b>
<b>Un exemple de système mixte</b>	<b>31</b>
2- $\alpha$ ) Microémulsion dans un cristal liquide	31
2- $\beta$ ) La phase nématique « transparente »	32
2- $\gamma$ ) Problématiques soulevées	36
2- $\gamma$ -a) Microstructure de la microémulsion inverse utilisant le 5CB	36
2- $\gamma$ -b) Mésophases dans un cristal liquide	40
2- $\gamma$ -c) Interactions à l'approche de la transition de phase du solvant	40
<b>Chapitre 3</b>	<b>43</b>
<b>Préparation des échantillons et techniques expérimentales</b>	<b>43</b>
3- $\alpha$ ) Obtention des échantillons	43
3- $\beta$ ) Diffusion X/Neutron d'un système isotrope :	45
3- $\beta$ -a) La technique de diffusion	45
3- $\beta$ -b) Théorie dans le cadre d'objets à symétrie sphérique	47
3- $\beta$ -c) Résolution instrumentale	49
3- $\gamma$ ) Diffusion dynamique de la lumière	49
3- $\gamma$ -a) Technique	49
3- $\gamma$ -b) Théorie	51
3- $\delta$ ) Microscopie optique polarisante	53
<b>Chapitre 4</b>	<b>55</b>
<b>Les microémulsions inverses dans le 5CB</b>	<b>55</b>
4- $\alpha$ ) Diagramme de phase du système DDAB/eau/5CB	55
4- $\beta$ ) Nature et interactions des agrégats à 60°C	57
4- $\beta$ -a) Echantillons étudiés en diffusion	57
4- $\beta$ -b) Traitements des spectres de diffusion	58
4- $\beta$ -c) Spectres obtenus	60
4- $\beta$ -d) Facteur de forme	61

4-β-e) Facteur de structure _____	65
4-β-f) Microémulsion eau dans 5CB _____	68
4-γ) D'autres mésophases à 60°C dans le 5CB ? _____	69
4-γ-a) Variation de la courbure spontanée _____	69
4-γ-b) Diagramme de phase _____	70
4-γ-c) La phase lamellaire $L_{\alpha,5CB}$ _____	72
4-γ-d) L'extension de la phase $L_2$ _____	75
4-δ) Solvants non mésogènes comparables au 5CB _____	78
4-δ-a) Aspects physico-chimiques _____	78
4-δ-b) Diagrammes de phase _____	80
4-δ-c) Rôle des interactions de Van der Waals _____	81
<b>Chapitre 5 _____</b>	<b>83</b>
<b>Comportements au voisinage de la transition isotrope-nématique _____</b>	<b>83</b>
5-α) Diagramme de phase en température _____	83
5-β) Evolution des courbes de diffusion au voisinage de la transition isotrope-nématique _____	85
5-γ) Interprétation : origine des interactions intermicellaires _____	90
5-γ-a) Interaction de nanoparticules dans un cristal liquide _____	90
5-γ-b) Interactions et fluctuations de l'élasticité en phase nématique _____	91
5-γ-c) Rôle de l'ancrage _____	92
5-γ-d) Couplage paramètre d'ordre/entropie des particules _____	94
<b><i>Conclusion de la partie II _____</i></b>	<b>107</b>
<b><i>Bibliographie de la partie II _____</i></b>	<b>109</b>
<b><i>Partie III : Emulsions de cristal liquide dans l'eau : action de surfactants amphitropes_</i></b>	<b>113</b>
<b>Chapitre 6 _____</b>	<b>115</b>
<b>Formulations de surfactants spécifiques à l'interface eau-5CB _____</b>	<b>115</b>
6-α) Objectifs _____	115
6-β) Choix des surfactants _____	116

6- $\gamma$ ) Synthèse chimique des surfactants _____	118
6- $\gamma$ -a) Caractérisation stéréochimique par RMN du proton _____	118
6- $\gamma$ -b) Synthèse du C12D _____	121
6- $\gamma$ -c) Synthèse du C12S _____	126
6- $\gamma$ -d) Synthèse du C12G _____	127
<b>Chapitre 7</b> _____	<b>131</b>
<b>Comportement et propriétés en émulsion</b> _____	<b>131</b>
7- $\alpha$ ) Propriété générale des émulsions _____	131
7- $\alpha$ -a) Protocole expérimental _____	131
7- $\alpha$ -b) Observations macroscopiques et microscopiques _____	132
7- $\alpha$ -c) Effet de la température _____	134
7- $\beta$ ) Propriétés des émulsions avec C12G _____	135
7- $\beta$ -a) Existence d'une instabilité : formation de microtubes _____	135
7- $\beta$ -b) Origine de l'instabilité _____	138
7- $\beta$ -c) Formation des microtubes _____	143
7- $\gamma$ ) Etude des microtubes individuels _____	143
7- $\gamma$ -a) Outils d'analyse : programme d'extraction de forme _____	143
7- $\gamma$ -b) Texture et défaut _____	145
7- $\gamma$ -c) Longueur de persistance _____	149
7- $\gamma$ -d) Mécanisme de formation _____	152
7- $\gamma$ -e) Stabilité _____	154
<b><i>Conclusion de la partie III</i></b> _____	<b>157</b>
<b><i>Bibliographie de la partie III</i></b> _____	<b>159</b>
<b><i>Conclusion générale</i></b> _____	<b>161</b>

# Introduction Générale

La physique et la physico-chimie de la matière molle ont connu, depuis une trentaine d'années, une véritable révolution dans leur champ de connaissance. Les systèmes étudiés sont devenus de plus en plus complexes et leur étude requiert maintenant des connaissances pluridisciplinaires allant de la chimie de synthèse jusqu'à la physique statistique. Après l'approfondissement des liquides complexes mais homogènes (cristaux liquides, polymères, phases lyotropes ...), la réalisation de systèmes mixtes et de composites mous s'est considérablement accrue ces dernières années. Les exemples les plus répandus sont les polymères renforcés par des nanoparticules, les polymères incorporés dans des phases lyotropes, les polymères cristaux liquides, l'action de nanoparticules dans les phases lyotropes (ferrolyotropes ...) ou encore l'utilisation de phases auto-organisées dans les procédés sol-gel....

La réalisation de tels systèmes est souvent un défi physico-chimique en raison des nombreuses interactions qu'il faut contrôler à petite échelle. Le comportement de ces matériaux est également l'objet de nombreuses études. D'un point de vue fondamental, les réponses complexes de ces matériaux à des sollicitations extérieures ont soulevé des problématiques passionnantes touchant aux propriétés mécaniques et rhéologiques (cas des réseaux transitoires par exemple). D'un point de vue plus appliqué, l'étude des systèmes mixtes a eu également des répercussions industrielles importantes dans l'élaboration de nouveaux matériaux et de nouveaux procédés comme par exemple, la formulation des peintures, cosmétiques, détergents, produits agro-alimentaire ou encore pharmacologiques. Il faut enfin noter que la recherche associée à ces systèmes composites a bénéficié du développement des méthodes de diffusion de rayonnement et d'imagerie.

Les travaux exposés dans ce mémoire s'inscrivent dans cette thématique ; ils concernent la recherche de nouveaux systèmes basés à la fois sur des tensio-actifs et des cristaux liquides thermotropes. De nombreuses études ont permis d'élucider le comportement des molécules amphiphiles dans des solvants isotropes comme par exemple l'eau ou des huiles organiques (phénomènes d'agrégation, phénomènes d'écrantage, interactions, rôle dans les émulsions ...). En travaillant avec un fluide à caractère anisotrope, des différences de comportement sont

attendues. En particulier, les problèmes d'auto-organisation des surfactants et les modifications aux interfaces eau-cristal liquide ont été très peu explorés. Ces thèmes ont été abordés à travers deux sujets distincts. Le premier porte sur l'auto-organisation de surfactants et le comportement des agrégats dans un solvant mésogène. Le second traite de l'influence de surfactants amphitropes dans les émulsions de cristaux liquides.

Le mémoire est organisé en trois parties distinctes. Chacune des parties comprendra une conclusion suivie des références bibliographiques. La première partie est une partie introductive rappelant les propriétés des cristaux liquides thermotropes et leur comportement connus dans les dispersions. Après une synthèse bibliographique, nous dégagerons deux échelles distinctes d'étude pour l'examen des interactions tensioactif-cristal liquide : l'échelle nanométrique, qui sera l'échelle d'étude de systèmes mixtes thermotrope-lyotrope (deuxième partie), et l'échelle micrométrique qui sera celles de l'étude de phénomènes originaux dans les systèmes mixtes colloïdaux (troisième partie).

La deuxième partie concerne l'étude de systèmes mixtes thermotropes-lyotropes. Le chapitre 2 expose les problématiques nées de l'étude récente d'une microémulsion (eau/surfactant) dans un cristal liquide standard, le 5CB. A travers différentes techniques expérimentales (exposées en chapitre 3), l'étude structurale (chapitre 4) de systèmes apparentés (eau/surfactant/cosurfactant) nous a permis de déterminer la forme et les interactions des agrégats dans le cristal liquide en phase isotrope. Les résultats obtenus nous ont permis de comprendre les diagrammes de phase observés à haute température et les difficultés rencontrées pour créer des phases mixtes autres que les microémulsions. Le chapitre 5 s'attache à l'étude des comportements des microémulsions au voisinage de la transition isotrope-nématique du cristal liquide et à la mesure des nouvelles interactions qui apparaissent alors. Différentes prédictions théoriques seront confrontées à nos résultats expérimentaux. Une discussion permettra d'en extraire les éléments pertinents.

La troisième partie concerne l'étude de systèmes mixtes colloïdaux formés par une émulsion de cristal liquide en phase nématique dans l'eau. Ces nouveaux systèmes se basent sur des surfactants spécifiquement adaptés à l'interface eau/5CB. Le chapitre 6 expose la formulation de tels surfactants et détaille leur synthèse chimique menée au cours de la thèse. Enfin, le chapitre 7 est consacré à l'étude physique et physico-chimique d'un système qui a donné lieu à des morphologies de gouttes cylindriques inédites.

## **Partie I**

# **Inclusions et cristaux liquides : rôle des surfactants**



Nous présentons dans cette première partie quelques notions élémentaires sur les cristaux liquides thermotropes. Nous nous focaliserons tout d'abord sur les propriétés de la phase nématique (optiques, élastiques, topologiques...). Nous rapporterons ensuite, les effets observés lorsque des inclusions solides ou liquides sont introduites dans une matrice cristal liquide nématique. Nous dégagerons deux différentes échelles d'inclusion, micrométrique et nanométrique, sur lesquelles les effets sont sensiblement différents. Nous verrons enfin, en quoi le rôle des surfactants à l'interface de ces objets est sensiblement différent selon la taille des inclusions. Ainsi, deux domaines d'échelles distinctes (nanométrique et micrométrique) seront successivement abordés dans les parties II et III, dans lesquelles nous discuterons de couplages originaux entre des surfactants et un cristal liquide à l'échelle de la microémulsion, puis de l'émulsion.

# Chapitre 1

## *Inclusion et cristaux liquides, rôle des surfactants*

### 1- $\alpha$ ) La phase nématique des cristaux liquides thermotropes

#### 1- $\alpha$ -a) Les mésophases

De nombreux corps purs organiques présentent une ou plusieurs phases intermédiaires entre l'état solide cristallin et l'état liquide isotrope [1]. Ces phases thermodynamiquement stables sont appelées mésophases et les corps sont des cristaux liquides thermotropes. Les transitions de phase sont observées par variation de la température, d'où l'appellation « thermotrope » [2]. Historiquement, les premières phases mésomorphes observées présentaient des propriétés surprenantes comme l'anisotropie d'un cristal et la fluidité d'un liquide, d'où la terminologie « cristal liquide ».

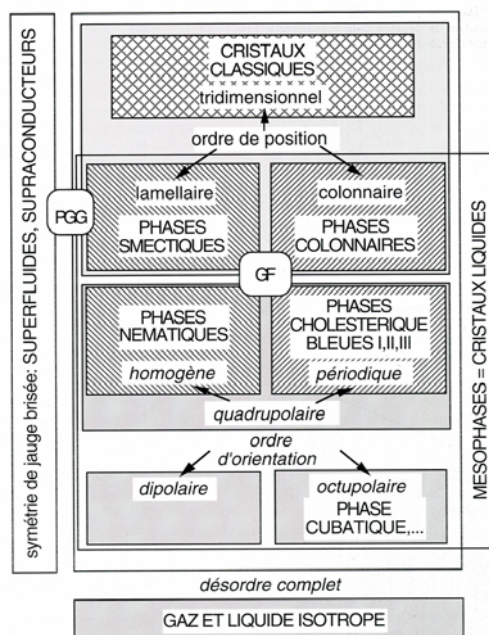


Figure 1 : Classification des mésophases, d'après la référence [2].

De nombreuses mésophases distinctes ont été mises en évidence (cf. figure 1). La représentation actuelle de la succession de ces mésophases fait appel à la notion de brisure des symétries. Les mésophases se différencient en effet par leur symétrie ou, plus exactement, par la perte de symétries par rapport à l'état isotrope qui les possède toutes. On dénombre quatre

classes principales : les nématiques, les cholestériques, les colonnaires et les smectiques. Dans la phase nématique, les centres de gravité des molécules sont répartis de manière aléatoire, tout comme en isotrope, mais il existe un ordre orientationnel des molécules. Les phases cholestériques ont en plus une distorsion hélicoïdale pouvant être due à la présence d'un carbone asymétrique au sein de la molécule. Les phases colonnaires sont souvent formées par des molécules, en forme de disque ou de cône, organisées en colonnes unidimensionnelles parallèles formant un réseau bidimensionnel pouvant être hexagonal, rectangle ou oblique. Les phases smectiques se caractérisent par la présence de couches liquides parallèles (ordre orientationnel et partiellement de position). On retiendra que l'une des situations les plus simples est la transition du premier ordre nématique–isotrope, où les molécules présentent en phase nématique, un ordre orientationnel mais non translationnel, donc plus faible que l'ordre présent dans un cristal moléculaire. La transition nématique–isotrope est généralement la première brisure de symétrie rencontrée.

### 1- $\alpha$ -b) Paramètre d'ordre dans la phase nématique

Dans la phase nématique, les molécules de cristal liquide ont tendance à s'orienter selon une direction commune : la transition nématique - isotrope peut ainsi être schématisée par la figure 2.

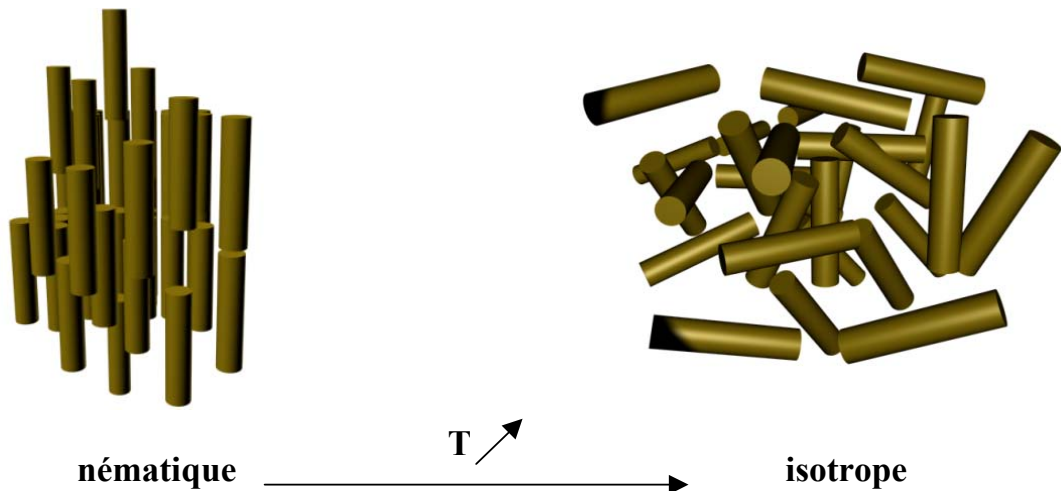


Figure 2 : Schématisation de la transition nématique/isotrope d'un cristal liquide thermotrope uniaxe. Les molécules, représentées par des bâtonnets, sont toutes alignées dans la phase nématique selon une direction correspondante à leur grand axe.

Au-delà de cette simple schématisation, il faut mentionner que les molécules de cristal liquide s'orientent, selon une distribution angulaire locale, autour de la direction commune définie

comme orientation moyenne. Dans le cas d'un nématique uniaxe, cette direction commune est appelée directeur et peut être représentée par un vecteur unitaire  $\vec{n}$  (équivalent à  $-\vec{n}$ ). Bien que les interactions moléculaires soient souvent de courte portée, l'ordre nématique est ainsi défini localement sur une longueur de corrélation  $\xi \sim 10\text{nm}$ , définissant une région de l'ordre de  $10^3$  molécules. Il existe une infinité de distributions angulaires pouvant correspondre à un même directeur. Qualitativement, la différence entre deux distributions traduit le degré d'alignement des molécules par rapport à  $\vec{n}$ . Quantitativement, ce degré d'alignement se mesure à l'aide d'un paramètre d'ordre scalaire  $S$  défini par la relation [3] :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1)$$

où  $\theta$  est l'angle entre l'axe d'une molécule et  $\vec{n}$ , et  $\langle \rangle$  représente une moyenne d'ensemble. L'amplitude du paramètre d'ordre  $S$  vaut 1 lorsque l'ordre est parfait ( $\theta=0$ ), et elle vaut 0 en phase isotrope ( $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$ ). La valeur de  $S$  varie typiquement entre 0.3 et 0.6 pour une phase nématique. Cette description est valable uniquement pour un cristal liquide nématique uniaxe. Dans un cadre plus général incluant une éventuelle biaxiabilité, on utilise un paramètre d'ordre tensoriel  $[Q_{ij}]$ , qui est toujours diagonalisable dans un système de coordonnées locales. Dans le cas du nématique uniaxe on a :

$$[Q_{ij}] = S \left( n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) \quad (2)$$

qui est bien invariant par la transformation  $\vec{n} \rightarrow -\vec{n}$ . De ces aspects liés à la symétrie découlent quelques propriétés optiques et mécaniques que nous allons expliciter.

### 1- $\alpha$ -c) Propriétés optiques

En observation simple macroscopique, un cristal liquide en phase nématique diffuse beaucoup plus la lumière qu'en phase isotrope (de l'ordre d'un million de fois) [2], en raison des fluctuations thermiques du directeur. L'anisotropie de la phase nématique conduit en effet à une anisotropie locale des propriétés optiques.

La phase nématique est un milieu biréfringent uniaxe, dont l'axe optique est parallèle au directeur  $\vec{n}$ . Cette propriété permet d'observer la phase nématique en microscopie optique polarisante. Cette technique est utilisée dans l'étude des milieux biréfringents. Si on regarde sous microscope un milieu isotrope avec polariseur et analyseur en position croisés (à  $90^\circ$  l'un

de l'autre), la lumière transmise reste polarisée perpendiculairement à l'analyseur à la sortie de l'échantillon isotrope : il y a donc extinction. Dans le cas de milieux biréfringents uniaxes, l'extinction survient uniquement dans certaines géométries, par exemple lorsque l'axe optique est parallèle à l'un des polariseurs.

Pour une couche nématique mince, on repère ainsi facilement l'orientation du directeur en tournant l'échantillon entre polariseurs croisés. La lumière transmise sera plus ou moins intense selon l'orientation du directeur. Elle est nulle quand le directeur est parallèle à la direction du polariseur ou de l'analyseur, et maximale quand le directeur se trouve à un angle de  $45^\circ$  (cf. figure 3) du polariseur.

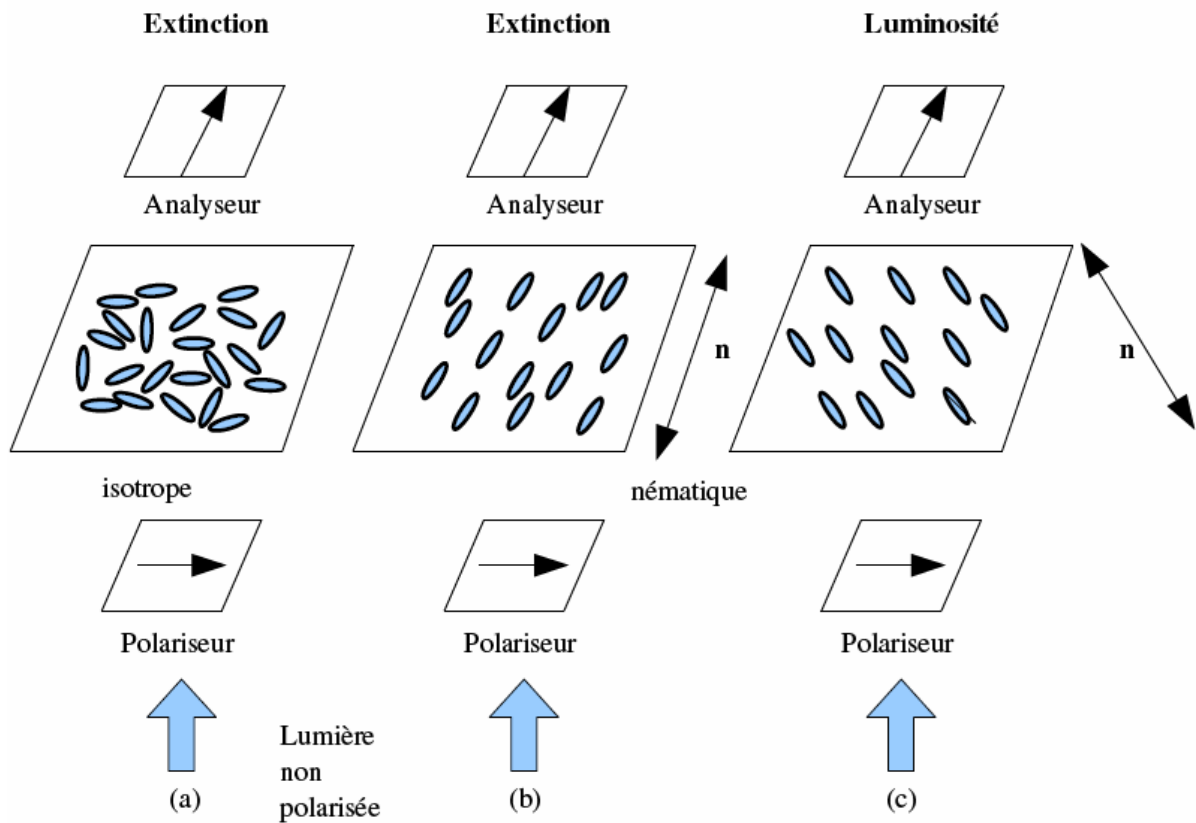


Figure 3 : Intensité lumineuse transmise entre polariseurs croisés dans le cas (a) d'un liquide isotrope, (b) d'un nématique parallèle à l'analyseur et (c) à  $45^\circ$  des polariseurs.

Une phase nématique sous microscope polarisant présente ainsi des textures caractéristiques (cf. figure 4) reflétant l'orientation du champ du directeur et la présence de défauts. La microscopie est ainsi un outil de choix pour l'étude de ces textures.

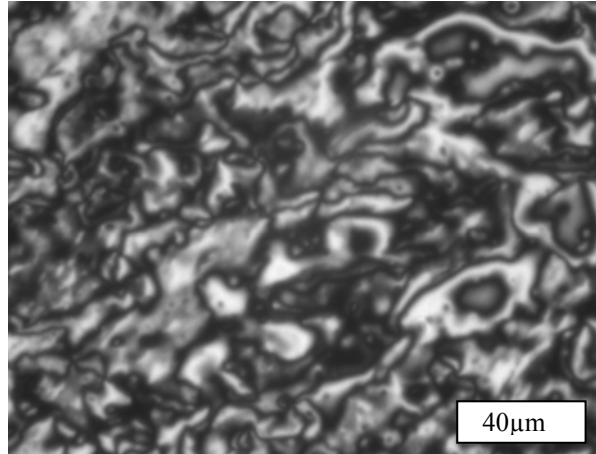


Figure 4 : Exemples de textures nématique observées entre lames et lamelles de verre nu entre polariseurs croisés. L'intensité des zones reflète l'orientation locale du directeur.

### 1- $\alpha$ -d) Propriétés élastiques

La phase nématique uniaxe est un milieu élastique pour le champ du directeur  $\vec{n}$ . Au repos, le directeur est uniforme. Dans les cas "réels", cette texture idéale ne peut pas toujours satisfaire les contraintes imposées (limites aux surfaces, champ extérieur ce qui se traduit par une distorsion spatiale du champ de directeur  $\vec{n}(r)$ ). Dans le cas où ces déformations restent faibles à l'échelle moléculaire, la densité d'énergie libre élastique de Frank  $F_d$  s'écrit [3] :

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\text{div} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \text{rot} \vec{n})^2 \quad (3)$$

où les constantes élastiques  $K_i$  sont associées aux trois déformations élémentaires du directeur (figure 5). En pratique, ces constantes sont voisines de  $10^{-11} \sim 10^{-12}$  N pour les cristaux liquides de petite taille moléculaire.

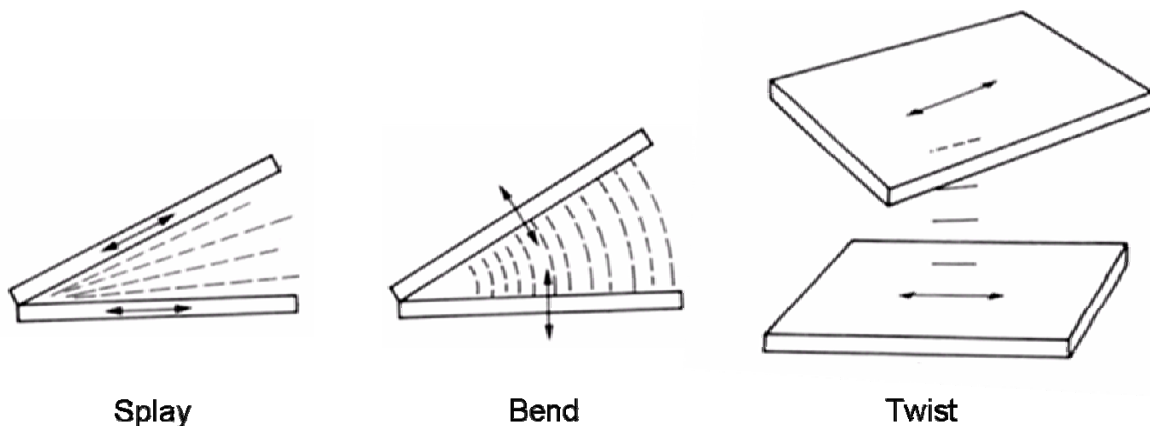


Figure 5 : Schématisation des trois types de déformations des molécules de cristal liquide en phase nématique.  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $K_3$  sont associés respectivement aux déformations splay (éventail), twist (torsion), bend (flexion). Les bâtonnets décrivent le champ du directeur. D'après [3] fig.3-1 p.99.

**1-α-e) Défauts topologiques**

Dans un nématique uniaxe uniforme, le champ du directeur est défini en tout point de l'espace. En présence de distorsions, le directeur varie continûment dans l'espace, excepté aux éventuels endroits où se trouvent des singularités (points ou lignes). Dans le cas des cristaux liquides nématiques, les défauts de lignes sont appelés disinclinaisons [4] et les défauts ponctuels sont appelés hérissons (« hedgehogs » en anglais) [5]. Il existe une convention qui permet de classifier les disinclinaisons par leur rang  $k$ . Considérons sur la figure 6, un champ du directeur en 2D selon différentes situations de disinclinaisons. On entoure un défaut ponctuel (la trace d'une disinclinaison) par un circuit fermé orienté dans le sens trigonométrique. On effectue un tour complet sur le circuit et on mesure l'angle  $\omega$ , positif ou négatif, dont le directeur a tourné. Le rang  $k$  est alors obtenu par la relation :  $k = \omega / 2\pi$ . Pour les cristaux liquides nématiques,  $k$  peut-être un entier ou un demi-entier.

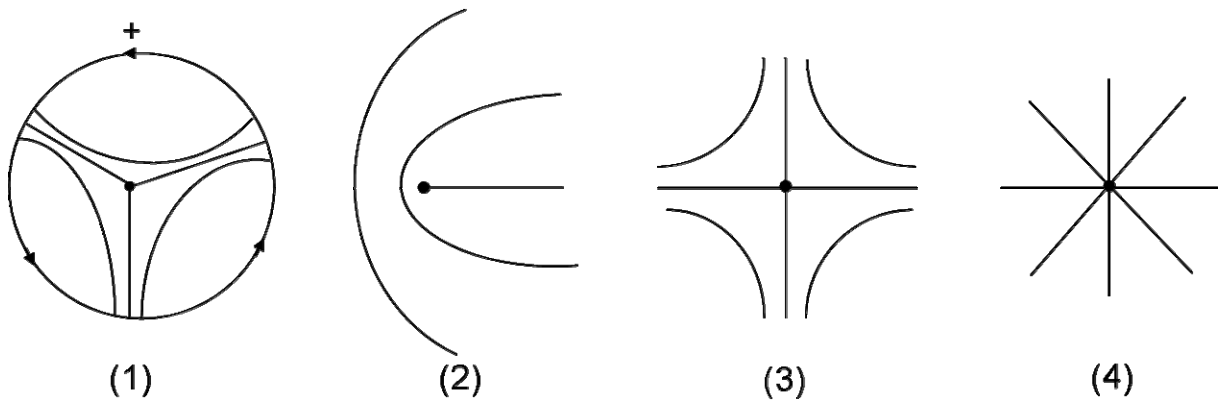


Figure 6 : Schématisation du directeur d'un cristal liquide nématique avec des disinclinaisons de différents rangs topologiques. (a)  $k = -1/2$  ; (b)  $k = 1/2$  ; (c)  $k = -1$  ; (d)  $k = 1$

**1-α-f) Susceptibilité électrique ou magnétique**

Les cristaux liquides, en raison de leur anisotropie, présentent des réponses anisotropes aux champs externes. Les phénomènes engendrés sont à l'origine de nombreuses applications technologiques comme par exemple les afficheurs. En effet, un champ électrique peut induire la polarisation des molécules par la susceptibilité diélectrique du milieu. La polarisation  $\vec{P}$  induite par un champ  $\vec{E}$  et le déplacement électrique  $\vec{D}$  dépendent tous deux de l'orientation du directeur  $\vec{n}$ . Une partie de cette polarisation,  $\vec{P}_{\text{isotrope}}$ , est isotrope et parallèle au champ  $\vec{E}$ .

L'autre partie de la polarisation,  $\vec{P}_{\text{anisotrope}}$ , est responsable d'un effet élastique sur le directeur qui se traduit par l'apparition d'un couple :

$$\vec{\Gamma}^{Elec} = \vec{P}^{anisotrope} \times \vec{E} \text{ avec } \vec{P}^{anisotrope} = \epsilon_0 \epsilon_a \vec{n} (\vec{n} \cdot \vec{E}) \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_a$  sont respectivement les constantes diélectriques du vide, et la différence entre les constantes diélectriques parallèle et perpendiculaire à  $\vec{n}$  mesurées dans le cristal liquide. L'orientation des molécules est largement influencée par l'application d'un champ électrique ou magnétique. Il s'exerce alors un couplage entre le champ électrique imposé et la polarisation du milieu cristal liquide, menant à une orientation spécifique de celle-ci et *in fine* du directeur.

## 1-β) Dispersion et cristaux liquides

La physique des nématiques est aujourd'hui bien comprise et a donné naissance à de nombreuses réalisations technologiques (LCDs...). Le comportement des cristaux liquides, dans des systèmes à plusieurs composants, fait toujours l'objet de nombreuses études. Historiquement, une série de travaux a porté sur l'organisation d'émulsions de cristaux liquides ; certaines applications comme les PDLC (Polymer Dispersed Liquid Crystal) en sont dérivées. Plus récemment, de nombreux travaux se sont focalisés sur les inclusions dans les cristaux liquides. A l'échelle micrométrique, la physique de ces systèmes est en grande partie contrôlée par l'ancrage du cristal liquide sur les surfaces. A l'échelle nanométrique, la notion d'ancrage est moins pertinente, mais d'autres facteurs comme les fluctuations thermiques ne peuvent plus être négligés. Avant de préciser ces points, introduisons la notion d'ancrage qui nous sera utile dans cette section.

### 1-β-a) Ancrage et cristaux liquides

Une surface solide ou liquide peut perturber le champ du directeur d'un cristal liquide nématique en imposant au directeur une, voire plusieurs, direction privilégiée. Ces directions correspondent à une orientation préférentielle du directeur sur la surface : c'est le phénomène d'ancrage d'un cristal liquide sur une surface. L'ancrage est *planaire* lorsque le directeur des molécules de cristal liquide est parallèle à la surface ; de plus il est dit *dégénéré* lorsque la direction dans le plan n'est pas fixée. L'ancrage est *homéotrope* lorsque le directeur est perpendiculaire à la surface. Dans les cas intermédiaires, l'ancrage est *oblique*. En pratique les



ancrages sont contrôlés sur les solides par divers traitements de surfaces (polymères brossés, surfactants, oxydes déposés ...), ou simplement par ajout de molécules additionnelles aux interfaces liquides.

Les déviations du directeur par rapport à l'orientation préférentielle ont un coût énergétique. L'énergie de surface associée s'écrit, pour un ancrage homéotrope ou planaire dégénéré [6] :

$$F_s = \frac{W}{2} \int \sin^2 \Omega dS$$

où  $\Omega$  est l'angle formé entre la normale à la surface et le directeur, et  $W$  est une constante traduisant la force de l'ancrage, c'est-à-dire le coût en énergie de surface pour éloigner le directeur de sa direction privilégiée en volume. Le signe négatif ou positif de  $W$  donne la nature de l'ancrage, respectivement planaire ou homéotrope.

### 1-β-b) Echelle micrométrique : émulsions et inclusions solides

#### - Emulsions directes

Des gouttes micrométriques de cristal liquide nématique, en suspension dans un liquide isotrope (émulsion directe), montrent des textures d'équilibre résultant de la compétition entre l'élasticité et l'ancrage à l'interface. Du fait du confinement dans des gouttes sphériques ou quasi-sphériques, les textures présentent des défauts (cf. figure 7) en volume (ombilics ou « hedgehogs »), ou en surface (boojums ...) [5] selon la nature de l'ancrage.

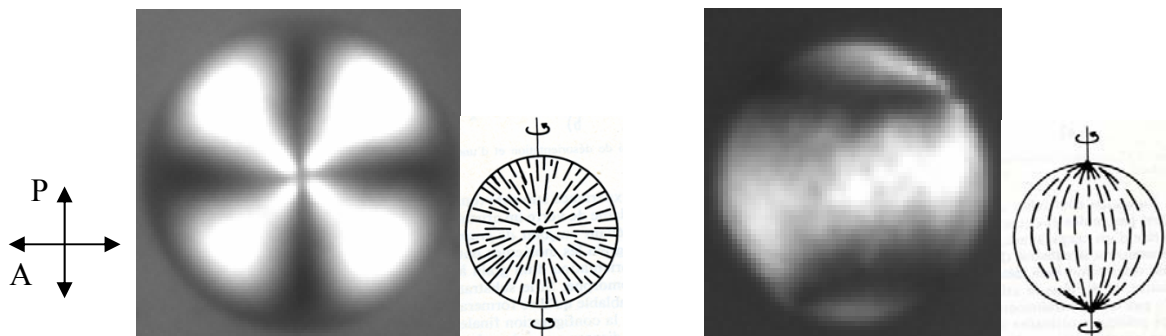


Figure 7 : Exemples de gouttes de cristal liquide dans deux situations d'ancrage différentes (microscopie optique et polariseurs croisés) et schématisation (d'après [7]) du champ de directeur. Gauche : l'ancrage est homéotrope et le défaut apparaissant en volume est appelé hedgehog. Droite : L'ancrage est planaire et les défauts en surface sont appelés boojums.

Considérons le cas de l'organisation radiale correspondant à un ancrage homéotrope sur une goutte de taille  $R$ . Deux textures limites sont représentées dans la figure 8. Sans distorsion du directeur, un coût d'ancrage de l'ordre de  $WR^2$  est présent, alors qu'un ancrage respecté

partout se traduit par une énergie élastique de l'ordre de  $KR$ . Pour des tailles de gouttes  $R_c=K/W$ , ces énergies sont comparables et donc en compétition. Comme les valeurs typiques des constantes élastiques des nématiques et de l'énergie d'ancrage sont respectivement de  $K \approx 10^{-11}$  J/m et de  $W \approx 10^{-5}$  J/m<sup>2</sup>, le nématique se distord donc au-dessus d'une taille critique  $R_c=K/W \approx 1$   $\mu$ m. Pour de petites gouttes, et donc de petites surfaces, l'énergie d'ancrage coûte moins cher que l'énergie élastique, et le champ de directeur est peu distordu. Pour des grosses gouttes, la situation est inverse et le champ directeur se déforme fortement.

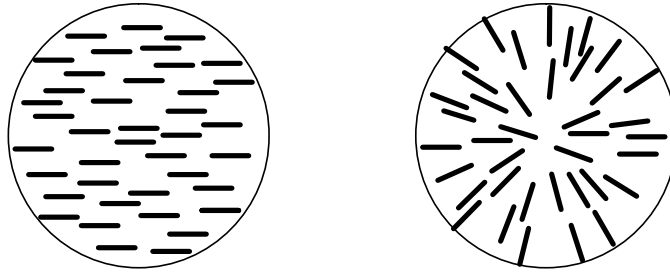


Figure 8 : schématisation du champ du directeur dans deux situations différentes. (gauche) Le champ est uniforme, (droite) le champ est distordu.

Notons enfin que la plupart des travaux expérimentaux sur les défauts et les textures des nématiques ont porté sur des gouttes à géométrie sphériques ou sphéroïdales [8], avec éventuellement l'adjonction de champs externes électrique (cf. 1- $\alpha$ -f) ou magnétique [9].

### -Emulsions inverses et inclusions solides

Cette compétition énergétique se retrouve également dans les travaux portant sur les émulsions inverses ou les dispersions de colloïdes solides dans un cristal liquide nématique. Des phénomènes supplémentaires sont par ailleurs observés : les colloïdes s'organisent dans la matrice nématique [10]. Pour un ancrage homéotrope, par exemple, lorsque qu'une particule sphérique de taille  $R$  supérieur à  $R_c=K/W \approx 1$   $\mu$ m est insérée dans une matrice nématique alignée, un défaut se crée (cf. figure 9).

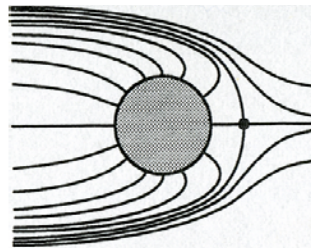


Figure 9 : Déformation du champ du directeur autour d'une goutte sphérique dont l'ancrage définit un défaut hedgehog virtuel. Le défaut réel créé dans la matrice nématique est un défaut hedgehog hyperbolique.

Pour une assemblée de plusieurs particules présentes dans la matrice nématique (cf. figure 10), un défaut associé à chacune des particules est créé. Pour minimiser les distorsions élastiques du champ du directeur, les particules et leurs défauts associés forment alors des chaînes [11], [12].

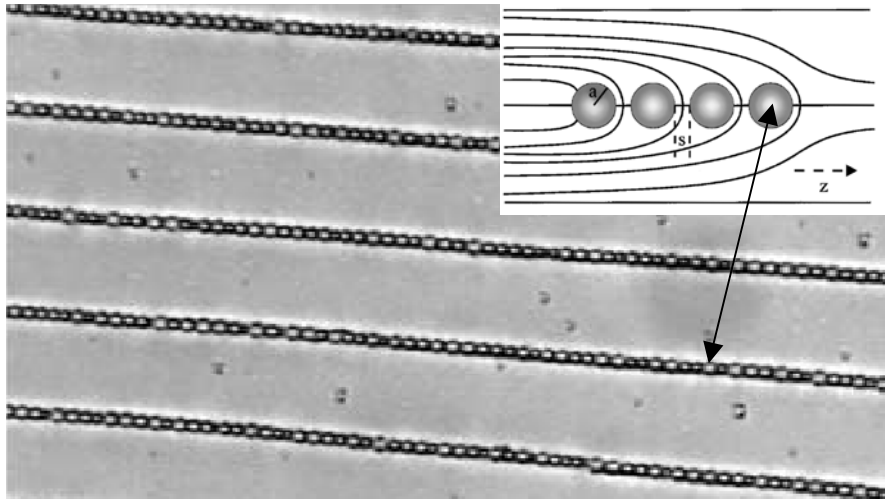


Figure 10 : Chaîne de particules colloïdales (gouttelettes de silicone) dans un cristal liquide nématique aligné (cf. [11]). Les chaînes sont constituées d'une succession de gouttes et de défauts topologiques.

Ici également, il existe une taille critique liée à la compétition ancrage-élasticité. Les particules de taille supérieure à  $R_c = K/W \approx 1 \mu\text{m}$  dans un nématique, ont ainsi un ancrage quasiment respecté mais interagissent fortement via le champ du directeur du cristal liquide distordu entre les inclusions (cf. figure 11). En revanche, pour de plus petites tailles (cf. figure 12), l'absence de distorsion importante ne fait pas apparaître d'interactions à longue portée.

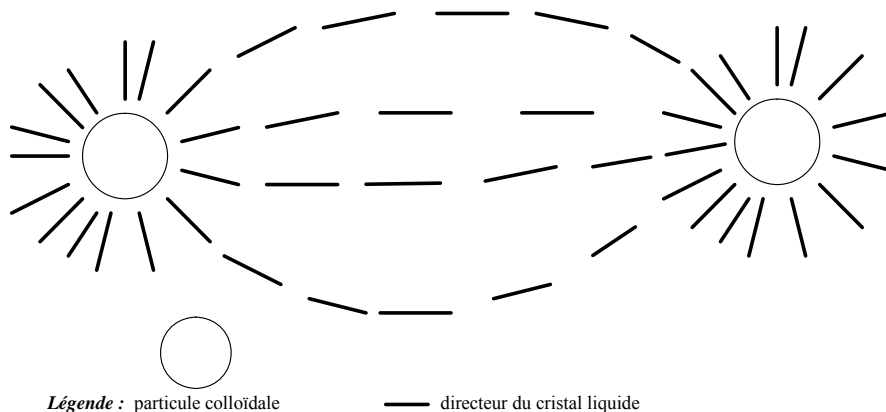


Figure 11 : Fort ancrage : l'orientation du directeur est parfaitement définie sur les interfaces colloïdes/ cristal liquide. Une distorsion importante du cristal liquide apparaît alors.

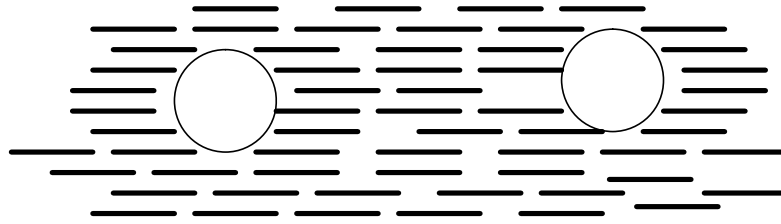


Figure 12 : faible ancrage : l'orientation préférentielle du cristal liquide aux interfaces n'est pas respectée partout.

Cette analyse rapide montre que l'effet de l'ancrage peut être fort ou faible, selon la taille des particules considérées. Retenons qu'un ancrage fort est nécessaire pour observer l'organisation des colloïdes, et il est bien respecté si l'énergie de surface coûte plus cher que l'énergie élastique associée à la distorsion du cristal liquide.

Quelques remarques :

- Notons qu'en pratique, dans le cas d'un ancrage homéotrope, le défaut ponctuel hyperbolique n'apparaît pas directement en augmentant la taille, mais une structure intermédiaire (anneau de Saturne) est observée (cf. figure 13) [13].
- Dans le cas de colloïdes liquides, on peut également envisager une déformation de l'interface. Il faut alors tenir compte également de l'énergie de la tension de surface du colloïde qui s'écrit  $F_\sigma = \int \sigma dS$  [14].

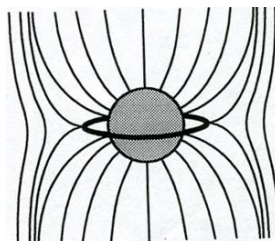


Figure 13 : Déformation du champ du directeur autour d'une goutte sphérique dont l'ancrage définit un défaut hedgehog virtuel. Le défaut réel créé dans la matrice nématique est un défaut en anneau de saturne.

Depuis une dizaine d'années, de nombreux travaux ont été menés sur ces émulsions inverses, et sur l'inclusions de colloïdes micrométriques tels que des particules de silices [15], des particules de fer [16] dans une matrice nématique. Les interactions défauts/particules et

l'organisation résultante, ont été mesurées par manipulations optiques [15], magnétiques [16] etc... Il est également possible de modifier l'organisation colloïdale en piégeant les particules avec des pinces optiques comme le montrent les travaux de I. Musevic [15].

### **1-β-c) Echelle nanométrique : inclusions solides et agrégats**

Nous venons de voir quelques phénomènes liés aux inclusions micrométriques dans du cristal liquide en phase nématique. Qu'en est-il lorsque les inclusions sont de taille nanométrique ?

Tout d'abord, soulignons que lorsque la taille des inclusions devient inférieure au micromètre, la question de la stabilité thermodynamique des mélanges se pose naturellement. Contrairement aux situations décrites précédemment, l'étude du diagramme de phase du mélange binaire cristal liquide/nanoparticules devient alors une condition préalable à toute autre étude.

Historiquement, la première obtention d'un mélange homogène de nanoparticules dans un cristal liquide remonte à une vingtaine d'année [17]. Il s'agissait alors de modifier les propriétés magnétiques du cristal liquide (MBBA), en le dopant par une faible fraction de particules ferromagnétiques (100nm de longueur pour un diamètre de 10nm). Des travaux récents [18] sur des particules ferroélectriques (thiohypodiphosphate) encore plus petites, ont confirmé ces modifications sur le cristal liquide pour une fraction très faible du dopant (0.3%). Au-delà de ces faibles concentrations, l'introduction de particules se fait beaucoup plus difficilement dans la phase nématique du cristal liquide. Même les plus petites particules (nanoparticules de maghémite de rayon de 3 nm) [19], n'ont pu être dispersées au-delà de quelques pourcents dans la phase nématique. De même, si des particules sphériques de polyméthylméthacrylate (PMMA) de 250nm de rayon peuvent être dispersées en phase isotrope du cristal liquide 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB) à des fractions volumiques importantes (20%) [20], la transition du cristal liquide vers la phase nématique conduit à une démixtion donnant naissance à un gel (composite) formé par l'agrégation des particules au sein du cristal liquide [21]. Dans les exemples précédents, la séparation de phase observée traduit la perturbation de la phase nématique par les inclusions. Notons que cette perturbation n'est pas directement due à la compétition énergétique ancrage/élasticité décrite précédemment. Mais d'un certain point de vue, elle peut résulter d'interactions effectives entre les particules, causées par la matrice cristal liquide.

L'existence de ce type d'interaction a été en effet abordée dans plusieurs travaux théoriques portant sur l'interaction entre deux nano-particules dans un cristal liquide. Même pour des

tailles inférieures à la longueur de corrélation du nématique (donc sans influence directe sur le directeur), la présence de particules peut modifier suffisamment l'ordre nématique pour être à l'origine de forces attractives, via les fluctuations locales (quasi-ponctuelles) des constantes élastiques [22]. Une approche différente, basée sur la propagation spatiale du paramètre d'ordre tensoriel à partir de la surface des particules, a également été abordée (voir par exemple [23]).

En ce qui concerne la mesure expérimentale de ces interactions, seules les observations indirectes (diagrammes de phases) sont fréquemment discutées. Il n'existe donc pas de mesures directes du couplage particules/ordre nématique. Notons cependant que le couplage ordre nématique/interfaces macroscopiques a été mis en évidence directement en étudiant la condensation capillaire d'un nématique par AFM [24].

## 1- $\gamma$ ) Surfactants et inclusions

L'utilisation de surfactants greffés sur les inclusions est très courante dans le cas des colloïdes et dans le cas des nanoparticules solides. Avant de voir l'effet des surfactants greffés sur les particules aux deux échelles précédentes, rappelons quelques notions sur les surfactants qui forment, eux aussi, des phases cristal liquide appelées lyotropes. Ces phases sont utiles pour former des nanoparticules (agrégats) liquides.

### 1- $\gamma$ -a) Généralités sur les surfactants

Les dispersions d'huile dans l'eau, ou d'eau dans l'huile, ne sont pas thermodynamiquement stables et donnent lieu à des séparations de phase. En revanche, il est possible de les stabiliser sous forme de gouttes micrométriques en rajoutant au mélange des molécules amphiphiles. Ces molécules, appelées par anglicisme surfactants, possèdent deux parties (cf. figure 13) d'affinités très différentes : une partie hydrophile (tête polaire) et une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée). Elles se localisent à l'interface phase dispersée/phase dispersante, et diminuent ainsi fortement les tensions interfaciales [25].

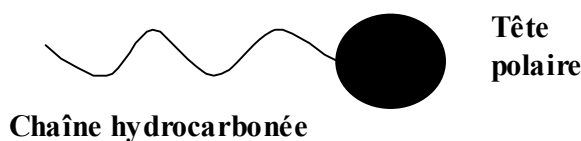


Figure 13 : Schématisation d'une molécule amphiphile

Dans certains cas, les surfactants permettent d'obtenir des mélanges macroscopiquement transparents et homogènes appelés microémulsions (gouttes nanométriques). A partir d'une quantité suffisante de surfactant, et en présence d'eau et/ou d'huile, les molécules vont s'organiser spontanément, de façon non covalente, en créant des interfaces diminuant le contact énergétiquement très défavorable entre les parties apolaires et l'eau. Les interfaces ainsi créées délimitent des agrégats pouvant avoir des morphologies variées, comme le montrent quelques exemples de la figure 14.

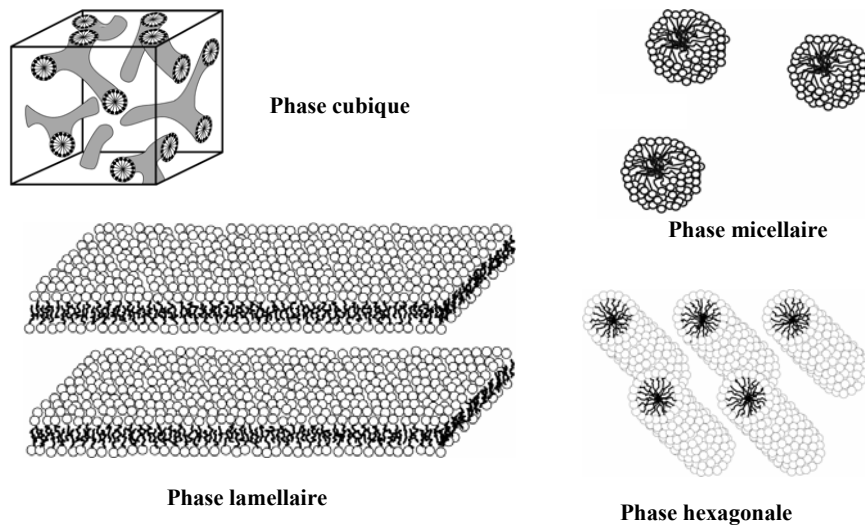


Figure 14 : Morphologie de diverses phases lyotropes

Les morphologies d'agrégats (cf. figure 14) sont, soit de forme finie (cas des phases micellaires), soit d'extension infinie (phase cubique, phase lamellaire...). La tendance à former des agrégats est indépendante de la nature du surfactant : ionique, non ionique ou amphotère. En effet, les molécules de surfactant se localisent toujours à l'interface de deux régions de polarités différentes de manière à en abaisser la tension superficielle, et ainsi s'auto-organisent en formant des agrégats [26]. Les surfactants peuvent être défini par le paramètre d'empilement  $P$  qui permet de prédire qualitativement la géométrie adoptée par l'agrégat [25] :

$$p = \frac{v}{al}$$

où  $v$  est le volume des chaînes carbonés de longueur  $l$  d'un surfactant ayant une aire par tête polaire  $a$ .  $1/3 < p$  correspond à des micelles directes,  $1/3 < p < 1/2$  à des cylindres,  $1/2 < p < 1$  à des vésicules,  $p=1$  à des lamelles et  $p > 1$  à des micelles inverses. La valeur de  $p$  dépend bien sûr des conditions expérimentales dans lesquels se trouvent les surfactants.

L'ajout de molécules supplémentaires, appelées cosurfactants, permet souvent d'étendre le domaine de stabilité des agrégats ou de modifier leur morphologie. Ces molécules ne forment pas forcément à elles seules des agrégats en solution ; c'est le cas, par exemple, des alcools à courte chaîne.

De manière générale, les agrégats apparaissent lorsque la concentration en surfactant devient supérieure à la concentration micellaire critique (cmc). Des transitions de phases sont alors susceptibles d'apparaître avec la variation des concentrations. Deux grands types d'instabilités de phases sont couramment observées [27] dans les microémulsions. L'une correspond à une rupture d'émulsification conduisant à l'apparition de la phase interne en excès, et l'autre correspond à une transition de type liquide-gaz due aux interactions attractives entre agrégats conduisant à la formation de deux microémulsions, une concentrée en coexistence avec une diluée. On peut modifier les limites de ces transitions [28] en modifiant les paramètres physico-chimiques telles que la nature de l'huile, l'ajout d'un sel dans l'eau, la température, l'ajout d'un cotensioactif, etc...

Le comportement de ces molécules amphiphiles (phénomène d'agrégation, phénomène d'écrantage, interactions...) dans des solvants isotropes classiques (eau, huiles organiques) a fait l'objet de nombreuses études depuis une trentaine d'années [29], [30]. Leurs structures peuvent être déduites de l'analyse de spectres de diffusion de rayonnement (lumière, X, neutrons) couplée éventuellement à d'autres techniques (conductimétrie, RMN, rhéologie ...), et les tailles des agrégats s'étendent sur toute l'échelle nanométrique. A cette échelle, la physique des phases lyotropes est contrôlée par les fluctuations thermiques, la forme des agrégats et leurs interactions.

### **1-γ-b) Ancrages et stabilisation**

La nature de l'ancrage des cristaux liquides thermotropes à une interface peut être contrôlée en utilisant des surfactants. Par exemple, le dépôt de monocouches de surfactant thiol hydrocarboné ou thiol semifluoré [31] induit un ancrage planaire du cristal liquide 5CB. Un ancrage homéotrope est classiquement réalisé, par exemple, en utilisant des surfactants ammonium hydrocarboné comme le bromure de triméthylcétylammonium [32], qui permet l'orientation locale des molécules de cristal liquide orthogonalement à la surface. La nature du surfactant employé a ainsi un effet direct sur le couplage surfactant/cristal liquide, se traduisant par la nature de l'ancrage. En ce qui concerne les émulsions de cristal liquide nématique dans un fluide isotrope, étudiées pour la première fois par R.B.Meyer [33], la



nature de l'ancrage, contrôlée essentiellement par des surfactants, est le paramètre principal qui pilote la texture et la morphologie des gouttes de cristal liquide. A partir de l'orientation adoptée au niveau de l'interface, les molécules de cristal liquide confinées dans une goutte vont adopter un arrangement spatial de façon à minimiser l'énergie libre élastique en volume du cristal liquide [8]. Comme nous l'avons déjà souligné en (1-β-b), une véritable compétition énergétique entre l'énergie élastique du cristal liquide confiné dans la goutte et l'énergie d'ancrage, donne lieu à la création de défauts topologiques. Ces défauts créés en volume ou en surface du cristal liquide vont ainsi déterminer la texture et la morphologie des gouttes. Sans entrer dans les détails, gardons à l'esprit qu'il est possible de modifier la configuration spatiale des molécules de cristal liquide adoptée dans les gouttes, et donc la morphologie des gouttes, par l'adjonction d'un champ électrique ou magnétique [34].

Par ailleurs, en raison du caractère lipophile fréquent des cristaux liquides thermotropes, l'emploi de surfactant permet souvent de stabiliser les émulsions eau/cristal liquide. En effet, les surfactants adsorbés aux interfaces, séparant le cristal liquide d'un fluide dans lequel il est non miscible, stabilisent l'émulsion contre le phénomène de coalescence. Rappelons la règle de Bancroft [35] qui établie de manière empirique, dans le cas d'émulsion eau-huile, qu'un surfactant stabilisera des gouttes d'huile dans l'eau (émulsion directe) si il est préférentiellement soluble dans l'eau et vice-versa (émulsion inverse). Les émulsions classiques mettant en jeu deux fluides isotropes ont été largement explorées grâce au grand nombre de surfactants disponibles sur le marché, mais les surfactants spécifiquement adaptés à une interface de fluide anisotrope, comme un cristal liquide nématique, sont rares [36]. Un véritable travail de formulation doit se faire en amont des études expérimentales d'émulsions inverses ou directes de cristal liquide. Ainsi, la formulation de nouveaux systèmes d'émulsion utilisant du cristal liquide nématique présente de nombreuses difficultés provenant essentiellement d'un manque de connaissance concernant leur stabilité.

### **1-γ-c) Agrégats nanométriques**

L'utilisation de surfactants greffés à la surface de nanoparticules solides se fait principalement pour améliorer l'insertion des particules dans la matrice cristal liquide, ou en d'autres termes, pour améliorer leur solubilité. Il est possible par exemple, de disperser des nanoparticules d'oxyde de fer dans du cristal liquide nématique, en utilisant un surfactant anionique d'acide phosphorique [19]. Des dispersions homogènes de nanoparticules ferroélectriques [18] ou

ferromagnétiques [37] ont pu également être réalisées en utilisant des surfactants facilitant la dispersion.

En revanche, très peu d'études ont été consacrées aux nanoparticules liquides dans un cristal liquide [38], [39], [40]. Comme nous l'avons vu en  $1-\gamma-a$ , les surfactants sont capables de s'auto-organiser dans des mélanges eau dans l'huile ou huile dans l'eau. Il serait donc intéressant de formuler des systèmes de nanoparticules liquides dispersées dans un cristal liquide thermotrope, en se servant des propriétés auto-associatives des surfactants pour étudier le couplage entre l'organisation des agrégats formés et l'organisation du cristal liquide jouant le rôle de structurant. En effet, lorsque la transition isotrope/nématique du solvant cristal liquide intervient, des effets dus aux couplages agrégats/cristal liquide sont susceptibles d'apparaître (cf. I- $\beta$ -3) et ce, de manière différente selon la morphologie des agrégats [22]. A ce jour, une seule formulation de microémulsion [38] a pu être réalisée avec l'utilisation d'un seul type de surfactant cationique, mais de nouvelles formulations visant à contrôler la morphologie des agrégats dans un cristal liquide sont à envisager.



## ***Conclusion de la partie I et plan du mémoire : deux voies consacrées à deux échelles différentes***

**D**ans le cadre de ma thèse, je me suis attaché à étudier les effets de couplage surfactants/cristaux liquides thermotropes à deux échelles différentes : nanométrique et micrométrique. Nous verrons, à travers l'étude de deux systèmes, le rôle très différent des surfactants selon l'échelle des objets liquides observés. L'originalité du travail est d'avoir utilisé les surfactants de façon « non conventionnelle » avec les cristaux liquides thermotropes.

Dans la partie II, nous examinerons le cas de gouttes d'eau nanométriques stabilisées par la présence de surfactants (microémulsion inverse) dans un cristal liquide thermotrope. La morphologie, à priori variable, des agrégats formés est prétexte à étudier leurs aspects, taille et forme, sur l'organisation du cristal liquide. Après une revue des approches réalisées sur ce type de matériau, nous verrons comment nos expériences de diffusion de rayonnements (X et neutrons) ont permis de sonder la structure des microémulsions, et de bien comprendre à l'aide d'une démarche physico-chimique, les interactions mises en jeu dans de tels composites.

Dans la partie III, à une échelle micrométrique, nous avons cherché à nous éloigner des inclusions liquides sphériques habituelles, en optimisant les propriétés interfaciales de surfactants que nous avons synthétisés. Nous verrons notamment le cas d'une émulsion de gouttes cylindriques de cristal liquide nématique stabilisée dans l'eau, qui a pu être obtenue par l'existence de couplages spécifiques surfactants/cristal liquide thermotrope. L'analyse quantitative des images obtenues en microscopie optique a largement contribué à comprendre les phénomènes observés.



## *Bibliographie de la partie I*

1. Friedel, G., *les états mésomorphes de la matière*. Ann. Phys., **18**, 273, (1922).
2. Oswald, P., Pieranski, P., *Les cristaux liquides*. Gordon and breach, Paris, (2000).
3. De Gennes, P.G., *The physics of liquid crystal*. Oxford University Press, Oxford, (1974).
4. Frank, F.C., *On the Theory of Liquid Crystals*. Discussions of the Faraday Society, 19, (1958).
5. Volovik, G.E. and O.D. Lavrentovich, *The Topological Dynamics of Defects - Boojums in Nematic Drops*. Zhurnal Eksperimentalnoi I Teoreticheskoi Fiziki, **85**, 1997, (1983).
6. Papoular, M. and A. Rapini, *Surface Waves in Nematic Liquid Crystals*. Solid State Communications, **7**, 1639, (1969).
7. Kleman, M., *Points. Lignes. Parois. Dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*. Editions de physique, (1977).
8. Drzaic, P.S., *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, Singapore, (1995).
9. Candau, S., P. Leroy, and Debeauva.F, *Magnetic-Field Effects in Nematic and Cholesteric Droplets Suspended in an Isotropic Liquid*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **23**, 283, (1973).
10. Poulin, P., H. Stark, T.C. Lubensky, and D.A. Weitz, *Novel colloidal interactions in anisotropic fluids*. Science, **275**, 1770, (1997).
11. Loudet, J.C., P. Barois, and P. Poulin, *Colloidal ordering from phase separation in a liquid-crystalline continuous phase*. Nature, **407**, 611, (2000).
12. Mondain-Monval, O., J.C. Dedieu, T. Gulik-Krzywicki, and P. Poulin, *Weak surface energy in nematic dispersions: Saturn ring defects and quadrupolar interactions*. Eur. Phys. J. B, **12**, 167, (1999).
13. Kuksenok, O.V., R.W. Ruhwandl, S.V. Shiyankovskii, and E.M. Terentjev, *Director structure around a colloid particle suspended in a nematic liquid crystal*. Phys. Rev. E, **54**, 5198, (1996).

14. Mason, T.G., Krall, A.H., Gang, H. , Bibette, J. and Weitz, D.A, *Encyclopedia of Emulsion Technology*. P. Becher, Vol. 4, (1996).
15. Musevic, I., et al., *Laser trapping of small colloidal particles in a nematic liquid crystal: Clouds and ghosts*. Phys. Rev. Lett., **93**, 187801, (2004).
16. Noel, C.M., G. Bossis, A.M. Chaze, F. Giulieri, and S. Lacis, *Measurement of elastic forces between iron colloidal particles in a nematic liquid crystal*. Phys. Rev. Lett., **96**, 217801, (2006).
17. Chen, S.H. and N.M. Amer, *Observation of Macroscopic Collective Behavior and New Texture in Magnetically Doped Liquid-Crystals*. Phys. Rev. Lett., **51**, 2298, (1983).
18. Reznikov, Y., et al., *Ferroelectric nematic suspension*. Appl. Phys. Lett., **82**, 1917, (2003).
19. Da Cruz, C., O. Sandre, and V. Cabuil, *Phase behavior of nanoparticles in a thermotropic liquid crystal*. J. Phys. Chem. B, **109**, 14292, (2005).
20. Meeker, S.P., W.C.K. Poon, J. Crain, and E.M. Terentjev, *Colloid-liquid-crystal composites: An unusual soft solid*. Phys. Rev. E, **61**, R6083, (2000).
21. Anderson, V.J., E.M. Terentjev, S.P. Meeker, J. Crain, and W.C.K. Poon, *Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids - 1. Phase separation and morphology*. Eur. Phys. J. E, **4**, 11, (2001).
22. Bartolo, D., D. Long, and J.B. Fournier, *Long-range Casimir interactions between impurities in nematic liquid crystals and the collapse of polymer chains in such solvents*. Europhysics Letters, **49**, 729, (2000).
23. Chernyshuk, S.B., B.I. Lev, and H. Yokoyama, *Paranematic interaction between nanoparticles of ordinary shape*. Physical Review E, **71**, 062701, (2005).
24. Kocevar, K., A. Borstnik, I. Musevic, and S. Zumer, *Capillary condensation of a nematic liquid crystal observed by force spectroscopy*. Phys. Rev. Lett., **86**, 5914, (2001).
25. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*, London, (1985).
26. Rosano, H.L., Clause, M, *Microemulsion systems*, Vol. 24, (1987).
27. Safran, S.A. and L.A. Turkevich, *Phase-Diagrams for Microemulsions*. Phys. Rev. Lett., **50**, 1930, (1983).

28. Hou, M.J. and D.O. Shah, *Effects of the Molecular-Structure of the Interface and Continuous Phase of Solubilization of Water in Water Oil Microemulsions*. Langmuir, **3**, 1086, (1987).
29. Tanford, C., *The hydrophobic effect: formation of micelles and biological membranes*. John Wiley & Sons, New York, (1973).
30. Cabane, B., Duplessix, R., Zemb, T, *High Resolution Neutron Scattering on Ionic Surfactant Phases: SDS in Water*. J. Phys., **46**, 2161, (1985).
31. Miller, W.J., V.K. Gupta, N.L. Abbott, M.W. Tsao, and J.F. Rabolt, *Comparison of the anchoring of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from semifluorinated thiols and alkanethiols*. Liq. Cryst., **23**, 175, (1997).
32. Sonin, A.A., *The Surface Physics of Liquid Crystals*. Gordon and Breach, London, (1995).
33. Meyer, R.B., *Piezoelectric Effects in Liquid Crystals*. Phys. Rev. Lett., **22**, 918, (1969).
34. Park, C.S., N.A. Clark, and R.D. Noble, *Giant Field-Induced Deformation of Nematic and Isotropic Liquid-Crystal Drops*. Phys. Rev. Lett., **72**, 1838, (1994).
35. Bancroft, W.D., *The Theory of Emulsification*. J. Phys. Chem., **17**, 501, (1913).
36. Loudet, J.C., H. Richard, G. Sigaud, and P. Poulin, *Nonaqueous liquid crystal emulsions*. Langmuir, **16**, 6724, (2000).
37. Walton, D. and S.M. Shibli, *Effect of the liquid crystal occur environment on the aggregation of magnetic grains in ferronematics*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **279**, 283, (2004).
38. Yamamoto, J. and H. Tanaka, *Transparent nematic phase in a liquid-crystal-based microemulsion*. Nature, **409**, 321, (2001).
39. Bellini, T., et al., *Fluctuation mediated interaction and phase separation of nanoparticles in a liquid crystal solvent*. Phys. Rev. Lett., **91**, 085704, (2003).
40. Kutnjak, Z., et al., *Calorimetric study of phase transitions in a liquid-crystal-based microemulsion*. J. Chem. Phys., **122**, 224709, (2005).





## **Partie II**

### **Systemes mixtes Thermotropes-Lyotropes**

Dans cette partie II, nous nous intéressons aux agrégats que peuvent former surfactants et eau dans un cristal liquide thermotrope, et aux propriétés des « systèmes mixtes » qui en résultent. Au cours du chapitre 2, nous expliciterons les propriétés du système qui a servi de point de départ à nos investigations et qui a fait l'objet de différentes interprétations. Nous détaillerons dans le chapitre 3 les aspects expérimentaux liés à l'obtention de ces systèmes, et préciserons les techniques expérimentales que nous avons utilisées pour les caractériser. Le chapitre 4 sera ensuite consacré à une étude physico-chimique des systèmes mixtes dans le 5CB en phase isotrope. Les principales propriétés de ces mélanges seront analysées, notamment à l'aide d'expériences de diffusion de rayonnement (X, neutron), et permettront d'expliquer l'allure des diagrammes de phases observés. Nous expliquerons ainsi pourquoi seules des microémulsions inverses ont été obtenues dans le 5CB. Enfin, nous discuterons dans le chapitre 5 du rôle du caractère mésogénique du cristal liquide à l'approche de la transition isotrope-nématique.

# Chapitre 2

## *Un exemple de système mixte*

Dans ce chapitre, nous détaillons différentes études décrivant les propriétés d'un mélange de surfactants et d'eau dans un cristal liquide thermotrope classique, le 5CB. Ce système servira de point de départ à nos investigations.

### **2-α) Microémulsion dans un cristal liquide**

L'eau et le cristal liquide 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB) sont deux fluides non miscibles. Néanmoins, une petite quantité d'eau peut être solubilisée dans ce cristal liquide thermotrope en phase isotrope, à l'aide d'un surfactant : le bromure de didodécyl diméthylammonium (DDAB) [1]. Le 5CB présente une phase nématique à température ambiante : la transition vers la phase isotrope se fait à la température  $T_{NI}=35.3^{\circ}\text{C}$ . Ses molécules (cf. figure 1) possèdent un groupe carbonitrile lié à deux noyaux aromatiques, eux-mêmes liés à une chaîne aliphatique de 5 atomes de carbone. La molécule de DDAB, représentée sur la figure 2, comporte une tête polaire de bromure d'ammonium et deux chaînes aliphatiques identiques, longues de 12 atomes de carbone.

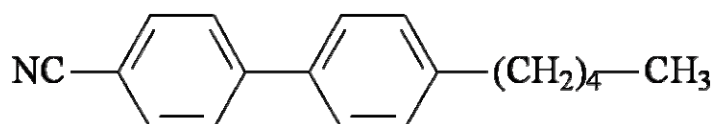


Figure 1 : Molécule de cristal liquide thermotrope 4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile (5CB).

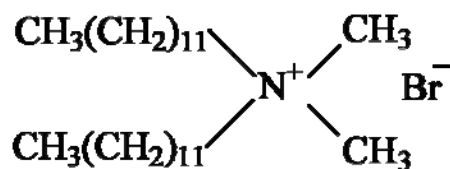


Figure 2 : Molécule de bromure de didodécyl diméthylammonium DDAB.

Une étude [1] a montré qu'on peut obtenir une microémulsion d'eau dans le cristal liquide thermotrope 5CB en phase isotrope en utilisant ce surfactant. Le mélange est optiquement

transparent au dessus de  $T_N$ , mais il devient turbide avec une séparation de phase (démixtion) au voisinage de cette température. Ainsi, la microémulsion est stable dans la zone isotrope de son solvant (le 5CB), mais se déstabilise dans le domaine nématique de celui-ci.

## 2-β) La phase nématique « transparente »

Dans l'article initial consacré à cette microémulsion, J. Yamamoto et H. Tanaka [1] ont affirmé avoir mis en évidence une nouvelle phase correspondant à une organisation du solvant, intermédiaire entre l'état isotrope et l'état nématique ( $N$ ) : une phase nématique mais transparente, car désordonnée à grande échelle. La figure 3 montre le diagramme de phase proposé en fonction de la température et de la fraction volumique  $\phi$  en agrégats (eau + surfactant). On remarque que le fait de concentrer le système en agrégats (augmentation de  $\phi$ ) revient à abaisser la température d'apparition de la phase nématique ( $N$ ) du 5CB bien en dessous de  $35.3^\circ\text{C}$ . En d'autres termes, la présence de ces agrégats déstabilise l'ordre nématique. La phase « nématique transparente » ( $TN$ ) est ainsi mise en évidence sur une plage de température (cf. figure 3) située au dessus de la biphasé ( $TN + N$ ), mais en dessous de la phase isotrope.

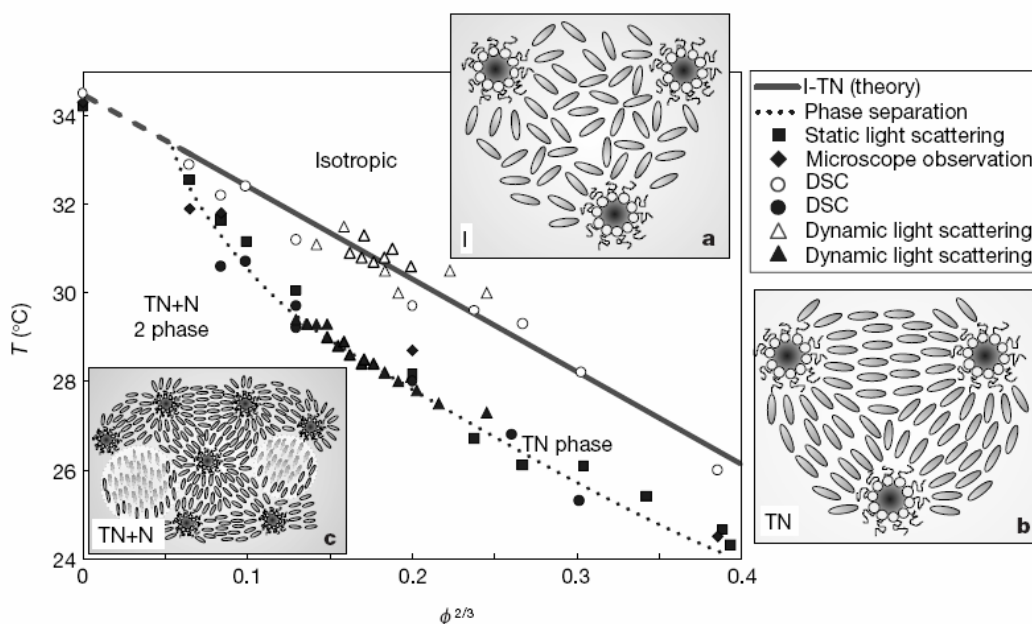


Figure 3 : Extrait de la référence [1]. Schéma du diagramme de phase du système DDAB/Eau/5CB.

D'après les auteurs, la phase nématique transparente est optiquement limpide, mais des expériences de diffusion dynamique de la lumière, couplées à des expériences de calorimétrie à balayage différentielle [2] (DSC), montrent des différences notables avec la phase isotrope

« vraie ». Les courbes de DSC présentent un pic caractéristique (cf. figure 4) à la transition nématique-isotrope du cristal liquide pur, et ce pic se retrouve également dans le cas de la microémulsion mais à des températures plus basses (cf. figure 3). Les auteurs attribuent donc ce pic à la transition isotrope/nématique du cristal liquide.

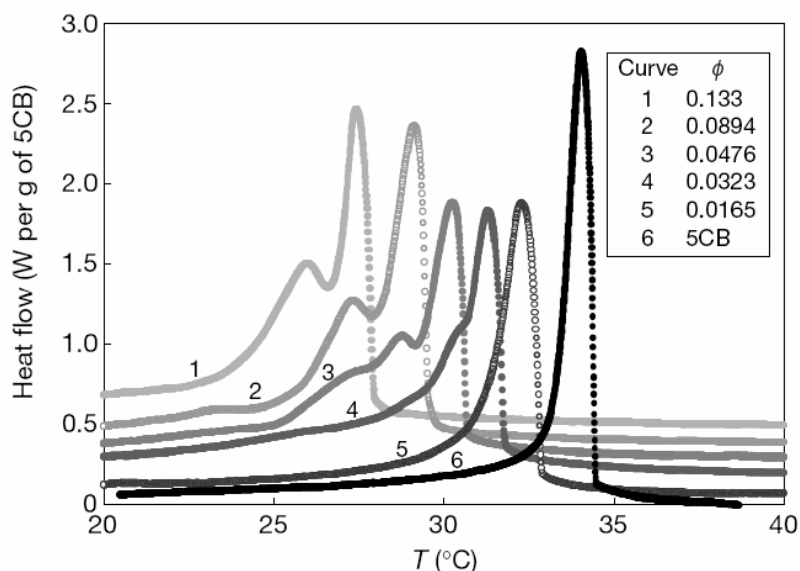


Figure 4 : Mesures en DSC du cristal liquide 5CB pur et du système microémulsion DDAB/Eau /5CB avec une rampe de  $0.3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  [1]. Les courbes représentent l'évolution du flux de chaleur (heat flow) en fonction de la température ( $T^{\circ}\text{C}$ ) du système.

Par ailleurs, un deuxième pic est observé dans le cas de la microémulsion, (cf. courbe 1 à 4 de la figure 4) à des températures voisines de la température de démixtion de celle-ci. Toujours d'après les auteurs, la plage de température entre les deux pics correspond à des températures pour lesquelles le mélange reste optiquement transparent. Il y aurait donc deux transitions de phase caractérisées par deux pics distincts : la première correspondant à la transition isotrope-nématique « transparent » du 5CB et la deuxième (à plus basse température) correspondant à la démixtion du système. L'existence de la phase transparente du nématique est justifiée par les données issues des expériences de diffusion dynamique de la lumière (DLS), qui révèlent un changement marqué de régime du taux de décroissance des fluctuations de corrélation ( $\Gamma$ ) avec la température (cf. figure 5), et qui coïncident avec la température du deuxième pic observé en DSC. Rappelons que  $\Gamma = Dq^2$ , où  $D$  est le coefficient de diffusion mutuel à un vecteur d'onde  $q$  (voir (3- $\gamma$ ) pour des rappels sur les techniques de diffusions de lumière).

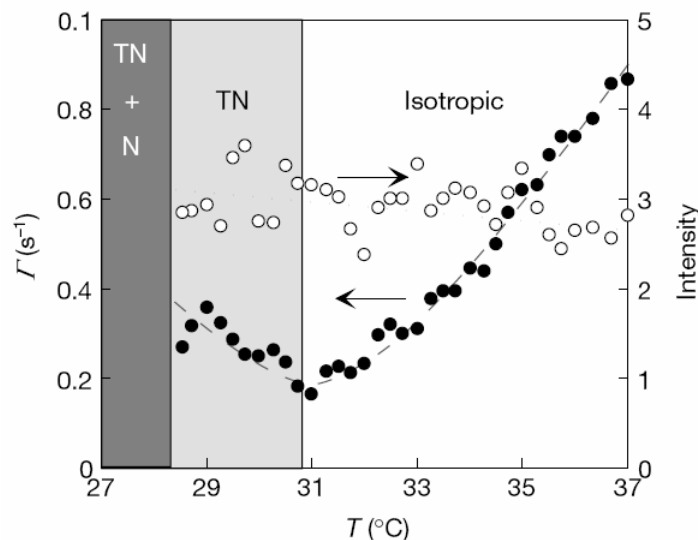


Figure 5 : Evolutions de  $\Gamma$  (points noirs), l'inverse du temps de relaxation, et de l'intensité diffusée (cercle) obtenue par diffusion dynamique polarisée de la lumière, pour un échantillon  $\phi=0.071$ [1], en fonction de la température.

Si l'intensité diffusée ne varie guère avec la température (cf. figure 5), on observe en revanche que  $\Gamma$  décroît avec la température dans la zone *TN*, contrairement à son comportement dans la zone isotrope. Pour expliquer un tel changement de régime du paramètre  $\Gamma$  dans la zone *TN*, les auteurs émettent l'hypothèse d'interactions répulsives longue portée entre agrégats. Ils justifient ainsi l'existence du nématique transparent, par analogie avec les études d'inclusions micrométriques dans un cristal liquide nématique (cf. 1-β-b). Les objets nanométriques (les auteurs font l'hypothèse ici de micelles inverses sphériques) imposeraient un fort ancrage homéotrope, ce qui provoquerait une distorsion du champ du directeur du cristal liquide. Rappelons qu'un ancrage est bien respecté si l'énergie de déformation par particule (de constante élastique  $K$ ) est, au plus, de l'ordre de l'énergie d'ancrage associée (de force d'ancrage  $W$ ) ; ceci est vérifié pour une taille d'inclusion  $R > R_c$ , avec  $R_c = K/W$ . Nous avons vu (cf. 1-β-b) que les valeurs habituelles d'ancrage conduisaient à  $R_c \approx 1 \mu\text{m}$ , aussi l'hypothèse faite nécessite un ancrage particulièrement fort pour expliquer la présence d'une distorsion importante menant à cette nouvelle phase transparente nématique.

Ce dernier point est également relevé dans les travaux de T. Bellini [3], [4] portant sur ce même système et montrant qu'une partie des résultats expérimentaux (DLS) peuvent être réinterprétés sans présupposer un ancrage radial du cristal liquide sur les agrégats nanométriques. D'autre part, nous signalons qu'il est sans doute inapproprié d'utiliser la technique de DSC avec une vitesse de rampe en température de  $0.3^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$  [1] ; vitesse qui

paraît élevée. Nous pensons que ceci pourrait être à l'origine de véritables artefacts dans l'étude de la référence [1]. Depuis, les travaux de S. Žumer [5] utilisant la technique de DSC sur un système de microémulsion DDAB/eau/8CB avec plus de précautions (vitesse de rampe en température de  $0.5^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ ), ont révélé l'absence de doubles pics et donc d'une phase de type nématique transparent. Les travaux de T. Bellini permettent par ailleurs d'éclairer le rôle du solvant au voisinage de la démixtion.

En analysant la polarisation du signal détecté en diffusion dynamique d'une lumière polarisée, il est possible de différencier le signal provenant des fluctuations de concentration d'agrégats, des fluctuations paranématiques du solvant apparaissant sur une plage de température proche de la démixtion. Les fluctuations paranématiques correspondent à la présence de petits domaines instables (temporellement) partiellement orientés, apparaissant dans la phase isotrope à l'approche de la transition isotrope/nématique. Entre polariseurs parallèles, la fonction d'autocorrélation ( $g(\tau)$ ) exhibe ainsi deux temps de relaxation, alors qu'entre polariseurs croisés un seul temps de relaxation est conservé (cf. figure 6).

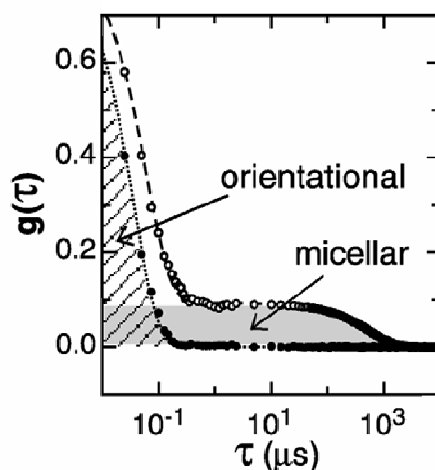


Figure 6 : Fonction d'autocorrélation,  $g(\tau)$ , pour un échantillon  $\phi=0.15$  en condition de polariseurs parallèles (cercles) et de polariseurs croisés (points) [3] obtenue en diffusion dynamique de la lumière.

Seules les fluctuations paranématiques sont observables entre polariseurs croisés. Ainsi le temps de relaxation, bien inférieur à la microseconde, observable dans les deux conditions de polariseurs parallèles et croisés, est attribué aux fluctuations paranématiques du 5CB. Le deuxième temps, de l'ordre de la microseconde, apparaissant seulement entre polariseurs parallèles, est attribué aux fluctuations de concentrations des agrégats qui ne modifient pas la polarisation de la lumière diffusée. Les observations en diffusion statique de la lumière ont



montré que les intensités correspondantes (cf. figure 7) augmentent similairement lorsque la température s'approche de celle de la transition nématique-isotrope du 5CB (c'est-à-dire à l'approche de la température de démixtion de la microémulsion).

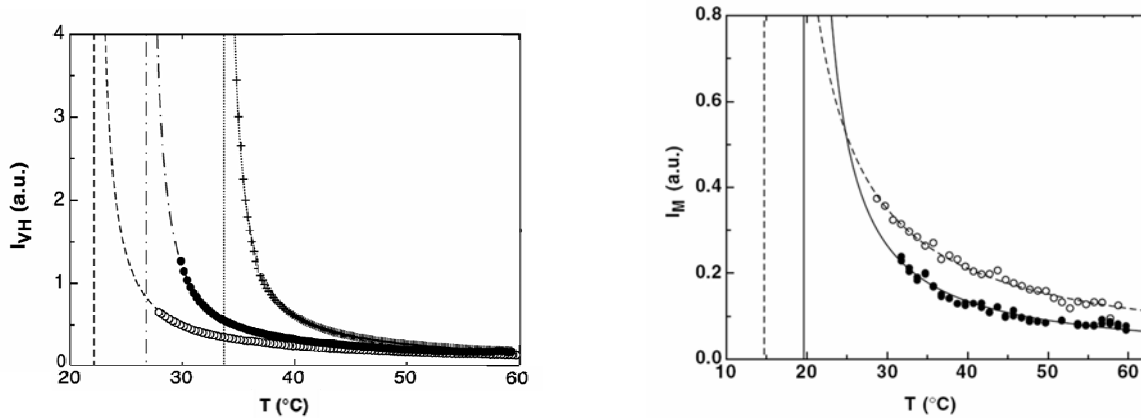


Figure 7 : Intensité diffusée en diffusion statique de la lumière en condition de polariseurs croisés ( $I_{VH}$ ) et de polariseurs parallèles ( $I_M$ ) respectivement à gauche et droite. Les échantillons sont le 5CB pur (croix) et la microémulsion telle que  $\phi=0.075$  (points) et  $\phi=0.15$  (cercles). D'après [3].

L'effet premier des agrégats est donc d'abaisser la température de transition de phase isotrope-nématique du solvant, comme le montre l'évolution de  $I_{VH}$  avec la concentration ;  $I_{VH}$  étant l'intensité en polariseurs croisés, et étant due exclusivement aux fluctuations paranématiques. Par contre, l'intensité extraite  $I_M$  (due aux fluctuations de concentrations des micelles) montre également une croissance importante au voisinage de la démixtion et pourrait se traduire par une interaction effective attractive croissante entre micelles, lorsqu'on se rapproche de la transition [3]. Néanmoins, l'étude détaillée de l'évolution des coefficients du Viriel semble peu concluante [4], et la nature précise de l'interaction semble difficilement accessible par diffusion dynamique de la lumière.

## 2- $\gamma$ ) Problématiques soulevées

L'existence de la phase nématique transparente [1] a été clairement réfutée par l'équipe de T.Bellini [3] dans l'hypothèse de micelles inverses sphériques; nos investigations, nous le verrons, nous ont menés au même constat. Le débat exposé précédemment pose néanmoins un certain nombre de questions auxquelles nous avons tenté de répondre.

### 2- $\gamma$ -a) Microstructure de la microémulsion inverse utilisant le 5CB

Les travaux des références [1] et [3] font l'hypothèse de micelles inverses sphériques mais les études structurales des microémulsions inverses, basées principalement sur des expériences de

diffusion couplées à des expériences de conductivité ont montré que la géométrie sphérique n'est pas forcément toujours rencontrée dans les microémulsions eau dans huile à base de DDAB. La majorité de ces études concernaient les alcanes linéaires et ce sujet est bien modélisé. Quelques études portant sur les microémulsions dans les huiles aromatiques montrent cependant que cette description n'est pas toujours applicable.

### - Microstructures avec les solvants alcanes linéaires

De nombreuses études ont porté sur la morphologie des diagrammes de phases ternaires DDAB/eau/*n*-alcane en fonction de la longueur de chaîne *n* [6], [7], [8]. Une microémulsion est présente dans le coin riche en huile de ces diagrammes de phases pour des concentrations conséquentes en eau (rapport massique eau/surfactant de l'ordre de l'unité). Ce domaine se rapproche près de l'axe binaire surfactant-huile lorsque *n* diminue, ce qui peut s'expliquer par une pénétration plus grande du solvant dans les chaînes aliphatiques du surfactant [9].

Les microstructures ont été élucidées à la suite de nombreux travaux de diffusion (X, neutrons) couplés à des mesures de conductivité [10]. Lorsqu'on traverse le diagramme de phase en conservant le rapport huile/surfactant (traversée en eau), l'organisation évolue continûment de structures bicontinues vers des micelles inverses indépendantes au voisinage de la rupture d'émulsification (cf. figure 8).

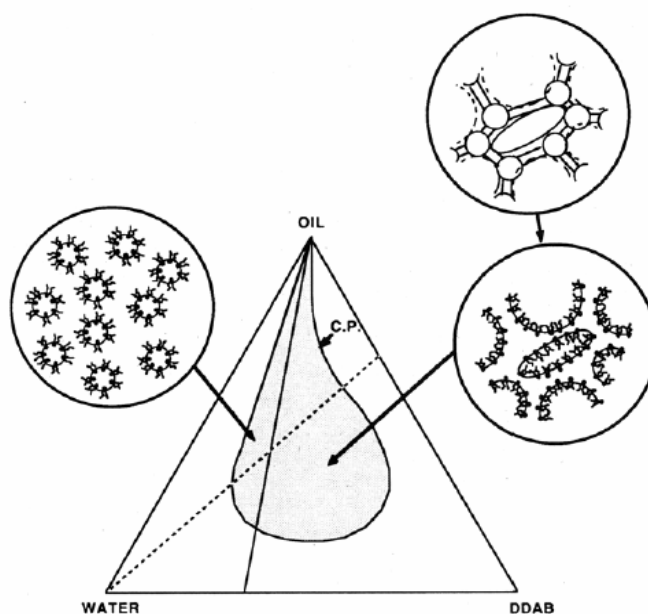


Figure 8 : Représentation schématique des diagrammes de phase ternaire eau/DDAB/alcanes d'après [10]. Pour assurer la conservation de l'aire spécifique, une certaine quantité d'eau est nécessaire pour former des agrégats individuels. En dessous de cette quantité d'eau, les structures formées sont bicontinues.

Cette évolution est ainsi spectaculairement révélée par les expériences de conductivité qui montrent que cette dernière chute de 3 à 8 décades lors du gonflement en eau.

L'évolution de la structure est bien comprise depuis les nombreux travaux de B.W. Ninham et de T. Zemb [11] essentiellement par le modèle DOC [10] (Disordered Open and Connected). Ce modèle rend compte simultanément des expériences de diffusion, de conductivité et des diagrammes de phases [12]. Le modèle repose sur les propriétés du film de surfactant, brique de base locale de l'organisation. L'auto-organisation du DDAB en présence d'eau et de solvant apolaire conduit en effet à la formation d'un film dont la surface au voisinage des têtes polaires est connue (l'aire spécifique  $\Sigma$  est donnée par le produit de la densité de surfactants et leur aire par tête polaire). Le paramètre d'empilement  $p$  traduit la façon dont les surfactants peuvent s'organiser géométriquement sur cette surface de courbures moyenne et gaussienne  $H$  et  $K$ . Les courbures spontanées  $H_0$  et  $K_0$  du film de surfactant sans contrainte donne un paramètre d'empilement optimal :

$$p_0 = 1 + H_0 l + \frac{1}{3} K_0 l^2$$

En présence de contraintes (dues aux conditions expérimentales), les courbures ne sont pas partout optimales et le film présente une énergie de courbure surfacique  $F_C$  telle que :

$$F_C = 2k_1 (H - H_0)^2 + k_2 (K - K_0)$$

où  $k_1$  et  $k_2$  sont respectivement les modules élastiques des courbures moyennes et gaussiennes. Le paramètre d'empilement moyen est alors défini par :

$$p = 1 + \langle H \rangle l + \frac{1}{3} \langle K \rangle l^2$$

où  $\langle \rangle$  représente une moyenne sur la surface considérée et  $l$  est l'épaisseur du film. Sous contrainte, le film de surfactant adopte donc une géométrie qui doit satisfaire à la fois l'aire spécifique, le volume intérieur polaire et le paramètre d'empilement moyen.

Le modèle DOC-cylinder (valable pour le DDAB dans les alcanes) [13] repose sur la construction d'un réseau de cellules de Voronoï construit à partir d'une densité  $m$  de points de Poisson, correspondant à la position du pic de corrélation observable en diffusion. Les sphères de rayon  $R$ , placées sur chaque centre de cellule, sont éventuellement reliées par des cylindres de rayon  $\approx R/2$ . Le nombre moyen de connexion par sphère définit un nombre de voisin  $Z$  qui est directement lié à la conductivité du système (il y a percolation pour  $Z \geq 1.2$ ) [13]. La connectivité  $Z$ , le rayon des sphères  $R$  et la densité  $m$  sont obtenus à partir des lois de conservation de la surface spécifique  $\Sigma$ , du volume intérieur polaire et du paramètre

d'empilement  $p$ . La comparaison avec les données de diffusion et de conductivité permet de distinguer entre plusieurs morphologies plausibles.

### - Microstructures avec les solvants aromatiques

Les huiles aromatiques ont été peu utilisées dans les études de microémulsion inverses de DDAB. Plusieurs études ont néanmoins porté sur le toluène et le trifluorométhylbenzène [14], [9], [15]. Plusieurs propriétés de ces systèmes sont assez différentes de celles observées dans les solvants  $n$ -alcanes tant au niveau des diagrammes de phases que des propriétés de transport.

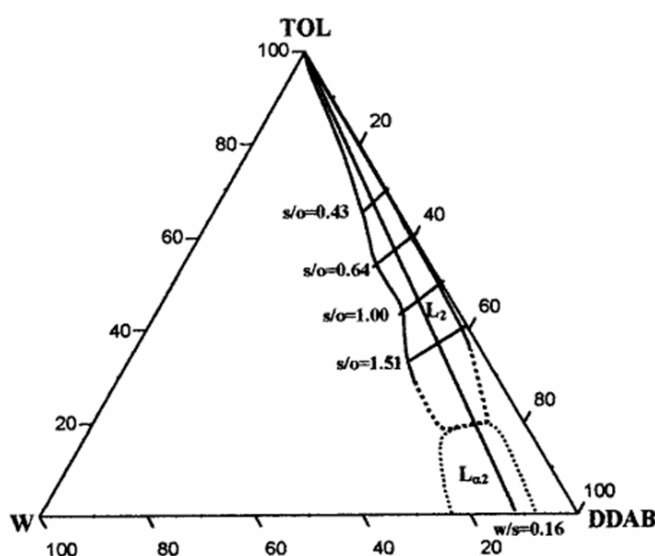


Figure 9 : Diagrammes de phase ternaire eau/DDAB/toluène d'après [15].

La géométrie des diagrammes de phases cf. figure 9) dans ces deux aromatiques est différente de celle des diagrammes avec alcane puisque le domaine de la microémulsion se rapproche fortement de l'axe huile-surfactants avec une très faible teneur en eau (rapport massique eau/surfactant proche de 0.1 [15]). Les mesures de conductimétrie [9] et de diffusion des surfactants montrent qu'il n'y a pas de transition de percolation en traversée en eau (la conductivité est quasi-constante) et que la microémulsion est constituée de petits objets individuels lorsque le système n'est pas trop concentré (plus de 50% de solvant en volume). La mesure de diffusion des surfactants par RMN de l'azote montre également que le transport des surfactants se fait par collision/fusion de gouttelettes [14]. Notons que ces mêmes auteurs retrouvent bien le régime de percolation statique dans le cas des alcanes par cette méthode. Il semblerait donc, dans le cas de ces deux aromatiques, que la courbure spontanée des

interfaces soit élevée (en valeur absolue) donnant naissance à des agrégats individuels. En dessous d'une fraction volumique en agrégats de l'ordre de 0.5, les structures connectées ne sont pas observées, et au dessus, les percolations observées sont due à la diminution de la quantité de solvant.

La faible quantité d'eau présente dans les microémulsions de 5CB (rapport volumique eau/surfactants de l'ordre de 0.1 [10]) suggère que ce système s'apparente à cette dernière famille de ternaires plutôt qu'aux microémulsions dans les *n*-alcane. Nous avons donc, dans un premier temps, caractérisé par différentes techniques (détaillées chapitre 3), les ternaires eau/5CB/DDAB à haute température, loin de la transition nématique (chapitre 4).

### **2- $\gamma$ -b) Mésophases dans un cristal liquide**

Contrairement à l'introduction de nanoparticules solides dans un cristal liquide, la formation d'agrégats lyotropes permet d'envisager un polymorphisme riche, et donc l'existence de phases exotiques dans lesquelles le couplage entre ordre local du solvant et agrégats pourrait être exploré. Un seul type de microémulsion a pu être formulé dans le 5CB mais n'y a-t-il pas d'autres mésophases possibles ? Nous pouvons, par exemple, envisager l'obtention de phase lamellaire gonflée dans le 5CB isotrope, qui pourrait donner lieu à des couplages surfactant/cristal liquide originaux à l'approche de la transition nématique-isotrope du 5CB. Pourtant, de tels systèmes n'ont pas été mis en évidence dans la littérature. J'ai eu l'opportunité de rencontrer successivement J. Yamamoto et T. Bellini au cours de ces trois ans d'études doctorales et de pouvoir discuter de leurs travaux respectifs. Leurs groupes ont cherché à obtenir ce type de phase dans les systèmes eau/surfactants/5CB, sans résultats probants même dans la phase isotrope du cristal liquide. L'étude structurale de la microémulsion initiale explique l'origine de ces difficultés rencontrées avec le cristal liquide 5CB. Pour cela, nous avons réalisé une étude physico-chimique des mélanges eau/surfactants/5CB dans la phase isotrope du cristal liquide, à  $T=60^{\circ}\text{C}$ .

### **2- $\gamma$ -c) Interactions à l'approche de la transition de phase du solvant**

D'après la présentation du paragraphe (2- $\beta$ ), il apparaît que les fluctuations paranématiques jouent sans doute un rôle crucial, au voisinage de la température de transition du cristal liquide, puisque les agrégats ont des tailles, en ordre de grandeur, comparables à la longueur de corrélation du cristal liquide (cf. 1- $\alpha$ -b). Pour confirmer ce phénomène, après avoir

caractérisé finement la microstructure et les interactions en présence à haute température, nous avons étudié l'évolution de ces interactions au voisinage de la déstabilisation (chapitre 5).



# Chapitre 3

## *Préparation des échantillons et techniques expérimentales*

Les techniques de diffusion de rayonnement X et de rayonnement neutronique, aux petits angles, sont des outils particulièrement bien adaptés aux études structurales des mésophases [16], [17]. Les rayonnements utilisés sondent, en effet, les distances de l'ordre du nanomètre de la matière condensée. Nous avons utilisé ces outils dans le but d'avoir une information précise sur la morphologie des agrégats formant la microémulsion, et d'obtenir des informations sur leurs interactions. Les expériences de diffusion neutronique ont été faites sur la ligne PACE du réacteur Orphée du CEA à Saclay, et celles en rayonnement X ont été faites au LCVN sur un spectromètre à anode tournante. La microscopie optique polarisante a essentiellement été utilisée pour reconnaître des textures de phase biréfringente, ou identifier des phases isotropes. Après avoir précisé les conditions d'obtention des échantillons, nous présentons dans ce chapitre les techniques expérimentales (rayonnement et microscopie) utilisées lors de l'observation et de l'étude structurale du système, ainsi que les théories associées.

### **3- $\alpha$ ) Obtention des échantillons**

Nous appellerons par la suite  $\phi$  la fraction volumique d'objets lyotropes (agrégats de surfactants + eau) par rapport au volume totale (surfactants + eau + 5CB), et  $\psi$  le rapport entre le volume d'eau et le volume des objets lyotropes (eau + surfactant).

Expérimentalement, le surfactant DDAB se présente à température ambiante sous forme de poudre et sa pesée est effectuée à l'aide d'une balance électronique précise au centième de milligramme près. Il provient de Sigma-Aldrich et est vendu à taux de pureté maximal (99%) pour une utilisation sans recristallisation. Cependant un soin tout particulier doit être apporté au stockage des flacons de DDAB et notamment l'utilisation de PTFE est nécessaire pour protéger les surfactants de l'eau. En effet, les mesures d'hydrométrie du DDAB solubilisé dans le toluène par la méthode de Karl Fisher indiquent que les surfactants secs laissés à l'air libre pendant 24H s'hydratent légèrement, à cause de la vapeur d'eau ambiante, de l'ordre de 0.026 mole d'eau par mole de DDAB.



Le solvant (5CB), provenant de Synthon, est ajouté à l'aide d'une seringue par pesée, et l'eau est ajoutée à l'aide d'une micropipette précise au dixième de microlitre. L'eau distillée utilisée est déionisée par des colonnes millipore, et l'eau lourde ( $D_2O$ ) provient de Riedel. Le mélange est agité dans un tube à hémolyse à l'aide d'un vortex, passé éventuellement sous ultra-sons (35 kHz) pour détruire toute mousse, centrifugé ( $2800 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ ) puis mis au repos dans un bain contrôlé par thermostat à  $60^\circ\text{C}$  (température nettement supérieure à la température de transition nématique-isotrope du 5CB). Nous avons vérifié qu'à la suite des différentes agitations mécaniques, le mélange parvenait rapidement à l'équilibre thermodynamique et n'évoluait plus ensuite. Notons cependant que sur des temps très longs (une année), une dégradation lente de 5CB est observée (teinte légèrement jaunâtre due probablement à de l'oxydation).

#### Précautions :

- Les surfactants sont irritants à long terme ce qui nous a mené à utiliser des protections respiratoires et à travailler le plus possible sous une sorbonne.
- Il est primordial de fermer hermétiquement les tubes des échantillons avec du PolyTétraFluoroEthylène (PTFE) hydrophobe, afin d'éviter une intrusion d'eau provenant de l'humidité atmosphérique (essentiellement au niveau du bain contrôlé par thermostat) qui pourrait perturber la composition du système et la stabilité de la microémulsion.

En ce qui concerne les échantillons destinés aux expériences de diffusion X, on prélève par capillarité le mélange souhaité dans des capillaires Lindmann de 1.5 mm de diamètre en prenant soin au préalable d'avoir réchauffé le capillaire pour rester dans la phase isotrope du 5CB au cours du transfert. Les capillaires sont alors mis en contact sur une surface chaude (plaque de cuivre à  $60^\circ\text{C}$ ), et on scelle à la flamme leurs extrémités pour pouvoir conserver les échantillons dans une étuve ( $T=60^\circ\text{C}$ ). Les échantillons ainsi préparés resteront à cette température.

Pour réaliser les expériences de diffusion neutronique, les mélanges sont placés dans de fines cellules d'Hellma (1 mm d'épaisseur), réchauffées préalablement dans une étuve, pour éviter toute transition. Pendant les expériences de diffusion, ils sont placés sur un passeur, à une température contrôlée ( $\pm 0.1\text{K}$ ) par circulation de fluide.

### 3-β) Diffusion X/Neutron d'un système isotrope :

#### 3-β-a) La technique de diffusion

Le formalisme utilisé pour décrire les deux diffusions (X et Neutrons) aux petites angles est le même, mais la nature de l'interaction rayonnement/matière mise en jeu est différente puisque, dans le cas des rayons X, c'est la densité de longueur électronique des atomes des molécules du système qui est sondée, alors que dans le cas du rayonnement neutronique, c'est la densité de longueur de diffusion cohérente nucléaire des atomes des molécules. Dans ces techniques, l'expérience consiste à envoyer sur un échantillon un faisceau collimaté de longueur d'onde  $\lambda$ , et de détecter l'intensité diffusée (cf. figure 10)  $I(\theta)$  en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . De façon équivalente, on détecte  $I(q)$  où le vecteur de diffusion  $q$ , dont la dimension est homogène à l'inverse d'une longueur, est relié à l'angle de diffusion  $\theta$  et à la longueur d'onde  $\lambda$  par :

$$q = \|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (1)$$

La fenêtre angulaire donnée définit les tailles typiques sondées D, avec :

$$q = \frac{2\pi}{D} \quad (2)$$

Le principe de la technique est schématisé ci-dessous sur la figure 10 :

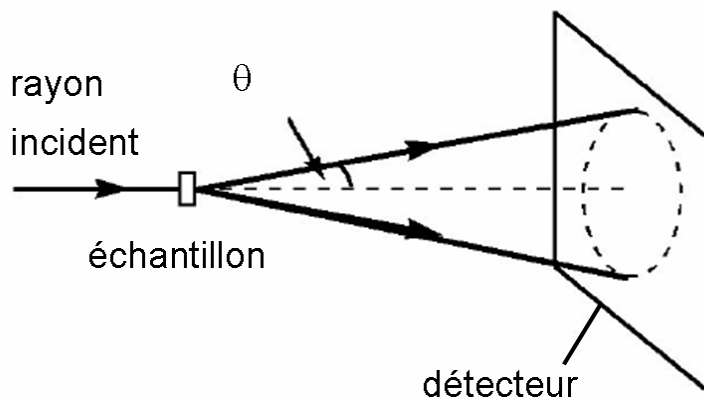


Figure 10 : Schéma d'une expérience de diffusion de rayonnement.

### -Rayons X

Les expériences réalisées au laboratoire utilisent la raie  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Le rayonnement est issu d'une anode tournante (Rigaku de 18 KW) et passe à travers un système de double miroir multicouche courbe, de type OSMIC, jouant à la fois le rôle de monochromateur et permettant également la focalisation du faisceau. L'intensité diffusée est recueillie sur un détecteur 2D Imageplate, explorant une gamme de vecteur d'onde compris entre  $0.05$  à  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal est ensuite traité à l'aide du logiciel FIT2D (ESRF, Grenoble) qui permet d'intégrer angulairement l'image 2D et d'obtenir la fonction  $I(q)$ .



Figure 11 : Dispositif expérimental de la diffusion de rayon X aux petits angles du L.C.V.N.

### -Neutrons



Figure 12 : Salle des spectromètres du réacteur Orphée du CEA Saclay. La ligne PACE se trouve au niveau du mur bleu (au fond).

Dans nos expériences, nous avons utilisé des neutrons thermiques avec une longueur d'onde fixée ( $\lambda=6 \text{ \AA}$ ). Dans le cas de la ligne PACE, l'intensité du signal est mesurée par un système de 30 anneaux concentriques, fournissant suite à un interfaçage numérique, une gamme de

vecteur d'onde  $q$  compris entre  $6.10^{-2}$  et  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Le signal est ensuite traité à l'aide du logiciel PASIDUR (LLB, Saclay).

### 3-β-b) Théorie dans le cadre d'objets à symétrie sphérique

Lorsque une onde plane de rayonnement X ou neutronique interagit respectivement avec le cortège électronique ou le noyau des atomes constituant un objet diffusant, cette onde devient sphérique et elle est diffusée dans toutes les directions. Nous nous plaçons dans le cas de diffusion élastique ce qui implique que les ondes incidentes et diffusées ont la même longueur d'onde. Les interférences, constructives ou destructives, des ondes diffusées par les centres diffuseurs du milieu, dépendent des différences de phase entre ces ondes. Ainsi l'amplitude  $A(\vec{q})$  diffusée par l'ensemble du milieu est, dans une description continue, la transformée de Fourier de la densité de longueur de diffusion  $\rho(\vec{r})$  à la position  $\vec{r}$ . Dans le cas d'une solution de particules, on introduit la notion de contraste de densité de longueur de diffusion  $\Delta\rho(\vec{r})$  comme étant la différence entre la densité de longueur de diffusion à la position  $\vec{r}$  du centre de masse des particules, dans le milieu de volume  $V$ , et celle du solvant  $\rho_{\text{solvant}}$  : ( $\Delta\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}) - \rho_{\text{solvant}}$ ) et ainsi :

$$A(\vec{q}) = \int_V \Delta\rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}.$$

Expérimentalement, nous n'avons pas accès à l'amplitude du signal diffusé mais à son intensité qui s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \frac{1}{V} \langle A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) \rangle$$

où l'étoile désigne le complexe conjugué et on remarque que l'information sur la phase est perdue. L'intensité diffusé  $I(q)$  peut s'écrire simplement dans le cas d'objets peu polydispersés et sphériques [12] :

$$I(q) = \phi v P(q) S(q, \phi) \tag{3}$$

où  $\phi$  est la fraction volumique en objets,

$v$  est le volume d'un objet diffusant,

$S(q, \phi)$  est le facteur de structure résultant des interférences inter-objet,

$P(q)$  est le facteur de forme, résultant des interférences intra-objets, qui s'écrit en coordonnées sphériques :

$$P(q) = \left[ \frac{4\pi}{v} \int_0^{+\infty} r^2 \Delta\rho(r) \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right]^2 \quad (4)$$

où  $\Delta\rho(r)$  est le contraste la densité de longueur de diffusion (électronique pour les rayons X ou cohérente pour les neutrons) à la distance  $r$  considérée du centre de la sphère.

Le facteur de structure  $S(\vec{q})$  provient des interférences entre objets. Il reflète donc la distribution statistique de paires. Prenons le cas de  $N$  particules dans un volume  $V$  : le facteur de structure peut s'exprimer à partir de la fonction de corrélation de paires  $g(\vec{r})$  du centre de masse des particules par une opération de transformée de Fourier :

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{N-1}{V} \int_V g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (5)$$

La fonction de corrélation  $g(\vec{r})$  est reliée à la probabilité de trouver, à partir du centre d'une particule en position  $\vec{R}_i$ , le centre d'une proche voisine en position  $\vec{R}_j$ , à une distance  $\vec{r}$  l'une de l'autre. La fonction de corrélation de paire peut s'écrire, pour une assemblée de  $N$  particules dans un volume  $V$  :

$$g(\vec{r}) = \frac{V}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{R}_i - \vec{R}_j) \right\rangle \quad (6)$$

Notons que pour un système isotrope, la fonction de corrélation de paire ne dépend que de la distance entre paires :  $g(\vec{r}) = g(r)$  et donc  $S(\vec{q}) = S(q)$ . Retenons également que  $g(r)$  et donc le facteur de structure reflète la nature des interactions attractive et/ou répulsive entre objets. Pour les lecteurs intéressés, des détails plus exhaustifs sont fournis dans les références [12] et [18].

**Remarque :**

Lorsque le facteur de structure vérifie  $S(q) \approx 1$  (par exemple en condition diluée), il est possible d'utiliser la relation de Guinier [19], valable aux très petits angles, pour estimer la taille des objets dont la forme est connue. Dans un cadre général, la taille caractéristique d'un objet est donnée par son rayon de giration  $R_g$ , qui se déduit de l'expression suivante du facteur de forme :

$$P_{Guinier}(q) \approx e^{-q^2 R_g^2 / 3} \quad \text{si et seulement si } qR_g < 1. \quad (7)$$

Le rayon de giration peut s'exprimer en fonction des distances  $r_i$ , à partir du centre de gravité des  $N$  particules :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N r_i^2 \quad (8)$$

Il est possible de déduire du rayon de giration les dimensions d'une particule si et seulement si la géométrie est connue d'emblée. Dans le cas de particules homogènes de forme sphérique, le rayon  $R$  peut s'exprimer avec le rayon de giration  $R_g$  :

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (9)$$

### 3-β-c) Résolution instrumentale

Les expressions de l'intensité diffusée (3-β-b) supposent un rayonnement bien défini de longueur d'onde  $\lambda$  fixe. Cependant, lors des expériences de rayonnement neutronique par exemple, un sélecteur mécanique détermine  $\lambda$  avec une certaine précision. On peut alors décrire la distribution de la longueur d'onde par une gaussienne [20] de valeur moyenne  $\lambda_{moy}$  et de largeur  $2\Delta\lambda$ . Ainsi, les contributions de différentes longueurs d'onde se superposent et ceci a pour effet de « lisser » le spectre expérimental. On peut tenir compte de cet effet en convoluant l'intensité théorique à une certaine longueur d'onde par une distribution gaussienne. Ceci est réalisé dans le souci de simuler le plus fidèlement possible le spectre expérimental, et dans la pratique, nous utiliserons une largeur relative totale typique de  $2\Delta\lambda/\lambda_{moy}=10\%$ .

Notons que la résolution instrumentale est limitée par bien d'autres paramètres, tels que la géométrie des collimateurs et les éléments du détecteur qui ont une taille finie. Cependant, nous considérerons que ces derniers paramètres sont négligeables devant la distribution gaussienne des longueurs d'onde.

## 3-γ) Diffusion dynamique de la lumière

### 3-γ-a) Technique

Le montage expérimental (cf. figure 13) constituant la diffusion dynamique de la lumière (D.L.S. pour Dynamic Light Scattering) repose sur une table en marbre, posée sur des pieds anti-vibration pour isoler le système étudié de toutes vibrations parasites, comme les basses fréquences d'origine mécanique. La lumière est ici un laser monochromatique d'argon de

longueur d'onde  $\lambda = 514 \text{ nm}$ , ayant une puissance de 120mW. Notre dispositif permet d'explorer des vecteurs d'ondes de diffusion compris entre  $3 \cdot 10^4$  et  $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ .

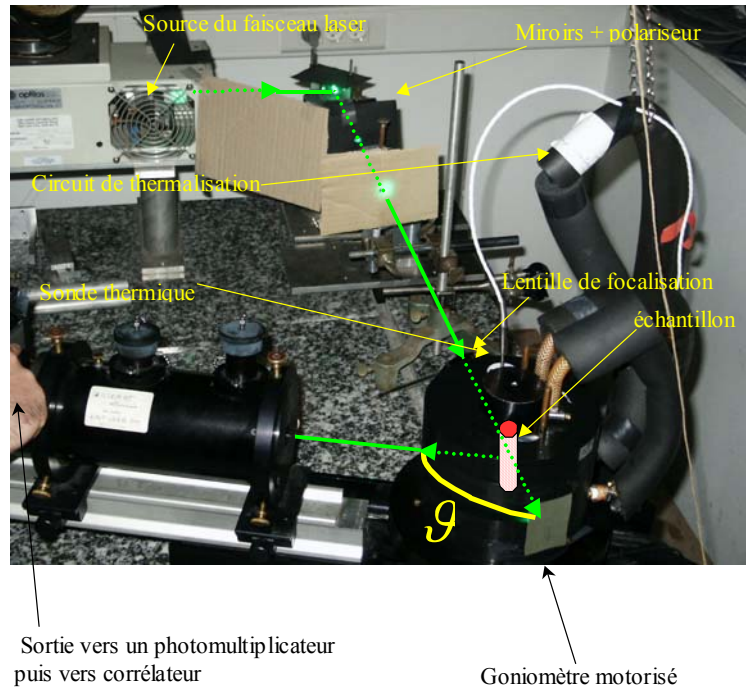


Figure 13 : Montage expérimental de diffusion dynamique de la lumière du L.C.V.N.

L'échantillon soigneusement filtré qui se trouve dans un tube en verre, est placé au centre d'une cuve thermostatée, dans un bain de toluène d'indice de réfraction proche de celui du verre. L'acquisition de l'intensité diffusée en fonction du temps, est faite en temps réel, pour une série de valeurs d'angles de diffusion  $\theta$ . Les intensités sont recueillies par le photomultiplicateur relié à un corrélateur Brookhaven (carte d'acquisition sur PC), qui produit les valeurs de la fonction d'auto-corrélation  $g(t)$  définie ci-dessous. Le corrélateur permet de sonder des temps de relaxation allant de 25 nanosecondes à la seconde. Pour une microémulsion, ou plus généralement pour des particules en mouvement brownien, on s'attend théoriquement à ce que :

$$g(t) = A \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (10)$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation des fluctuations de concentration, et  $A$  un préfacteur. En ajustant les données expérimentales par une fonction de ce type (10), on accède aux paramètres  $\tau$  et  $A$  permettant d'approcher au mieux les données expérimentales. Pour chaque échantillon, cet ajustement est réalisé pour une série de valeurs angulaires. En appliquant une régression linéaire aux données  $(\tau, q^{-2})$ , on peut remonter, via la pente, au coefficient de diffusion mutuel  $D$  puisqu'il s'écrit :

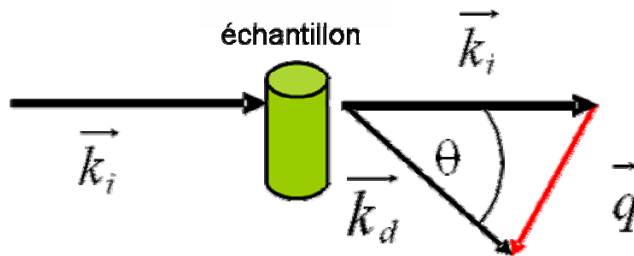
$$D = \frac{1}{\pi q^2} \quad (11)$$

Pour obtenir le rayon hydrodynamique  $R_H$  (voir définition dans la théorie ci-après), nous avons monté le dispositif expérimental d'un viscosimètre, permettant d'obtenir avec une bonne précision la viscosité cinématique  $\sigma$  de nos échantillons et de remonter, suite à la mesure de la masse volumique  $\rho$ , à la viscosité dynamique  $\eta$  par la relation :

$$\eta = \rho\sigma \quad (12)$$

### 3-γ-b) Théorie

La diffusion de la lumière est due aux variations d'indice au sein d'un milieu diffusant. Nous nous intéressons aux fluctuations temporelles de l'intensité diffusée par une solution de particules. Notons que dans le cas d'un mélange isotrope, les fluctuations d'indice ont pour origine principale les fluctuations de concentration. Dans le cas des microémulsions, les fluctuations d'origine thermique sont dues au mouvement brownien des agrégats en solution. Un corrélateur calcule en temps réel la fonction de corrélation du photocourant, proportionnel à l'intensité diffusée par l'échantillon dans la direction de diffusion  $\theta$  (cf. figure 14).



$\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  sont respectivement les vecteurs d'onde incident et diffusé

$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$  est le vecteur d'onde de diffusion

Figure 14 : Géométrie de l'expérience de diffusion de la lumière. Bien que la lumière incidente soit diffusée dans toutes les directions, on ne s'intéresse qu'à la diffusion dans la direction perpendiculaire au vecteur polarisation du champ électrique incident.

Le signal de corrélation délivré par un corrélateur est :

$$C(t) = \langle i(0)i(t) \rangle \approx \left\langle \|\vec{E}(0)\|^2 \|\vec{E}(t)\|^2 \right\rangle \quad (13)$$

où  $i(t)$  est le photocourant à la sortie du photomultiplicateur, et  $\vec{E}(t)$  est le vecteur champ électrique de l'onde électromagnétique atteignant le photo-multiplicateur à l'instant  $t$ . Notons



que les crochets ci-dessus représentent une moyenne sur le temps. Le corrélateur réalise la fonction de corrélation normalisée  $g^{(2)}(t)$  de l'intensité diffusée.

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle I(0)I(t) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2} \quad (14)$$

La théorie prévoit [12] que la fonction de corrélation normalisée  $g^{(2)}(t)$  de l'intensité diffusée s'écrit en fonction de  $g^{(1)}(t)$ , qui est la fonction de corrélation normalisée du champ électrique diffusé par l'échantillon telle que :

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle \overrightarrow{E(0)E(t)} \rangle}{\langle \overrightarrow{E(0)}^2 \rangle} \quad (15)$$

On a alors :

$$g^{(2)}(t) = 1 + |g^{(1)}(t)|^2 \quad (16)$$

Si un processus simple de relaxation des fluctuations d'indice intervient, alors  $g^{(1)}(t)$  s'écrit :

$$g^{(1)}(t) = a \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (17)$$

où  $\tau$  est le temps de relaxation et  $a$  un facteur pré-exponentiel, ce qui donne :

$$g^{(2)}(t) - 1 = |g^{(1)}(t)|^2 = A \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (18)$$

Ainsi, étudier la fonction de corrélation de l'intensité diffusée revient à étudier celle des fluctuations de concentrations des particules dans le solvant. C'est cette dernière expression que nous appelons la fonction d'auto-corrélation  $g(t)$ .

**Remarque :**

Cette fonction monoexponentielle est applicable pour des particules monodisperses. De ce fait, un écart à cette fonction doit se faire pour une population de particules polydisperses selon la relation :

$$\ln[g(t)] = K_0 - K_1 t + K_2 \frac{t^2}{2} \quad (19)$$

où les coefficients  $K_0$ ,  $K_1$  et  $K_2$  sont appelés cumulants. En pratique  $K_0$  est souvent nul, le premier cumulant  $K_1$  donne la valeur moyenne de distribution selon  $K_1 = \langle 1/\tau \rangle$ , et la racine carrée du deuxième cumulant  $K_2$  donne l'écart type de la distribution selon :

$$\sqrt{K_2} = \sqrt{\left\langle \frac{1}{\tau^2} \right\rangle - \left\langle \frac{1}{\tau} \right\rangle^2} \quad (20)$$

Le coefficient de diffusion de translation mutuel  $D$  peut être obtenu à partir du paramètre  $\tau$  selon :

$$D = \frac{1}{\tau q^2} \quad (21)$$

$D$  s'écrit également en fonction de la pression osmotique  $\Pi$  et de la concentration  $\phi$  en particules :

$$D = \frac{1}{6\pi\eta R_H} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \quad (22)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique du système,  $R_H$  le rayon hydrodynamique des particules.

Or  $\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{1}{\phi} \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} = k_B T$ , donc  $\lim_{\phi \rightarrow 0} D = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H}$  où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

A concentration  $\phi$  nulle, le coefficient  $D_0$  est ainsi donné par la relation de Stokes-Einstein. A concentration finie d'objet,  $D$  peut s'écrire  $D = D_0 (1 + k_{int} \phi)$  où  $k_{int}$  est le second coefficient du Viriel, dont le signe dépend des interactions entre particules :

- $k_{int} < 0$  lorsque les interactions sont attractives.
- $k_{int} > 0$  lorsque les interactions sont répulsives.

Plus précisément, ce coefficient  $k_{int}$  est relié à la pression osmotique  $\Pi$  [21] selon :

$$k_{int} = \frac{1}{\phi} \left( \frac{\frac{\partial \Pi}{\partial \phi}}{k_B T \phi} - 1 \right) \quad (23)$$

En mesurant  $D$  pour des solutions de plus en plus diluées (lorsque  $\phi$  tend vers 0), on peut donc obtenir  $R_H$ , qui reflète la taille des micelles, ainsi que  $k_{int}$ , qui indique la nature des interactions entre objets. Notons que dans le cas de particules polydisperses, le rapport des cumulants  $K_2/(K_1)^2$  donne le degré de polydispersité de la distribution du rayon hydrodynamique  $R_H$ .

### **3-δ) Microscopie optique polarisante**

Pour identifier des phases biréfringentes comme des phases lamellaires, ou du cristal liquide thermotrope en phase nématique, nous avons utilisé un microscope (Leitz) à polariseurs croisés, équipé d'un four Instec ayant une régulation de 0.1°C. L'appareil optique est relié à une caméra CCD Sony (résolution 1024 x 820) et les films et images peuvent ainsi être enregistrés sur PC ..

Un microscope polarisant présente, dans la configuration polariseurs croisés, un analyseur perpendiculaire au polariseur, ce qui produit une extinction de la lumière lorsqu'on observe un milieu isotrope, et de l'intensité lumineuse pour le cas d'un milieu anisotrope (cf. I- $\alpha$ -3). En effet, la lumière initialement polarisée (après avoir traversé le polariseur) va être dépolarisée par un système anisotrope. Ainsi, pour les matériaux biréfringents uniaxes (ce qui est le cas des phases lamellaires, du 5CB en phase nématique ...) et pour une direction de propagation  $\vec{k} = \vec{k}_0 n$ , il existe seulement deux valeurs de  $\vec{k}$ , et donc deux valeurs d'indice  $n$  satisfaisant les équations de Maxwell : l'onde ordinaire (comme dans un milieu isotrope) et l'onde extraordinaire (responsable de l'anisotropie). De ce fait, la direction de polarisation de la lumière traversant une phase biréfringente ne sera plus, dans le cas général, perpendiculaire à l'analyseur du microscope, et on pourra observer de l'intensité lumineuse à la sortie de ce dernier. Les textures observées sont nombreuses et très souvent caractéristiques des mésophases lyotropes ou thermotropes. Ainsi les phases lamellaires sont reconnaissables de par leur disposition en couches parallèles, permettant l'apparition de structures très particulières (phases oignons, stries huileuses, domaines à coniques focales etc...).

# Chapitre 4

## *Les microémulsions inverses dans le 5CB*

Prenant pour point de départ la microémulsion précédemment décrite dans le système DDAB/eau/5CB, nous explorons le diagramme de phase de ce système à haute température ( $T=60^{\circ}\text{C}$ ), loin des effets liés au caractère mésogénique du 5CB. Nous caractérisons par diffusion (rayonnement X et neutronique) la morphologie et la taille des agrégats, ainsi que leurs interactions. Nous envisagerons ensuite l'obtention de nouvelles mésophases dans le 5CB à partir du système DDAB/DTAB/eau/5CB, et expliquerons les tendances des systèmes formant une microémulsion dans le 5CB.

### **4- $\alpha$ ) Diagramme de phase du système DDAB/eau/5CB**

Dans la suite, nous appellerons  $\phi$  la fraction volumique d'agrégats (surfactants + eau) par rapport au volume total (surfactants + eau + 5CB), et  $\psi$  le rapport entre le volume d'eau et le volume des agrégats (eau + surfactant). Le domaine d'existence de la microémulsion initiale correspond à une très faible quantité d'eau comparativement aux microémulsions classiques eau dans l'huile [8], [22] utilisant le surfactant DDAB, et pour lesquelles  $\psi \approx 0.5$ . Dans un domaine de dilution assez large ( $\phi < 0.4$ ), la région de stabilité de la microémulsion est délimitée par deux droites de dilution en 5CB :  $\psi_1=0.05$  et  $\psi_2=0.15$ .

A  $60^{\circ}\text{C}$ , les cristaux de DDAB ne se dissolvent pas dans le 5CB isotrope sans ajout d'eau. Lorsqu'on rajoute de l'eau, les cristaux de surfactants commencent à disparaître et au moment où ils ne sont plus décelables ( $\psi_1$ ), on entre dans le domaine monophasique de la microémulsion (cf. figure 15). Le mélange est alors optiquement transparent, et les observations en microscopie optique révèlent bien un mélange isotrope. Par contre, le mélange devient turbide et d'aspect laiteux lorsque la quantité maximale d'eau admissible par la microémulsion est dépassée ( $\psi > 0.15$ ). On observe alors une démixtion de la microémulsion, et ce sont deux phases isotropes en coexistence qui sont décelées en microscopie optique. L'une est formée par la microémulsion initiale et l'autre est une phase riche en eau correspondant à l'excès d'eau ajouté. Aucune autre phase stable n'est observée en poursuivant l'ajout d'eau.

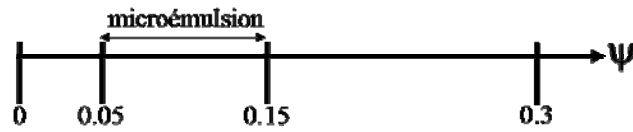


Figure 15 : Domaine d'extension en eau de la microémulsion en fonction de  $\psi$ , le rapport entre le volume d'eau et le volume des agrégats.

Les limites en  $\psi$  de la microémulsion sont quasiment inchangées avec la température  $T$  (dans un intervalle de  $30^\circ\text{C}$  en dessous de  $T=60^\circ\text{C}$ ). Le diagramme de phase en température du système DDAB/Eau/5CB a donc été établi au milieu de la région de stabilité ( $\psi=0.11$ ), à partir d'échantillons initialement isotropes à  $60^\circ\text{C}$  pour plusieurs valeurs de  $\phi$  (cf. figure 17). Pour ce faire, on descend très lentement ( $1^\circ\text{C}/\text{h}$ ) la température du bain thermostaté dans lequel sont immergés les échantillons.

Lorsque  $\phi \geq 0.02$ , on observe une démixtion (l'échantillon se trouble) pour chaque échantillon à partir d'une température dépendante du paramètre  $\phi$ . En microscopie optique, on repère facilement la phase isotrope (la microémulsion), et une phase biréfringente qui est une phase nématique (cf. figure 18). Cette phase est composée de 5CB quasiment pur. En effet, en accord avec les travaux de Bellini [3], seule une petite fraction volumique d'agrégats ( $\phi < 0.02$ ) peut être présente dans la phase nématique du cristal liquide.

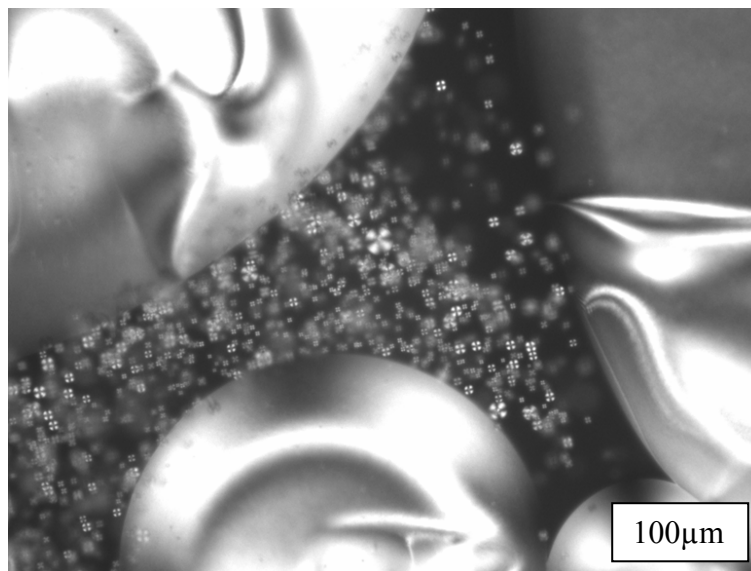


Figure 16 : Observation en microscopie optique entre polariseurs croisés des phases en présence à la démixtion, obtenue à  $28.1^\circ\text{C}$  pour  $\phi=0.1$ . On reconnaît des gouttelettes de 5CB nématique par la texture caractéristique en croix de malte (donc avec ancrage isotrope). Les zones sombres, donc isotropes, correspondent à la microémulsion.

Le diagramme de phase du système est résumé par la figure 17 pour la valeur intermédiaire du domaine d'extension en eau  $\psi=0.11$ .

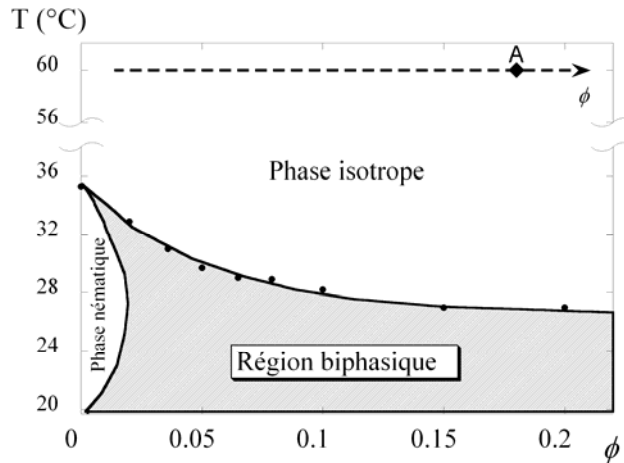


Figure 17 : Diagramme de phase du système eau/DDAB/5CB en fonction de la température et de la fraction volumique en agrégats  $\phi$ , pour une valeur  $\psi=0.11$ .

Le fait de concentrer le système en agrégats (augmentation de  $\phi$ ) revient à abaisser la température d'apparition de la phase nématique du 5CB, le solvant du système. En d'autres termes, la présence d'agrégats dans une matrice de 5CB déstabilise son ordre nématique et retarde son apparition en température. Nous reviendrons sur les effets liés à la température plus tard, après avoir caractérisé les mélanges surfactants/eau/5CB à une température éloignée de la démixtion  $T=60$  °C.

#### 4- $\beta$ ) Nature et interactions des agrégats à 60°C

##### 4- $\beta$ -a) Echantillons étudiés en diffusion

Nous voulons obtenir des informations précises sur la microstructure de la microémulsion DDAB/eau/5CB à  $T=60$  °C. Comme nous le verrons, nous avons couplé les techniques de diffusion X et neutrons pour bien caractériser cette microémulsion. Pour cela, nous avons étudié une série d'échantillons, à  $\psi$  constant et  $\phi$  variable, selon une ligne de dilution en solvant 5CB (ligne schématisée par la flèche de la figure 17). Nous montrerons un exemple de spectres expérimentaux réalisés pour deux échantillons à concentration  $\phi=0.18$  et  $\phi=0.09$  pour une valeur commune  $\psi=0.11$ .

En ce qui concerne la diffusion neutronique, nous avons pu faire varier le contraste de densité de longueur de diffusion cohérente des agrégats, en utilisant des mélanges eau lourde/eau légère ( $D_2O/H_2O$ ). Par exemple, un mélange composé en volume de 71.3 % de  $H_2O$  et 28.7 % de  $D_2O$  permet d'obtenir exactement la longueur de diffusion cohérente du 5CB. Ainsi, seuls les surfactants représentent dans ce cas, le milieu diffusant. Notons que les mêmes échantillons sont exposés aux deux expériences de diffusion différentes, pour éviter des erreurs expérimentales liées à la préparation des échantillons. De plus, gardons à l'esprit que les échantillons ne doivent en aucun cas subir de démixtion liée à la température (lors de l'apparition de la phase nématique du 5CB), d'où une précaution toute particulière, à stocker à une température stable ( $T=60^\circ C$ ) les échantillons, bien avant l'exposition aux rayonnements.

#### 4-β-b) Traitements des spectres de diffusion

Classiquement [12], le signal de la cellule vide est soustrait du signal total de chaque échantillon, après avoir pris en compte les transmissions, le temps d'exposition et le bruit de fond électronique. Nous obtenons ainsi les spectres bruts normalisés des échantillons et du solvant.

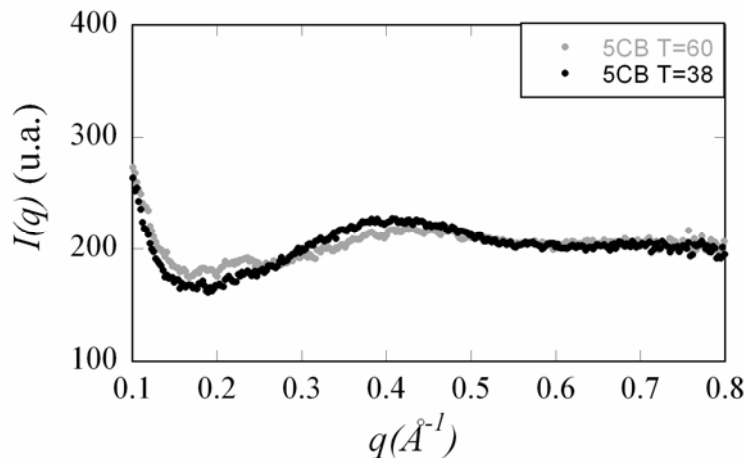


Figure 18 : spectres bruts du 5CB en phase isotrope obtenus en diffusion de rayons X pour deux températures lointaines  $T=60^\circ C$  et  $T=38^\circ C$ . Les spectres sont quasi superposés, ce qui montre l'invariance de la pseudo-organisation du 5CB isotrope avec la température.

En diffusion X et neutrons aux petits angles, l'intensité  $I(q)$  résultant de la diffusion du 5CB pur en phase isotrope varie selon le vecteur  $q$ . Autrement dit, l'allure du spectre émanant du 5CB isotrope est non plate pour les vecteurs de diffusion étudiés, contrairement aux cas d'huiles classiques isotropes (type cyclohexane, décane...) utilisées dans les systèmes lyotropes habituels [17]. Les figures 18 (rayonnement X) et 19 (rayonnement neutronique)

montrent ainsi que les spectres de diffusion du 5CB en phase isotrope reflètent la présence d'une certaine organisation.

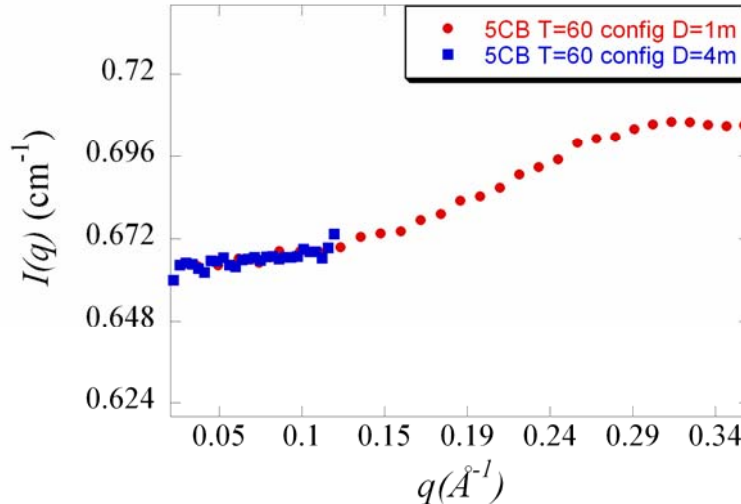


Figure 19 : Spectre brut du 5CB en phase isotrope obtenu en diffusion des neutrons. La gamme de  $q$  a été obtenue en utilisant deux configurations échantillon-détecteur de distance  $D$  différentes.

On remarque d'après l'allure des spectres du 5CB isotrope (cf. figures 18 et 19), l'existence d'un pic vers  $q \approx 0.3-0.4 \text{ \AA}^{-1}$  donnant des longueurs de l'ordre de 15-20  $\text{\AA}$ . L'origine de l'allure du spectre du 5CB isotrope est connue depuis les travaux de Leadbetter [23]. Les molécules de 5CB s'associent par paires, tête-bêche, au niveau des groupements aromatiques (cf. 2- $\alpha$ ). Tout d'abord, le fort moment dipolaire des molécules de 5CB favorise ce regroupement. L'organisation des molécules peut aussi provenir d'un effet «  $\pi$ -stacking », dû aux forces d'interaction [24] entre les orbitales  $\pi$  parallèles des noyaux aromatiques. L'ensemble de ces effets explique que la longueur sondée par les diffusions X et neutronique soit inférieure à la longueur caractéristique (25.7  $\text{\AA}$ ) du grand axe du 5CB, soit de l'ordre de la longueur de deux noyaux aromatiques. On remarque également d'après la figure 18, que le signal dans la phase isotrope dépend peu de la température.

A cause de ces effets, nous ne pouvons pas utiliser la procédure classique [25] de dépouillement des spectres neutrons, qui consiste à utiliser une courbe maîtresse du niveau de signal (plat) du solvant en fonction de la transmission du signal. Dans notre cas, le traitement des spectres nécessite alors de soustraire le spectre entier du 5CB pur, en proportion volumique  $(1-\phi)$ , sur toute la gamme de  $q$ .



En ce qui concerne la diffusion des neutrons, la mesure de l'intensité diffusée par le H<sub>2</sub>O (pour la normalisation des spectres) a été effectuée dans les mêmes conditions de tirage et de collimation, ce qui nous permettra travailler en unité absolue (en cm<sup>-1</sup>). L'intensité obtenue lors des traitements successifs est composée de l'intensité absolue cohérente (interférence entre les centres diffusants du système) et de l'intensité absolue incohérente (uniquement dépendante de la diffusion de chaque centre diffusant isolé, et donc indépendante de  $q$ ). Cette partie incohérente est, soit calculée directement avec les densités de longueur de diffusion incohérentes des différents constituants, soit obtenue en retranchant la partie constante du spectre de diffusion. Dans le cas d'interfaces discontinues, l'intensité aux grands angles s'écrit :

$$I(q) = \alpha q^{-4} + \beta \quad (24)$$

où  $\beta$  représente l'intensité résultante de la diffusion incohérente. Le tracé de  $Iq^4$  en fonction de  $q^4$  nous permettra d'obtenir le coefficient directeur de la droite égale à  $\beta$  aux grands  $q$  [12]. Les spectres ainsi traités révèlent uniquement la diffusion cohérente provenant des agrégats.

#### 4-β-c) Spectres obtenus

Les échantillons, dans la gamme de vecteur d'onde  $0 < q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , présentent des spectres X et neutrons d'allures très différentes (voir figure 20). Les spectres de diffusion X présentent un pic de corrélation X marqué au voisinage de  $q=0.3 \text{ \AA}^{-1}$ , alors que les spectres neutrons présentent surtout de la diffusion aux petits angles et peu de diffusion au voisinage de ce vecteur d'onde. Par ailleurs, le mélange d'eau mixte (D<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub>O) donne lieu à deux fois plus de diffusion que les microémulsions à eau légère (H<sub>2</sub>O) dans le cas des spectres neutrons.

Le fait le plus marquant est que les spectres X et neutrons normalisés par la fraction volumique en agrégats,  $I(q)/\phi$ , se superposent (cf. figure 20) jusqu'à des concentrations élevées de l'ordre de  $\phi=0.3$ . Ceci suggère fortement que :

- la morphologie des agrégats ne varie pas avec la dilution en 5CB.
- le signal de diffusion est essentiellement composé du facteur de forme des agrégats, dû aux interférences au sein d'un même agrégat, le facteur de structure étant quasi-constant et proche de 1.

A partir de ces deux hypothèses, nous avons poursuivi l'analyse des courbes de diffusion obtenues. Nous verrons plus loin que ces hypothèses sont, par ailleurs, en accord avec plusieurs autres faits expérimentaux.

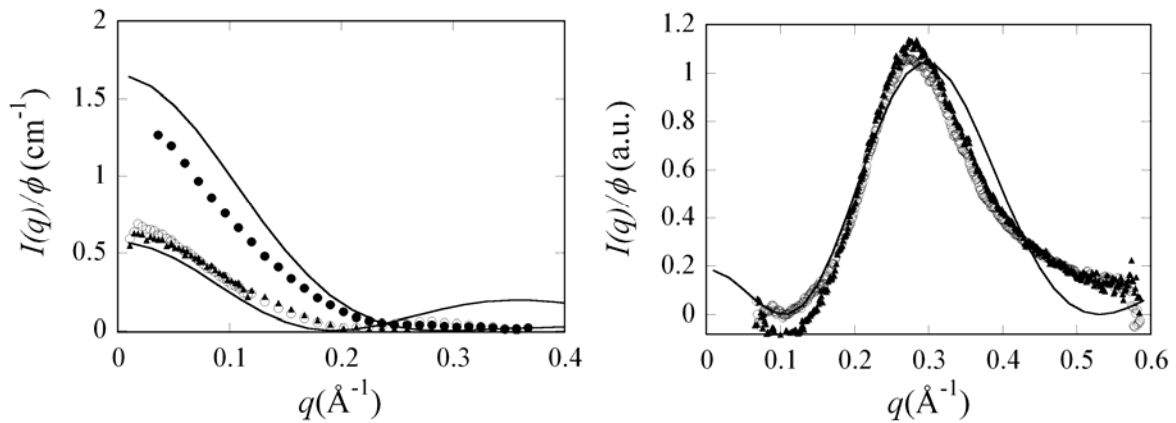


Figure 20 : Exemples de spectres expérimentaux de diffusion neutronique (gauche) et de rayons X (droite) de la microémulsion  $D_2O/5CB/DDAB$  à  $T=60^\circ C$  correspondant à  $\phi=0.18$  (cercles) et  $\phi=0.09$  (triangles). Pour la diffusion neutronique, la condition de contraste de coque (cœur d'eau  $D_2O/H_2O$ ) est représentée par les points noirs et elle donne un meilleur gain du signal. Les axes des ordonnées sont en  $I(q)/\phi$ , et ainsi les spectres sont normalisés par la fraction volumique en agrégats.

#### 4-β-d) Facteur de forme

##### -Méthode utilisée

Les courbes de diffusion (X et neutrons) doivent pouvoir être décrites par un modèle unique d'agrégat. Dans l'hypothèse d'une distribution radiale de matière, nous pouvons utiliser l'équation (4) pour calculer le facteur de forme théorique pour chaque expérience. Connaissant les fractions volumiques et les densités de longueur de diffusion des différents composants (cf. tableau 1), nous obtenons ainsi des spectres pouvant être comparés aux spectres de diffusion, soit en unités absolues (cas des neutrons), soit à un facteur multiplicatif près (cas des X). Le spectre du facteur de forme théorique du modèle choisi devra ainsi s'ajuster aux spectres expérimentaux.

	5CB	DDA <sup>+</sup>	Br <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> O + D <sub>2</sub> O	D <sub>2</sub> O
Neutron SLD ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	1.34	-0.32	1.93	1.41	6.4
X-ray SLD ( $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ )	8.95	7.88	28.4	9.31	9.31
Densité (à 60°C)	0.98	0.81	3.79	0.98	1.09

Tableau 1 : densité de longueur de diffusion cohérente (en  $10^{10} \text{ cm}^{-2}$ ) calculée [26] pour obtenir les spectres théoriques de facteur de forme. Notons que  $DDA^+$  désigne une molécule de DDAB dépourvue de son contre-ion bromure.

Le meilleur modèle retenu (cf. figure 21) consiste à représenter l'agrégat comme un cœur d'eau sphérique de rayon  $R_I$  contenant les ions bromes du DDAB. Ce cœur aqueux est décoré par les têtes polaires du DDAB suivies de leurs chaînes aliphatiques. A cause des interactions électrostatiques, les ions bromes sont supposés être localisés près des têtes polaires ammonium et ainsi, confinés dans une couronne d'épaisseur  $\delta$ . Pour améliorer les ajustements entre spectres théoriques et expérimentaux, il apparaît nécessaire que la chaîne alkyle du DDAB forme une coque extérieure mouillée partiellement par du 5CB. Ainsi, on modélise la coque extérieure par un profil gaussien de densité de longueur de diffusion caractérisé par une largeur à mi-hauteur  $\xi$ . La conservation de la matière permet de calculer  $\delta$  et  $\xi$  à partir de  $R_I$ . La comparaison avec les spectres se fait par la méthode des moindres carrés.

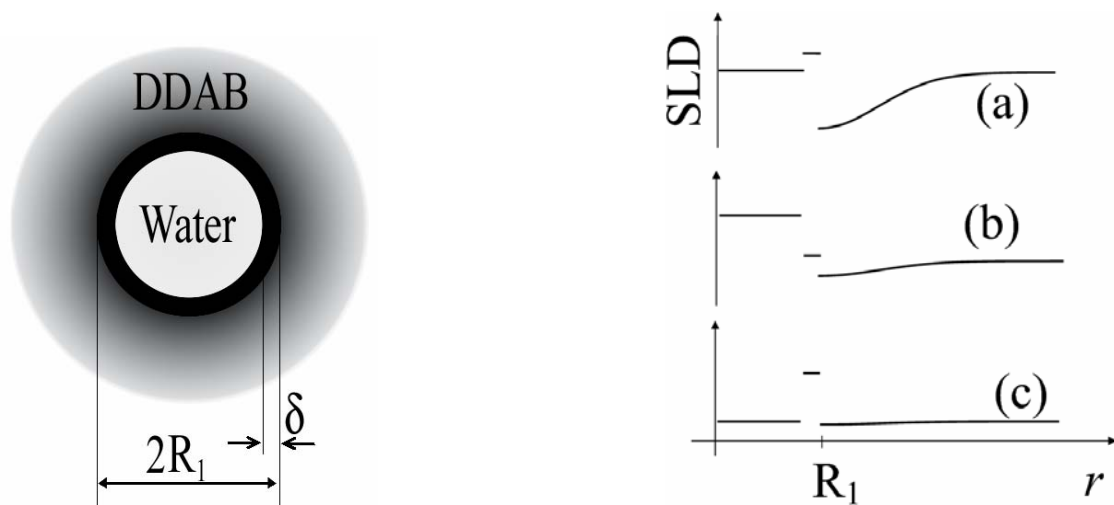


Figure 21 : (gauche) Schéma de la distribution de matière à l'intérieur d'une micelle inverse. (droite) Allure des profils de densité de longueur de diffusion : SLD (en anglais SLD est l'acronyme de Scattering Length Density). Deux types de profils sont établis pour les diffusions de neutrons (a) et (b) correspondant respectivement à un profil de coque (cœur de  $D_2O/H_2O$ ) et à un profil de sphères concentriques (cœur de  $D_2O$ ). Le profil de ces deux conditions de contrastes est inchangé dans le cas rayons X (c).

### -Résultats

Nous avons reporté sur la figure 20, les meilleurs ajustements ainsi obtenus et correspondant aux compositions  $\phi=0.18$  et  $\phi=0.09$  pour une valeur commune  $\psi=0.11$ . Le facteur de forme théorique, en trait continu, pour chaque type de contraste correspond à  $R_I=6.8\text{\AA}$ ,  $\delta=0.6\text{\AA}$  et  $\xi=5.8\text{\AA}$ . Retenons donc que l'ajustement optimal fournit une valeur  $R_I=(6.8 \pm 0.3) \text{\AA}$ .

#### Remarques :

- Le facteur de forme théorique est très sensible à la variation du paramètre  $R_I$ , même si l'introduction d'une faible polydispersité (inférieure à 10%) ne change pas

significativement l'allure du spectre associé. En se focalisant uniquement sur l'ajustement du spectre neutronique de plein contraste (profil de coque), on montre sur les graphiques suivants, respectivement en représentation log-log et linéaire-linéaire, la pertinence du rayon optimal  $R_l=6.8 \text{ \AA}$  avec une confrontation à +/- 50% de sa valeur dans le cadre de notre modèle, dans le respect de la composition volumique de l'échantillon.

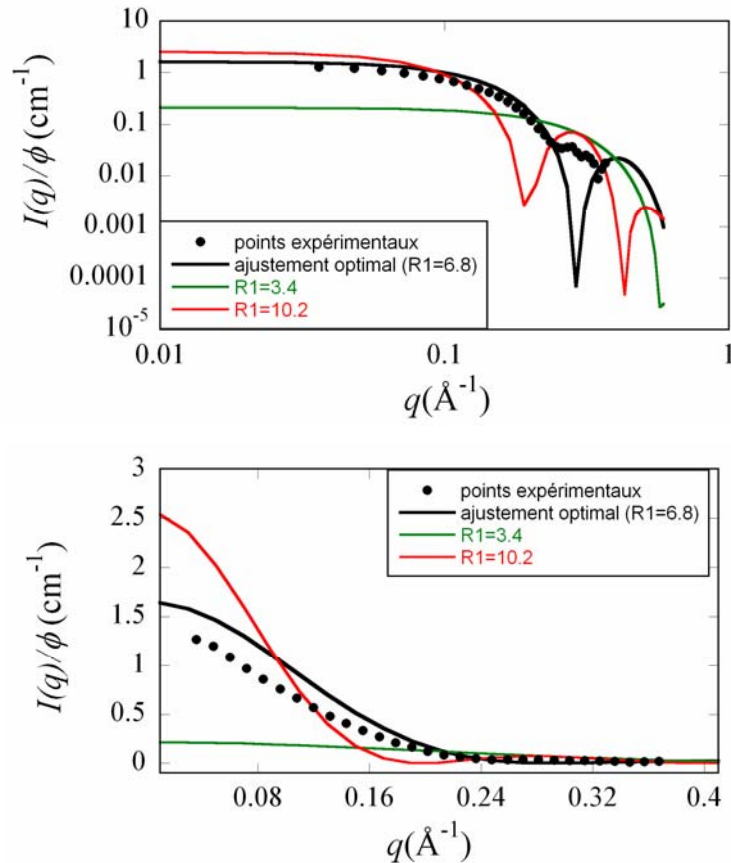


Figure 22 : Spectre diffusion neutronique en représentation log-log (haut) et en lin-lin (bas) de la microémulsion  $D_2O/5CB/DDAB$  à  $T=60^\circ C$  correspondant à  $\phi=0.18$  et  $\psi=0.11$  en plein contraste (profil de coque). L'ajustement avec le rayon optimal  $R_l=6.8 \text{ \AA}$  est confronté avec deux ajustements pour des rayon de +/- 50% de cette valeur.

- Le spectre théorique (cf. figure 23) pour les rayons X s'avère être un peu sensible à la localisation des ions bromes dans le cœur d'eau. Aussi, introduire une dispersion homogène (Fit 2) des ions bromes dans le cœur d'eau déplace le pic observé vers des valeurs de  $q$  plus grandes que celles obtenues expérimentalement. Ceci justifie l'hypothèse d'une localisation préférentielle des ions bromes au voisinage des têtes polaires (Fit 1). En revanche le spectre neutronique est insensible à cet effet.

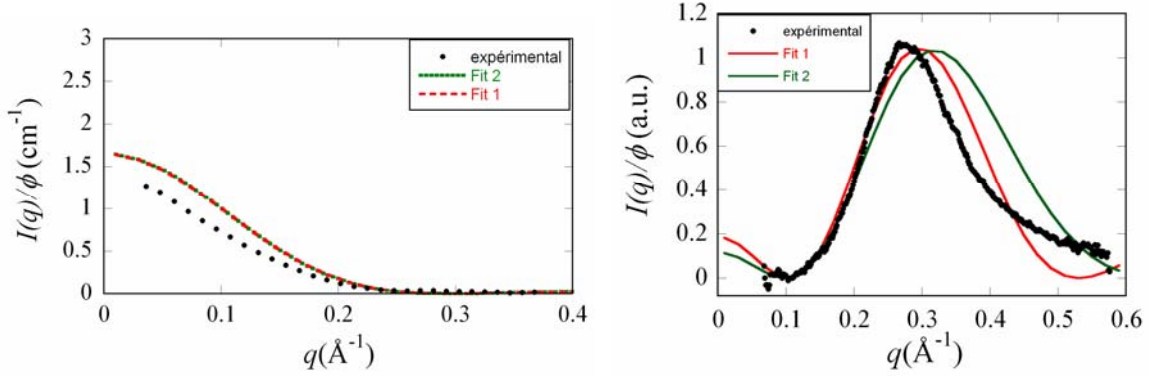


Figure 23 : Spectre de diffusion neutronique (gauche) et de rayon X (droite) en profil de coque où les intensités expérimentales sont confrontées au modèle avec une localisation des ions bromes proches des têtes polaire (Fit 1) et au modèle avec une dispersion homogène des ions bromures dans le cœur des micelles (Fit 2).

- Notons également qu'un gonflement des chaînes aliphatiques par le 5CB est nécessaire pour approcher plus correctement les spectres expérimentaux.
- La valeur de l'intensité des spectres neutroniques, extrapolée à l'origine,  $(I(0)/\phi)$ , donne un nombre d'agrégation faible, voisin de 9, pour les deux contrastes. Ceci exclu donc des morphologies à forte anisotropie et indique que les morphologies globulaires ou sphériques sont plus plausibles.

### -Discussion

Les spectres simulés reflètent assez bien les données expérimentales et décrivent les principales propriétés observées. La microémulsion est donc une phase  $L_2$  et l'hypothèse de micelles inverses sphériques de très petit rayon semble donc confirmée. A partir de la valeur de  $R_l$ , nous sommes donc en mesure de calculer l'aire par tête polaire du DDAB à l'interface eau/5CB. L'aire  $A$  occupée par les têtes polaires dans les expériences décrites précédemment est  $A=4\pi R_l^2$ , d'où  $A=(581 \pm 50) \text{ \AA}^2$ .

On définit pour un seul agrégat :  $n$  le nombre de surfactant,  $V_{eau}$  le volume d'eau,  $V_{DDAB}$  le volume total en DDAB,  $a$  l'aire par tête polaire du DDAB,  $v_u$  le volume unitaire d'une molécule de DDAB. En symétrie sphérique, nous pouvons écrire :

$$A = na = 4\pi R_l^2 \text{ et } V_{eau} = \frac{4}{3}\pi(R_l - \delta)^3 \quad (25)$$

D'après la définition de  $\psi$ , donnée dans (4- $\alpha$ ), nous pouvons écrire :

$$\frac{V_{eau}}{V_{DDAB}} = \frac{\psi}{1-\psi} \quad (26)$$

A partir de la composition chimique de l'échantillon, et en particulier à partir du paramètre  $\psi$ , nous sommes en mesure d'estimer le nombre  $n$  de surfactants par micelle à la composition étudiée:

$$n = \frac{V_{DDAB}}{v_u} \text{ d'où } n \approx 9 \quad (27)$$

L'aire par tête polaire,  $a$ , peut ainsi être obtenue par la relation suivante :

$$a = \frac{A}{n} \quad (28)$$

On obtient alors :  $a = (66 \pm 5) \text{ \AA}^2$ .

La référence [27] donne une valeur d'aire par tête polaire de  $68 \text{ \AA}^2$  pour le DDAB dans les microémulsions inverses DDAB/eau/alcane. A l'interface 5CB/eau, l'aire par tête polaire du DDAB est donc sensiblement la même que celle obtenue avec des solvants alcanes classiques. Par ailleurs, la longueur  $l$  des chaînes aliphatiques étirées du DDAB, estimée en utilisant la largeur à mi hauteur  $\xi$  utilisée pour l'ajustement des spectres vaut  $l = 2\xi \approx 12 \text{ \AA}$ .

Cette dernière valeur est en accord avec ce qui est mesuré dans la référence [10], où la longueur de chaîne du DDAB varie de 10 à 15  $\text{ \AA}$  selon le solvant utilisé. Les caractéristiques principales du DDAB, aire par tête polaire et longueur de chaînes, sont donc assez semblables à celles obtenues dans d'autres microémulsions inverses. En revanche le cœur d'eau des micelles est beaucoup plus important dans ces derniers systèmes avec des rayons typiques allant de 50 à 100  $\text{ \AA}$  [22], [8]. D'où provient cette différence ?

L'ajustement théorique des facteurs de forme nous a amené à valider l'hypothèse de gonflement des chaînes de surfactant par le 5CB. L'encombrement stérique dû aux cycles aromatiques du 5CB (cf. 4- $\alpha$ ) pourrait écarter les chaînes des surfactants, et ainsi augmenter fortement la courbure spontanée de la monocouche de DDAB. Il est à noter que dans le cas des micelles inverses DDAB/eau/ « huile aromatique » (comme le toluène), différentes études [28] indique que les cœurs d'eau sont également beaucoup plus petits que ceux des micelles gonflées dans le cas des huiles alcanes linéaires. Un mécanisme similaire de gonflement des chaînes aliphatiques des surfactants par les solvants aromatiques pourrait alors expliquer les différences de comportement selon le type d'huile utilisé (linéaire ou aromatique).

#### 4- $\beta$ -e) Facteur de structure

##### -Interactions et facteur de structure

Nous venons de voir que le signal de diffusion reflète principalement le facteur de forme jusqu'à des concentrations élevées ( $\phi=0.3$ ). Ceci implique que le facteur de structure de ce

système vérifie  $S(q) \approx 1$  sur toute la gamme de  $q$  étudiée, ce qui est assez inhabituel pour une microémulsion concentrée. Or, l'existence d'un cœur d'eau impénétrable implique vraisemblablement l'existence d'une interaction répulsive de type sphère dure. Le rayon de ces sphères dures  $R_{hs}$  doit couvrir le cœur d'eau, et au moins la tête polaire des surfactants décorant le cœur d'eau [29]. On s'attend donc à des valeurs typiques de  $R_{hs} \approx 10 \text{Å}$ , à partir de la détermination du facteur de forme. A elle seule, cette interaction de type sphère dure donnerait un facteur de structure assez marqué [12]. D'autres interactions doivent donc être envisagées. Peut-on trouver une interaction supplémentaire qui expliquerait le facteur de structure ?

En nous plaçant à haute température, nous pensons avoir éliminer celles liées au caractère mésogénique du solvant (nous en rediscuterons plus loin). Parmi les autres interactions possibles, l'interaction de Van der Waals est une bonne candidate. Le fort contraste d'indice de réfraction entre l'eau ( $n \approx 1.33$ ) et le 5CB en phase isotrope ( $n \approx 1.6$ ) laisse en effet présager une forte constante de Hamaker  $A$  entre ces deux milieux [30]. Rappelons que le potentiel attractif de Van der Waals entre deux sphères de rayon  $R_{hs}$  d'un même milieu immergées dans un second milieu, s'exprime à partir de la constante de Hamaker  $A$  et de la distance centre à centre  $d$  des deux sphères selon [31] :

$$V_{vw}(s) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{s-4} + \frac{2}{s} + \ln \frac{(s-4)}{s} \right] \quad (29)$$

avec  $s = (d/R_{hs})^2$ .

#### **-Estimation de la constante de Hamaker**

La constante de Hamaker reflète principalement la différence de polarisabilité entre deux milieux. Dans notre cas, nous prendrons pour milieu 1 le cœur d'eau des micelles et pour milieu 2 le solvant cristal liquide 5CB isotrope. Une estimation de la constante de Hamaker, basée sur la théorie de Lifshitz, est donnée par J. Israechvili [30] selon :

$$A = A_{\nu=0} + A_{\nu>0}$$

$$\text{avec } A_{\nu=0} = \frac{3}{4} k_B T \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_2}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \text{ et } A_{\nu>0} \approx \frac{3h\nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_2^2)^2}{(n_1^2 + n_2^2)^3} \quad (30)$$

Le calcul requiert les valeurs des indices optiques  $n_1 (=1.33)$  et  $n_2 (=1.56)$  [32] dans le domaine du visible ( $\nu > 0$ ) et des constantes diélectriques  $\epsilon_1 (=80)$  et  $\epsilon_2 (=10)$  [33] à très basse fréquence ( $\nu = 0$ ) respectivement de l'eau et du 5CB. Nous utiliserons une valeur typique de la fréquence d'absorption électronique en UV de  $\nu_e = 3.10^{15}$  Hz [30] pour l'eau et le 5CB. La valeur obtenue est effectivement importante,  $A \approx 5 k_B T$ , en comparaison des valeurs habituelles

entre l'eau et les alcanes linéaires ( $A \approx 1 k_B T$ ). Notons que la relation (30) donne  $A$  en unité Joule, mais nous exprimerons par la suite ce paramètre en unité  $k_B T$ .

#### -Calcul du facteur de structure

Les différents calculs de facteur de structure ont été faits à partir de programmes FORTRAN dérivés d'un code, fourni par L. Belloni, qui permet de déterminer le facteur de structure d'une solution de sphères dures interagissant par potentiels de paires. Le calcul repose sur une résolution numérique de l'équation d'Ornstein-Zernike [18], couplée à une relation de clôture de type HNC (acronyme de HyperNetted Chain). Le facteur de structure est ensuite obtenu par la transformée de Fourier inverse de la fonction de corrélation de paires calculée [12].

La figure 24 montre comment évolue le facteur de structure lorsque la constante de Hamaker et le rayon de sphère dure varient au voisinage des valeurs discutées précédemment.

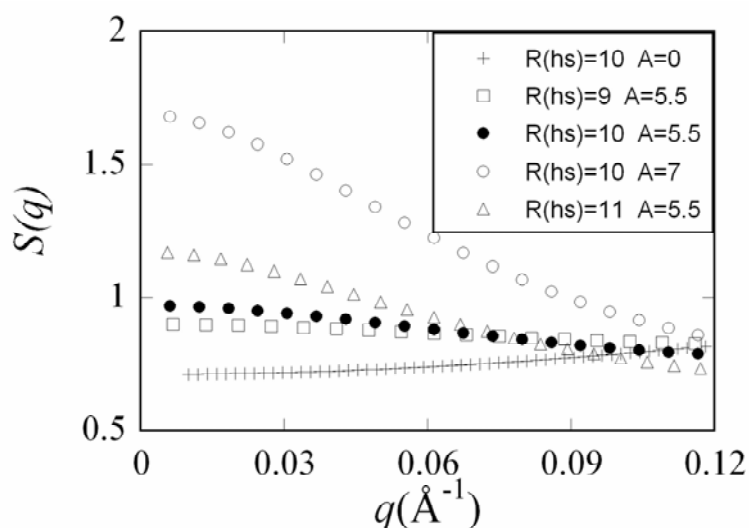


Figure 24 : Spectres théoriques de facteur de structure pour différents rayons de sphères dures  $R_{hs}$  ( $\text{\AA}$ ) et constantes de Hamaker  $A$  ( $k_B T$ ) en condition non diluée ( $\phi=0.18$ ). L'allure des spectres est sensible à la valeur de la constante d'Hamaker.

Un choix de paramètres tels que :  $A \approx 5.5 k_B T$  et  $R_{hs} \approx 10 \text{\AA}$  conduit donc bien à un spectre de facteur de structure d'allure quasi-plate et très proche de 1.

Nous avons donc maintenant un modèle simple de la microémulsion à haute température ( $T=60^\circ\text{C}$ ). Celle-ci est composée de micelles inverses sphériques de petites tailles (rayon total, comprenant le cœur d'eau et la couronne de surfactant, inférieur à  $20 \text{\AA}$ ), qui interagissent via un potentiel répulsif de sphère dure couplé à une forte interaction attractive de Van der Waals.



4-β-f) Microémulsions eau dans 5CB

Les résultats de l'analyse précédente sont différents des résultats obtenus dans les alcanes linéaires mais se rapprochent fortement de ceux observés dans des aromatiques (cf. 2-γ-a). Il semblerait que la forte courbure du film de DDAB ne permettent ici qu'un gonflement très limité en eau permettant la présence de micelles quasi-sphériques dans la zone d'extension. Les ternaires avec le 5CB comme solvant seraient donc très proches des systèmes étudiés dans certains aromatiques comme le toluène. Nous avons vérifié cela par la conductivité des microémulsions dans le 5CB en fonction de la température et de la teneur en eau.

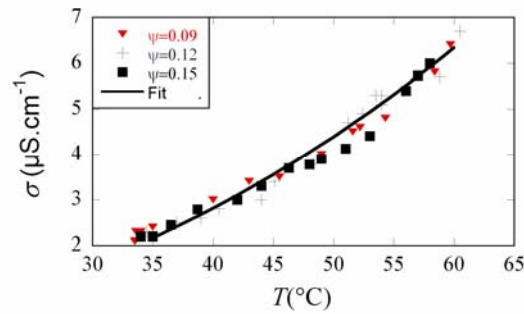


Figure 25 : Conductivité de la microémulsion eau/DDAB/5CB lors d'une traversée en eau pour une fraction volumique de micelles  $\phi=0.1$ . L'ajustement théorique (trait plein) correspond au modèle de fluctuations de charges [34] pour un rayon de micelle de 12.2 Å.

La figure 25 montre une conductivité non nulle de la microémulsion qui évolue sensiblement avec la température du système mais qui est peu sensible à la quantité d'eau introduite. La conductivité observée est compatible avec les modèles de fluctuations de charges [34]. Considérons des micelles inverses sphériques formé par  $N_1$  surfactants monovalents renfermant  $N_2$  contre-ions dans l'eau. Du fait de l'électroneutralité, les moyennes vérifient  $\langle N_1 \rangle = \langle N_2 \rangle = N$ . Cependant, l'existence de fluctuations de charges n'assure pas l'électroneutralité de chaque micelle et une conductivité de la forme

$$\sigma = \frac{\rho e^2}{6\pi\eta r} \langle Z^2 \rangle$$

traduit la conductivité d'un électrolyte composé d'une densité  $\rho$  « d'ions » de rayon  $r$  et de charge  $Z = N_2 - N_1$  dans un solvant de viscosité  $\eta$ . La valeur de  $Z^2$  est reliée à l'énergie coulombienne nécessaire pour charger une micelle et on obtient (modèle de Eicke [34]) :

$$\langle Z^2 \rangle \approx \frac{4\pi k_B T \epsilon_0 \epsilon r}{e^2} \quad \text{d'où} \quad \sigma = \frac{\epsilon_0 \epsilon k_B T \phi}{2\pi\eta r^3}$$

où  $\epsilon$  est la permittivité diélectrique du solvant ( $\epsilon \approx 10$  pour le 5CB) et  $\eta$  la viscosité du solvant. La dépendance de la conductivité avec la température peut s'expliquer simplement à partir de

la dépendance thermique de la viscosité du 5CB. Mesurée à l'aide d'un viscosimètre d'Ubbelohde, la viscosité décroît en effet de 30 à 10 mPa.s entre 35 et 60°C. L'ajustement des points expérimentaux de la figure 25 a pu ainsi être obtenue avec la formule précédente sur toute la gamme de température pour un rayon unique  $r=12.2\text{\AA}$ . Ce bon ordre de grandeur indique que le modèle de fluctuation de charge est pertinent dans notre système. Un modèle plus complet devrait tenir compte des permittivités des chaînes de surfactant, différente de celle du solvant dans notre cas. Notons enfin que l'évolution observée est une première indication que la forme des micelles ne change pas avec la température (voir chapitre 5).

#### 4-γ) D'autres mésophases à 60°C dans le 5CB ?

Comme nous avons pu le voir en (4-α), le domaine d'existence de la microémulsion est très réduit pour le système DDAB/Eau/5CB ( $\psi$  est compris entre 0.05 et 0.15). Cela ne permet donc pas de variation importante de la taille des micelles, ni de leur morphologie. Nous avons modifié la microémulsion initiale DDAB/eau/5CB afin d'accroître son domaine d'extension en eau (et donc la taille des agrégats), et d'explorer la possibilité d'obtention d'autres mésophases dans le 5CB isotrope. Pour ce faire, nous avons adopté une stratégie couramment utilisée dans les systèmes lyotropes, consistant à ajouter un cosurfactant au système initial [6]. Par ailleurs, pour confirmer que les propriétés mésomorphes du solvant n'interviennent pas à la température d'étude, nous avons étudié des systèmes voisins mais avec des solvants non mésogéniques (*i.e.* sans phase cristal liquide).

##### 4-γ-a) Variation de la courbure spontanée

Pour obtenir des changements de taille et/ou de morphologie des agrégats, nous avons modifié la composition de la microémulsion initiale en ajoutant une deuxième entité amphiphile au système, un cosurfactant, afin d'agir sur le rayon de courbure spontané de la monocouche de surfactants décorant le cœur d'eau. Le cosurfactant principalement utilisé est le bromure de dodécyltriméthylammonium (DTAB), pour des raisons géométriques et parce qu'il est chimiquement très proche du DDAB (cf. figures 26 et 27) : le DDAB et le DTAB sont des surfactants cationiques, respectivement à double et à simple chaîne en C<sub>12</sub>.

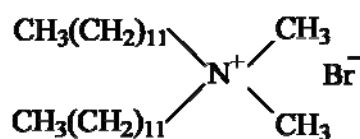


Figure 26 : Molécule de DDAB (bromure de didodécyltriméthylammonium).

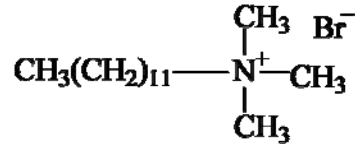


Figure 27 : Molécule de DTAB (bromure de dodécyltriméthylammonium).

Le DTAB présente une aire par tête polaire légèrement plus petite que le DDAB, soit respectivement  $63\text{\AA}^2$  et  $68\text{\AA}^2$  dans les solvants alcanes linéaires [27]. Son volume est par contre bien moindre pour une même longueur de chaîne. Le DDAB possède une courbure moyenne spontanée négative (comptée positivement du côté des chaînes aliphatiques) contrairement au DTAB qui lui, présente une courbure spontanée positive. L'ajout de DTAB aux microémulsions de DDAB décourbe la monocouche de surfactant [35], [36], [37]. En jouant sur les concentrations relatives de DDAB et de DTAB, on peut ainsi agir sur la courbure spontanée de la monocouche.

**Rappel :**

Notre approche en terme de courbure fait implicitement référence à l'élasticité des films moléculaires. Pour une micelle (sphérique) de rayon  $R$ , rappelons que la courbure est donnée par  $c=1/R$ . Si l'on compte positivement la courbure du côté des chaînes aliphatiques, elle vaut  $c= -1/R$  dans le cas des micelles inverses. Dans un cadre plus général, une monocouche (assimilée à une surface) est décrite localement à l'aide de ses deux courbures principales  $c_1$  et  $c_2$  (dans le cas de la micelle sphérique  $c_1=c_2$ ). Elle possède une courbure spontanée moyenne  $c_0$ , telle que  $c_0=c_1+ c_2$  au minimum d'énergie. L'énergie de déformation élastique  $dE_{el}$ , due à la courbure d'une aire élémentaire  $dA$  de ce film, peut s'écrire d'après Helfrich [38] :

$$dE_{el} = \left[ \frac{1}{2} \kappa (c_1 + c_2 - c_0)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right] dA \tag{31}$$

où  $\kappa$  et  $\bar{\kappa}$  sont respectivement le module de courbure moyenne et le module de courbure gaussienne.

**4-γ-b) Diagramme de phase**

Le diagramme quaternaire des monophasés du système DDAB/DTAB/Eau/5CB à  $T=60^\circ\text{C}$  est donné sur la figure 28.

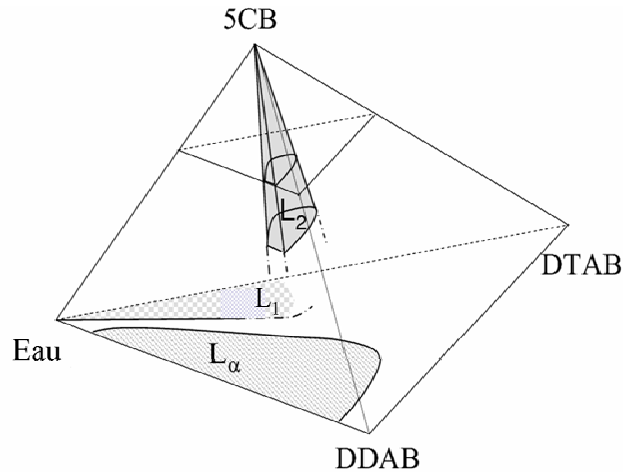


Figure 28 : Schéma du diagramme de phase quaternaire du système DDAB/DTAB/Eau/5CB à  $T=60^{\circ}\text{C}$ . La microémulsion ( $L_2$ ) est l'unique mésophase présente dans la région diluée en 5CB.

Dans la partie où le solvant majoritaire est le 5CB, le domaine de la microémulsion ( $L_2$ ) correspond à la seule mésophase observée. Les frontières de la phase  $L_2$  reposent sur des lignes de dilution en 5CB. Les coupes de cette partie, à une valeur de  $\phi$  fixée, forment ainsi des diagrammes de phase ternaires qui sont analogues à celui donné figure 29.

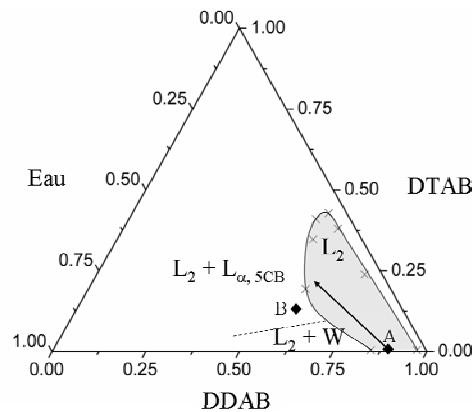


Figure 29 : Diagramme de phase ternaire à  $T=60^{\circ}\text{C}$  correspondant à une coupe transversale du quaternaire pour une fraction volumique d'agrégats  $\phi=0.18$ . Notons que le point A se réfère à la même composition que le point A de la figure 17.

On remarque que le domaine d'extension de la phase  $L_2$  (zone grise de la figure 29) est très peu étendu. En ajoutant du DTAB à la microémulsion initiale (système DDAB/Eau/5CB), on élargit peu la phase  $L_2$  qui, de plus, n'existe qu'en-dessous d'un rapport massique critique DTAB/DDAB de  $w_r=0.8$ . Lorsque la quantité maximale d'eau admissible pour la phase  $L_2$  est atteinte, au niveau du contour droit de la zone grise (cf. figure 29), on observe deux différents types de démixtion selon la valeur du paramètre  $w_r$  ( $0 \leq w_r \leq 0.8$ ). Pour les faibles ajouts de DTAB ( $w_r < 0.15$ ), la région biphasique alors observée consiste en deux phases isotropes. La

phase  $L_2$  est en coexistence avec une phase riche en eau. La figure 30 montre le type de texture alors observé en microscopie optique.

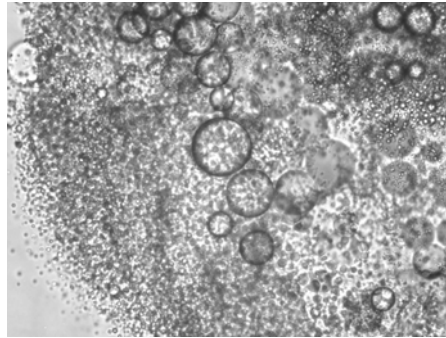


Figure 30 : Observations en microscopie optique, entre polariseurs parallèles, des textures obtenues à la démixtion de la microémulsion, pour  $w_r=0.1$ , lorsque la quantité maximale d'eau admissible pour la phase  $L_2$  est atteinte. On voit ici deux phases isotropes en coexistence.

Pour des ajouts plus conséquents en DTAB ( $w_r \geq 0.15$ ), une phase biréfringente coexistant avec la phase  $L_2$  est détectée. La phase biréfringente n'est pas située, nous le verrons, dans le plan de coupe du diagramme ternaire de phase donné figure 29, mais vers la base de la pyramide du diagramme quaternaire (cf. figure 28). Les observations en microscopie optique, en conditions de polariseurs croisés, de cette phase biréfringente montrent des textures caractéristiques de phase lamellaire (cf. figure 31) telles que des stries huileuses ou des domaines à conique focales [39]. Par la suite, nous appellerons cette phase lamellaire  $L_{\alpha,5CB}$ .

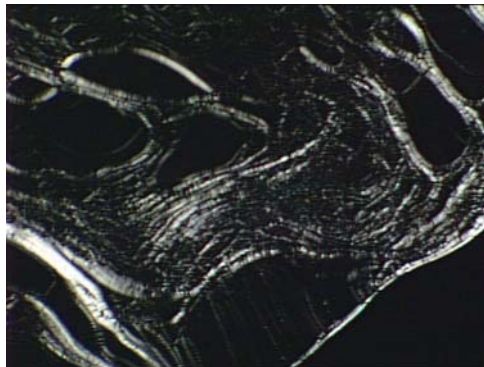


Figure 31 : Observation en microscopie optique, en condition de polariseurs croisés, de la phase biréfringente observée dans la zone biphasique correspondant au point B de la figure 29.

#### 4- $\gamma$ -c) La phase lamellaire $L_{\alpha,5CB}$

Nous avons caractérisé la phase lamellaire  $L_{\alpha,5CB}$  en utilisant la diffusion des rayons X. L'allure des spectres X obtenus dans la zone biphasique, au voisinage de la microémulsion, est donnée figure 32. Etant en présence de deux phases, la signature de la microémulsion est

maintenant entachée d'un pic de Bragg à  $q^*$  révélant la phase lamellaire. La périodicité  $d^*$  correspondante (distance entre deux bicouches) est donnée par [20] :

$$d^* = \frac{2\pi}{q^*} \quad (32)$$

Cette périodicité est relativement petite (31.4 Å), ce qui indique une proportion en 5CB faible dans la phase  $L_{\alpha,5CB}$ . Cet exemple (cf. figure 32) correspond au point B de la figure 29 ( $\phi=0.3$ ,  $w_r=0.4$ ,  $\psi=0.3$ ). La périodicité de la phase lamellaire obtenue au voisinage de la frontière (limite supérieure de la quantité d'eau admissible) est toujours de l'ordre de 30 Å, indépendamment de la fraction volumique  $(1-\phi)$  en solvant 5CB. Or, le domaine de la phase  $L_2$  du quaternaire de phase s'appuie sur des droites de dilution en solvant 5CB. De ce fait, la phase lamellaire  $L_{\alpha,5CB}$  de la région biphasique proche du domaine de la phase  $L_2$  a une teneur en eau au moins égale à celle-ci ( $\psi=0.3$  dans l'exemple précédent). C'est pourquoi nous allons faire l'approximation dans l'exemple donné ci-dessus, d'une teneur en eau dans la phase  $L_{\alpha,5CB}$  vérifiant :  $\psi=0.3$ .

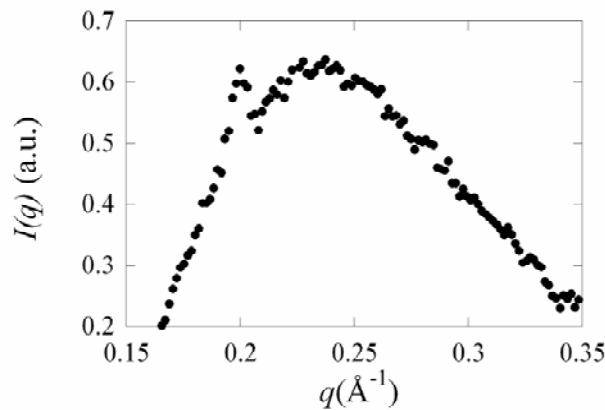


Figure 32 : Spectre de diffusion de rayon X d'un échantillon obtenu à la démixtion de la microémulsion par ajout d'eau (cf. point B de la figure 29 ;  $\phi=0.3$  ;  $w_r=0.4$ ,  $\psi=0.3$ ). Le spectre révèle la signature de la microémulsion, qui est maintenant entachée d'un pic de Bragg indiquant la présence d'une phase lamellaire.

Quelle est donc la quantité de 5CB incorporée dans  $L_{\alpha,5CB}$  ? Comparons la périodicité de  $L_{\alpha,5CB}$ , à celle d'une phase lamellaire  $L_{\alpha}$  obtenue dans un ternaire DDAB/DTAB/Eau sans cristal liquide (située au niveau de la base du quaternaire donné figure 28), pour des compositions relatives en surfactants et en eau équivalentes ( $w_r=0.4$  et  $\psi=0.3$ ). Pour ce faire, une série de phases lamellaires  $L_{\alpha}$ , avec  $w_r=0.4$  et  $\psi$  variable ( $0.4 \leq 1-\psi \leq 0.55$ ), est réalisée et ainsi différents degrés de gonflement en eau de  $L_{\alpha}$  (voir figure 33) sont obtenus.

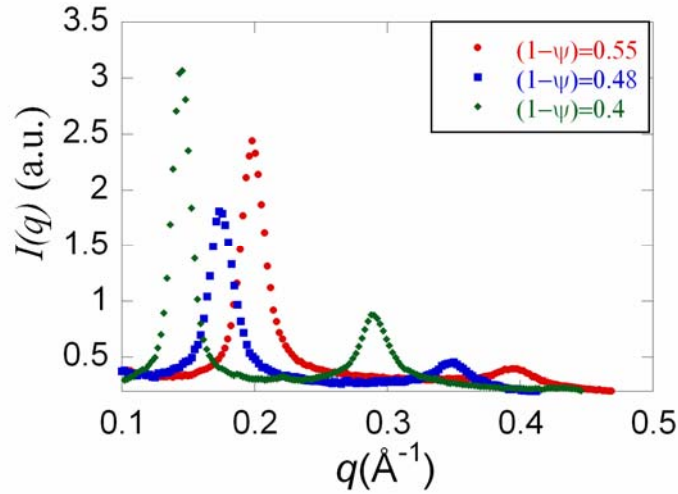


Figure 33 : Spectre de diffusion X sur des phases lamellaires ( $w_r=0.4$  et  $0.4 \leq \psi \leq 0.55$ ) DDAB/DTAB/eau sans cristal liquide. Ces phases sont situées à la base du quaternaire de phase montrée figure 28. Les différentes positions des pics de Bragg au premier ordre permettent de remonter à la périodicité, c'est-à-dire à la distance entre deux bicouches consécutives.

A partir des positions  $q^*$  des différents pics de Bragg de premier ordre (cf. figure 33), obtenues pour chaque valeur  $\psi$ , on peut obtenir l'épaisseur entre deux bicouches  $E_B$  par la relation suivante :

$$d^* = \frac{E_B}{1-\psi} \quad (33)$$

Le graphique de la figure 34 montre l'ajustement linéaire, utilisant la loi de dilution de la relation (33), à partir des points expérimentaux (cf. figure 33).

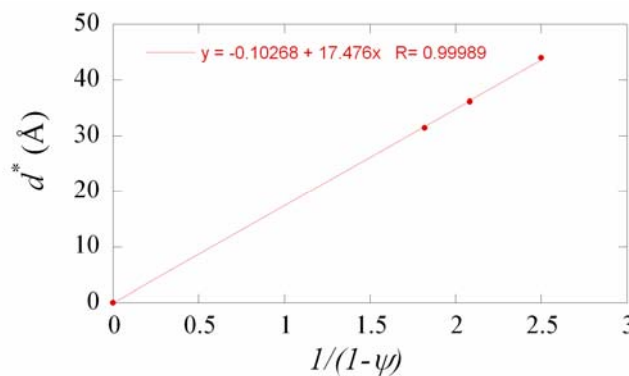


Figure 34 : La distance caractéristique  $d^*$  correspondant à la périodicité est une fonction linéaire de  $1/(1-\psi)$ . Le coefficient de proportionnalité est  $E_B \approx 17.5 \text{ \AA}$ , par identification avec la relation (33).

On obtient alors  $E_B \approx 17.5 \text{ \AA}$ , valeur qui est compatible avec celle de la littérature [27] de  $24 \text{ \AA}$  pour une phase  $L\alpha$  sans DTAB (i.e.  $w_r=0$ ). La périodicité des bicouches de  $L\alpha$  pour la

composition  $w_r = 0.4$  et  $\psi = 0.3$  est extrapolée à partir de  $EB = 17.5 \text{ \AA}$ , et le calcul donne  $d^* = 25 \text{ \AA}$ . La différence entre les périodicités de  $L_{\alpha,5CB}$  et  $L_{\alpha}$  indique une faible teneur en 5CB dans la phase  $L_{\alpha,5CB}$ . Ainsi, le 5CB occupe une épaisseur de l'ordre de  $6 \text{ \AA}$  au sein des bicouches de cette phase. Cette faible teneur volumique, typiquement de 10%, correspond également aux teneurs maximales en 5CB que nous avons pu incorporer dans des phases lamellaires DDAB/DTAB/eau.

#### 4- $\gamma$ -d) L'extension de la phase $L_2$

Nous avons vu que la phase  $L_2$  a un domaine d'extension assez limité, et la quantité d'eau admissible au sein de cette phase reste limitée ( $0.05 \leq \psi \leq 0.25$ ) malgré l'ajout du co-surfactant DTAB. Nous pouvons estimer les tailles maximales obtenues, avec ou sans ajout de DTAB, en utilisant l'aire par tête polaire ( $a \approx 66 \text{ \AA}^2$ ), obtenue pour le DDAB en (4- $\gamma$ -a), assimilé pour le DTAB.

En notant, pour une composition DDAB/DTAB donnée par  $w_r$  :  $N$  le nombre de micelles formées,  $V_{eau}$  et  $V_{surf}$  les volumes respectifs d'eau et de surfactant,  $n_{DDAB}$  et  $n_{DTAB}$  les nombres de molécules de DDAB et de DTAB,  $M_{DDAB}$  et  $M_{DTAB}$  les masses molaires du DDAB et du DTAB,  $\rho$  la masse volumique des surfactants,  $v$  le volume d'un ion brome et  $R$  le rayon du cœur des micelles inverses sphériques, on a les relations suivantes :

$$N 4 \pi R^2 = (n_{DDAB} + n_{DTAB}) \times a \quad (34)$$

$$N \frac{4}{3} \pi R^3 = V_{eau} + V_{Br} \quad (35)$$

En divisant (35) par (34), on obtient alors :

$$R = \frac{3V_{eau}}{a(n_{DDAB} + n_{DTAB})} + \frac{3v}{a} \quad (36)$$

Or d'après la définition de  $\psi$  donnée en (4- $\alpha$ ), nous posons :

$$\frac{V_{eau}}{V_{surf}} = \frac{\psi}{1 - \psi} \quad (37)$$

D'après la définition de  $w_r$  donnée en (4- $\delta$ -b), nous posons :

$$w_r = \frac{m_{DTAB}}{m_{DDAB}} \quad (38)$$

En injectant (37) et (38) dans (36), on obtient :

$$R = \frac{3\psi V_{surf}}{a(1 - \psi)(n_{DDAB} + n_{DTAB})} + \frac{3v}{a} \quad (39)$$



Puis

$$R = \frac{3\psi(m_{DDAB} + m_{DTAB})}{a\rho N_A(1-\psi)\left(\frac{m_{DDAB}}{M_{DDAB}} + \frac{m_{DTAB}}{M_{DTAB}}\right)} + \frac{3v}{a} \quad (40)$$

Finalement

$$R = \frac{3\psi M_{DDAB}(1+w_r)}{a\rho N_A(1-\psi)\left(1+w_r \times \frac{M_{DDAB}}{M_{DTAB}}\right)} + \frac{3v}{a} \quad (41)$$

En utilisant les valeurs de  $M_{DDAB}$  et  $M_{DTAB}$  données dans le tableau 2, nous obtenons des valeurs de rayon maximale de cœur d'eau suivantes :

sans DTAB :  $R=7.6 \text{ \AA}$  avec  $\psi=0.15$  et  $w_r=0$

avec DTAB:  $R=12.8 \text{ \AA}$  avec  $\psi=0.25$  et  $w_r=0.18$

	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )
DDAB	462.63
DTAB	308.34

Tableau 2 : Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) des surfactants DDAB et DTAB.

Ceci implique que nous pouvons, au mieux, doubler le rayon maximal des micelles inverses de la phase  $L_2$  de la microémulsion initiale (DDAB/eau/5CB) à « l'aide » du co-surfactant DTAB. Ces estimations sont à mettre en parallèle avec l'évolution des spectres de diffusion des rayons X (figure 35) sur la phase  $L_2$  au cours d'une « traversée en eau ». Cela revient à balayer pour un  $w_r$  fixé, la teneur en eau ( $\psi$ ) de la microémulsion (cf. flèche rouge de la figure 36). La figure 35 montre un exemple de spectres de diffusion obtenues lors d'une « traversée en eau » ( $w_r=0.34$ ,  $\phi=0.3$ ,  $0.04 \leq \psi \leq 0.2$ ).

Qualitativement, l'exemple de la figure 35 montre que la bosse caractéristique de la microémulsion se déplace très légèrement vers la gauche (*i.e.* vers des valeurs de  $q$  plus faibles) avec l'augmentation du paramètre  $\psi$ . D'après ce qui a été vu en (4- $\gamma$ -a), la position en  $q$  de cette bosse est sensible à la localisation de l'anneau des ions  $\text{Br}^-$ . En se plaçant dans l'espace direct, on peut en déduire que le rayon de cet anneau, où les ions  $\text{Br}^-$  sont confinés, augmente par ajout d'eau. Autrement dit, le cœur d'eau des micelles s'accroît légèrement avec

l'ajout d'eau, conformément à la relation (41). Quantitativement, la taille du cœur d'eau s'échelonne de 7 à 9Å sur l'exemple de la figure 35.

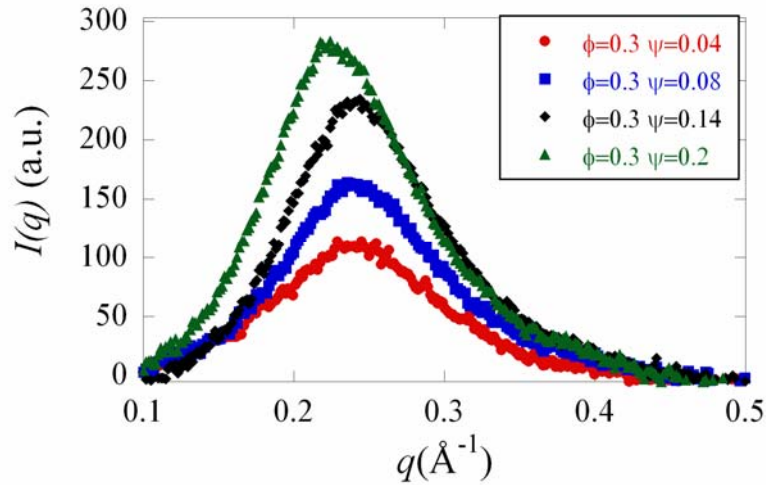


Figure 35 : Spectres de diffusion des rayons X sur des échantillons où  $w_r=0.34$  et  $\phi=0.3$  pour une gamme de  $\psi$  allant de 0.04 à 0.2.

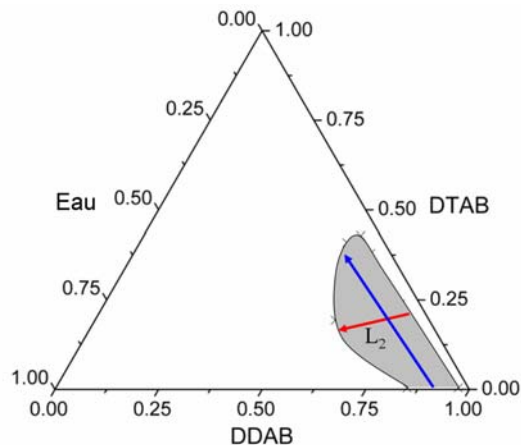


Figure 36 : Augmentation de la taille des micelles : suivant la flèche rouge on augmente  $\psi$  avec  $w_r$  fixé. Augmentation de la courbure spontanée : suivant la flèche bleue on augmente  $w_r$  avec  $\psi$  fixé.

Nous venons ainsi de mettre en évidence le phénomène du faible accroissement des micelles lors d'une traversée en eau en suivant une direction latérale (voir flèche rouge sur la figure 36), à l'intérieur du domaine de  $L_2$  sur le diagramme ternaire de phase.

L'accroissement très limité de la taille des micelles, ainsi que l'apparition de la phase lamellaire pour les plus grandes tailles, est cohérente avec la présence des forces attractives de Van der Waals discutée précédemment. En effet, le calcul (programme de L. Belloni) de simulation du facteur de structure théorique diverge (cf. figure 37) à partir d'un rayon critique

de micelle  $R_{hs} > 12.6 \text{ \AA}$ , pour une constante d'Hamaker  $A = 5.5k_B T$ , indiquant alors la déstabilisation de la microémulsion. Cela montre que l'extension de la taille des micelles ( $R_{hs}$ ) de la phase  $L_2$  conduit rapidement à sa déstabilisation, à partir d'une taille critique théorique de  $12.6 \text{ \AA}$ , ce qui est tout à fait compatible avec nos données expérimentales.

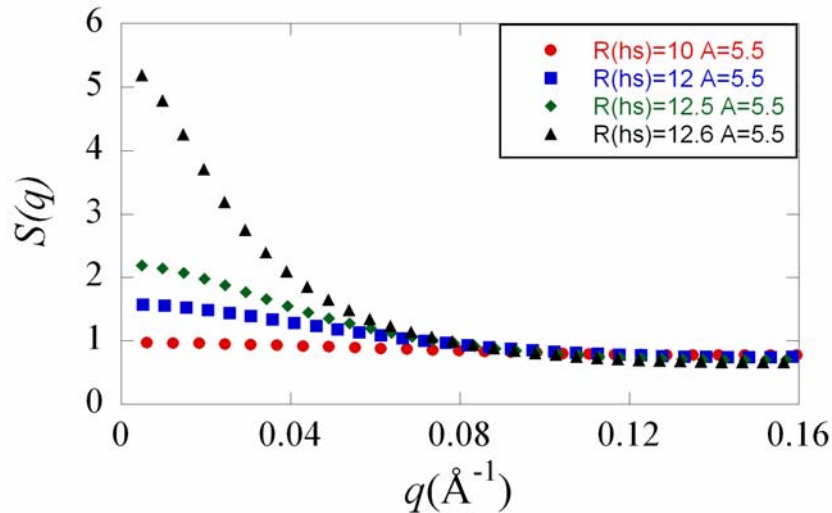


Figure 37 : Courbes théoriques du facteur de structure pour différents rayons de sphères dures  $R_{hs}(\text{\AA})$  et avec une constante d'Hamaker  $A = 5.5k_B T$  en condition non diluée ( $\phi = 0.18$ ). La forte remontée pour  $R_{hs} = 12.6 \text{ \AA}$  est la signature de la déstabilisation de la microémulsion menant à la démixtion.

#### 4-δ) Solvants non mésogènes comparables au 5CB

##### 4-δ-a) Aspects physico-chimiques

L'extension limitée de la phase  $L_2$  peut s'expliquer par des interactions attractives de Van der Waals entre micelles. Ces interactions ont pour principale cause le fort contraste de polarisabilité entre deux milieux : le cœur d'eau des micelles et le cristal liquide 5CB. Pour vérifier définitivement que les résultats précédents sont indépendants du caractère « cristal liquide » du 5CB, nous avons étudié des systèmes DDAB/DTAB/Eau, en utilisant des solvants isotropes se rapprochant de ce dernier. Ces solvants ont des polarisabilités et des propriétés physico-chimiques plus ou moins comparables au 5CB isotrope. L'idée sous-jacente est de faire varier la constante d'Hamaker entre les cœurs d'eau et ces solvants, afin d'observer le comportement des mélanges en terme de diagramme de phase.

Par quel type de solvant (non cristal liquide) peut-on substituer le cristal liquide 5CB isotrope ? Le plus simple est d'en formuler un, qui possède des propriétés physico-chimiques

voisines de celles du 5CB. Ainsi, nous avons utilisé un mélange de para-tolunitrile (cf. figure 38) et de décane.

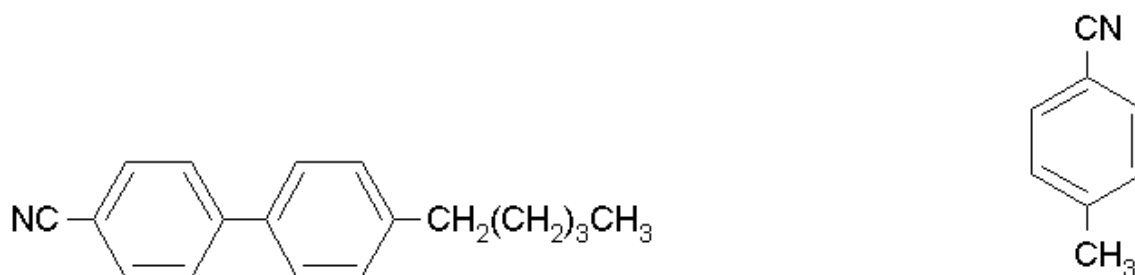


Figure 38 : (gauche) Molécule de 5CB. (droite) Molécule de para-tolunitrile.

Le para-tolunitrile (cf. figure 38) se présente sous la forme d'un cristal moléculaire fondant à 30°C. La molécule de para-tolunitrile possède un groupe C≡N porté par un noyau aromatique, comme pour le 5CB. Le para-tolunitrile est miscible dans le décane, ce qui permettra dans le cadre d'un mélange décane/para-tolunitrile approprié, de retrouver la même proportion de chaînes aliphatiques que dans le 5CB. Le substitut du 5CB est un mélange volumique de para-tolunitrile (80%) et de décane (20%) que nous appellerons T80. Il est limpide au-dessus de 16°C ce qui nous permet de l'utiliser à température ambiante. Sa densité électronique équivaut à celle du 5CB. Le solvant T80 devrait permettre d'obtenir un système se rapprochant le plus possible de notre système mixte initial (forte constante d'Hamaker entre l'eau et le solvant) ; puis d'autres solvants de compositions variées para-tolunitrile/décane s'en éloigneront progressivement. Ainsi, trois solvants distincts appelés T50 (para-tolunitrile 50%/décane 50%), T16 (para-tolunitrile 16%/décane 84%) et T0 (décane 100%) auront successivement des contrastes de polarisabilité de plus en plus faibles avec l'eau. Les constantes d'Hamaker correspondantes à chaque situation solvant-eau, et calculées à partir des indices optiques mesurées à l'aide d'un réfractomètre, sont données dans le tableau 3 (droite).

								$A(k_B T)$	
	T80	T50	T16	T0	5CB	PMMA	eau	T80-eau	3.5
$n$	1.502	1.471	1.428	1.412	1.56	1.49	1.33	T50-eau	2.1
$\varepsilon$	2	2	2	2.0	2.3	2.6	78.5	T16-eau	1.4
								T0-eau	1.2
								5CB-PMMA	0.6

Tableau 3 : (Gauche) Indices de réfraction  $n$  aux fréquences optiques et constantes diélectrique  $\varepsilon$  à très basse fréquence. (Droite) Constantes d'Hamaker  $A(k_B T)$  pour différentes interfaces calculées à partir de la relation (30).

4-δ-b) Diagrammes de phase

Les diagrammes de phase ternaires DDAB/DTAB/Eau pour les différents solvants T80, T50, T16 et T0, pour une même valeur  $\phi=0.2$ , sont donnés dans les figures 39 et 40. Les diagrammes de phase montrent l'évolution du domaine de la phase  $L_2$  avec quatre solvants de polarisabilités différentes. Constatons tout d'abord que le diagramme de phase avec le T80 (cf. figure 39 gauche) possède la même allure que le diagramme de phase avec le 5CB (cf. figure 29).

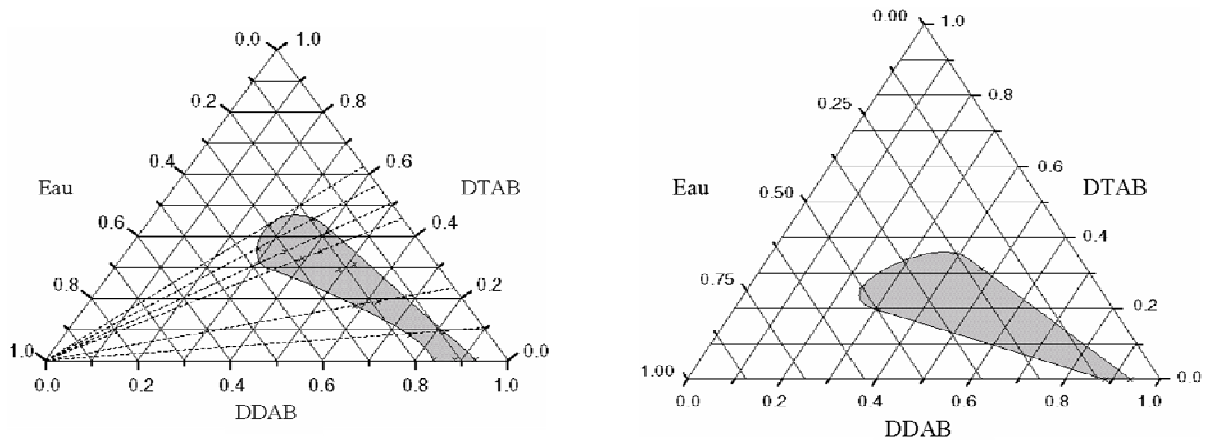


Figure 39 : Diagrammes de phase ternaires à  $\phi=0.2$ , établis respectivement avec les solvants T80 (gauche) et T50 (droite). La zone grisée correspond au domaine de stabilité de la phase  $L_2$ .

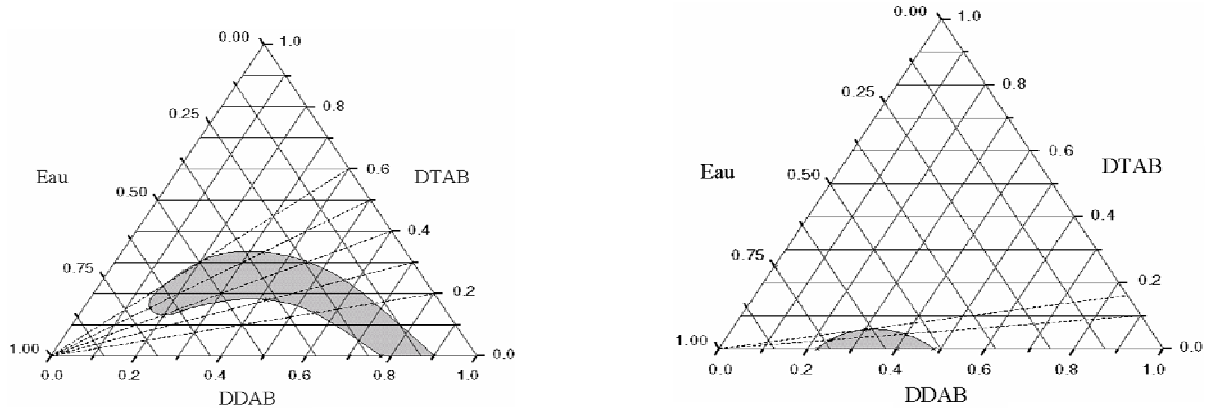


Figure 40 : Diagrammes de phase ternaires à  $\phi=0.2$ , établis respectivement avec les solvants T16 (gauche) et T0 (droite). La zone grisée correspond au domaine de stabilité de la phase  $L_2$ .

Le « mimétisme » du 5CB est donc bien réussi en terme de diagramme de phase. Remarquons ensuite, que la variation de la teneur en para-tolunitrile dans le solvant modifie de façon importante le volume d'eau admissible par la phase  $L_2$ . Le contraste de polarisabilité entre le solvant et l'eau semble donc un paramètre pertinent pour décrire la stabilité de ces systèmes.

Ainsi, dans les situations où le solvant a un fort contraste de polarisabilité avec l'eau (T80 et T50), la phase  $L_2$  (cf. figure 39) s'étend sur un domaine étroit en eau, ce qui implique une faible variation de la taille des micelles autour de leur rayon de courbure optimale.

Nous avons également observé qu'un ajout faible (typiquement 3%) de para-tolunitrile dans le solvant déplace rapidement le « pied de base » (le côté eau/DDAB), du diagramme ternaire de la microémulsion, vers la droite. Il est donc vraisemblable que la courbure spontanée (en valeur absolue) du DDAB soit donc également fortement augmentée. De façon analogue à ce qui a été montré en (4- $\beta$ -d), les groupements aromatiques auraient ainsi tendance à mouiller partiellement les chaînes aliphatiques des surfactants et à renforcer la courbure spontanée, initialement négative, des micelles DDAB/Eau/Solvant. En utilisant le DDAB comme seul surfactant, les micelles sont courbées et donc petites ; l'ajout de DTAB permet de « décourber » la monocouche de façon importante, uniquement lorsque la quantité d'aromatique dans le solvant est faible (voir le comportement avec le solvant T16 figure 39). Dans ce cas, la taille des micelles n'est pas limitée par les interactions attractives de Van der Waals.

#### 4- $\delta$ -c) Rôle des interactions de Van der Waals

Dans la littérature, des études de microémulsions inverses, utilisant un solvant aromatique, montrent que la force des interactions attractives de Van der Waals peut être reliée au degré de pénétration du solvant, au niveau des chaînes aliphatiques des surfactants [40], tandis que d'autres décrivent ces interactions attractives en considérant la polarisabilité du solvant vis-à-vis du milieu aqueux [41]. La nuance entre les deux descriptions se fait sur la portée des interactions attractives de Van der Waals. Dans le premier cas, ce sont des interactions de très courte portée, alors que dans le second cas il s'agit d'interactions de courte à moyenne portée [42]. Dans les deux cas, les interactions attractives sont reliées au domaine d'extension en eau ; à savoir qu'une augmentation de taille de micelle (augmentation de  $\psi$ ) induit une attraction plus forte. Il est à noter qu'une phase lamellaire (monophasique) n'existe que dans le cas du système dont le solvant est T0 [8]. Dans les trois autres cas, nous ne l'obtenons plus, en dehors d'une région très pauvre en solvant. Dans les systèmes micellaires inverses classiques, c'est-à-dire avec des solvants usuels tels que le décane ou le cyclohexane, les constantes d'Hamaker sont de l'ordre de  $1k_B T$  et la taille des agrégats peut varier jusqu'à 80-100Å. Dans les solvants aromatiques, la polarisabilité des solvants pouvant être parfois importante, la constante de Hamaker calculée entre l'eau et ces solvants est assez forte, ce qui limite l'extension des phases. Notons que des travaux de E.M. Terentjev [43], portant sur des

dispersions de nanoparticules de PPMA dans du 5CB isotrope, ont été réalisés pour des tailles de l'ordre de 250nm. La valeur de la constante d'Hamaker, dans ce cas précis (cf. tableau 3), est de  $0.6 k_B T$ . De notre point de vue, ceci pourrait expliquer simplement que ces nanoparticules de grande taille ont pu être stabilisées aisément dans la phase isotrope du 5CB.

Dans l'ensemble des systèmes utilisant les solvants T80 ou 5CB, la limite maximum du domaine d'extension en eau correspond à la situation où la phase  $L_2$  devient instable, et où une séparation de phase survient lors d'un léger ajout d'eau. De façon analogue à D.O. Shah [44], nous envisageons deux cas limites pour expliquer la stabilité des microémulsions en solvant aromatique, et plus particulièrement avec l'utilisation du 5CB. Le premier cas correspond à un écart par rapport à la courbure optimale de la monocouche de surfactant, qui fait apparaître une séparation de phase donnant naissance à une phase isotrope supplémentaire riche en eau. Ainsi dans ce cas, correspondant à  $w_r < 0.15$  (cf. 4- $\gamma$ -b), c'est la courbure spontanée de la monocouche de surfactant qui pilote la stabilité de la microémulsion. Dans le deuxième cas, ce sont les interactions qui pilotent la stabilité de la microémulsion avec une force augmentant avec la taille des agrégats [45]. De ce fait, même dans les systèmes où l'écart à la courbure spontanée permis est important, les interactions attractives entre agrégats empêchent de l'obtenir, et une démixtion survient bien avant que la quantité d'eau *a priori* admissible par la microémulsion soit atteinte. Dans la plupart des situations, ce sont deux phases en coexistence qui sont créées. Dans la nôtre, correspondant à  $w_r \geq 0.15$ , c'est une phase lamellaire extrêmement pauvre en solvant qui est créée.

En conclusion, la seule présence des interactions attractives de Van der Waals permet d'expliquer qualitativement l'ensemble de nos observations. Cette interaction limite la possibilité d'obtenir d'autres mésophases exotiques dans le 5CB.

# Chapitre 5

## *Comportements au voisinage de la transition isotrope-nématique*

Après avoir caractérisé le comportement des microémulsions à haute température, donc loin de la température de transition isotrope-nématique du 5CB, nous avons étudié l'évolution des spectres de diffusion lorsqu'on se rapproche de cette dernière. L'étude de ces spectres renseigne sur l'évolution des interactions inter-micellaires et apporte des informations complémentaires aux travaux récents [4], [15], [46] portant sur les interactions entre nanoparticules dans le domaine paranématique d'un cristal liquide.

### 5-α) Diagramme de phase en température

A  $T=60^{\circ}\text{C}$ , l'utilisation de DTAB nous permet d'obtenir un intervalle de taille de micelles certes limité, mais potentiellement utile pour l'étude des phénomènes se produisant au voisinage de la température de transition isotrope-nématique du solvant.

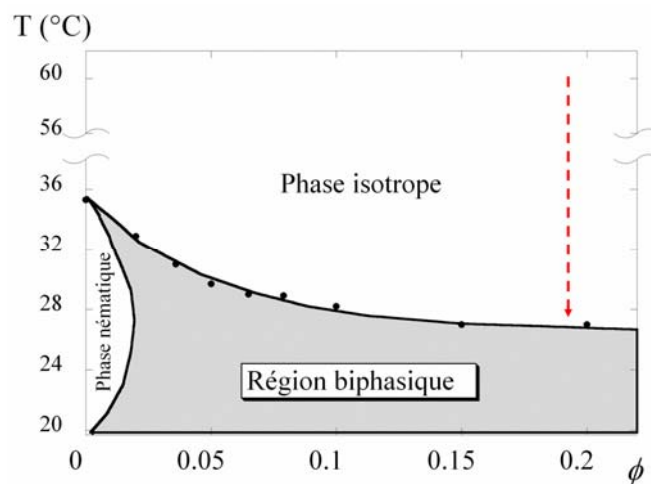


Figure 41 : Rappel du Diagramme de phase du système eau/DDAB/5CB en fonction de la température et de la fraction volumique en agrégats  $\phi$ , pour une valeur  $\psi=0.11$ . La flèche indique le système utilisé pour étudier l'effet de la température.

L'étude en température du domaine de la phase  $L_2$ , obtenue dans le système DDAB/DTAB/eau/5CB, est cependant rendue complexe par un autre phénomène : lorsqu'on



abaisse la température de la phase  $L_2$ , on observe deux types de démixtion selon la valeur du paramètre  $w_r$ .

Pour des valeurs de  $w_r$  inférieures à 0.18 (*i.e.* pour une faible teneur en DTAB), la phase  $L_2$  est stable en température jusqu'à la démixtion liée à l'apparition de la phase nématique. Le diagramme des phases en températures est identique à celui décrit dans (4- $\alpha$ ) et est rappelé sur la figure 41.

En revanche, pour des valeurs de  $w_r$  supérieures à 0.18 et pour  $\psi \geq 0.11$ , la microémulsion est déstabilisée à des températures bien au dessus de celles où la phase nématique apparaît. La démixtion alors observée donne naissance à une phase biréfringente. Les observations en microscopie optique couplées à des expériences de rayonnement X, indiquent qu'il s'agit d'une phase lamellaire (fig. 37).

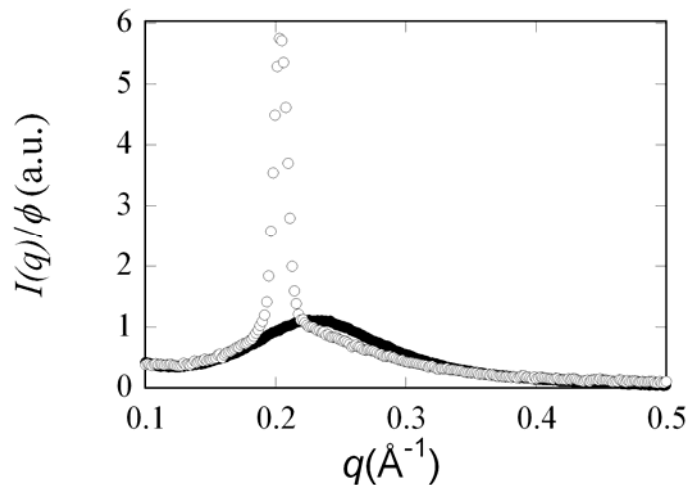


Figure 42 : Spectre de diffusion de rayons X obtenu pour un échantillon ( $w_r=0.66$  ;  $\phi=0.3$  ;  $\Psi=0.15$ ) de la phase  $L_2$  stabilisée à  $T=60^\circ\text{C}$  (points noirs) puis déstabilisée à  $T=50^\circ\text{C}$  (cercles). On remarque la signature caractéristique de  $L_2$  à  $60^\circ\text{C}$  et un pic de Bragg typique de la phase lamellaire obtenue lors de la démixtion à  $50^\circ\text{C}$ .

Cette phase lamellaire est analogue à celle décrite en (4- $\delta$ -c) ; c'est une phase lamellaire très peu gonflée en 5CB. En effet, la périodicité de cette phase  $L_{\alpha,5CB}$  est de 31 Å sur l'exemple de la figure 42. La microémulsion est ainsi déstabilisée bien avant l'apparition de la phase nématique. Ce phénomène a empêché l'étude de la dépendance des interactions au voisinage de  $T_{NI}$ , en fonction de la taille des agrégats. Le comportement en température du domaine de

la phase  $L_2$  en fonction de  $w_r$ , pour des teneurs en eau presque maximales (suivant la flèche de la figure 29), est schématisé sur la figure 43.

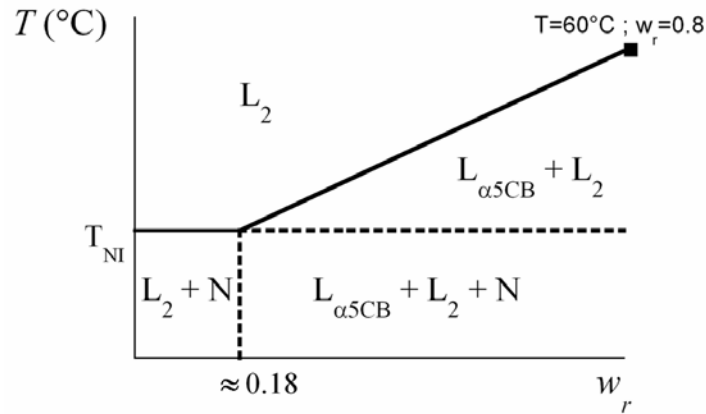


Figure 43 : Schématisation des diagrammes de phase en fonction de la température et du paramètre  $w_r$  (en suivant la flèche de la figure 29). La phase  $L_2$  s'étend pour de faibles teneurs en DTAB ( $w_r < 0.18$ ) de  $T=60^\circ\text{C}$  jusqu'à l'apparition de la phase nématique ( $N$ ) du 5CB à  $T_{NI}$ . Pour des valeurs plus importante de  $w_r$ , une démixtion fait apparaître une phase lamellaire  $L_{\alpha,5CB}$  en coexistence avec  $L_2$ , à des températures bien supérieures à  $T_{NI}$ .

On observe à température ambiante pour  $w_r \geq 0.18$ , une région où trois phases coexistent :  $L_2$ ,  $L_{\alpha,5CB}$  et la phase nématique ( $N$ ) du cristal liquide. Notons que d'autres co-surfactants ont également été utilisées, comme par exemple, le bromure de triméthylhexadécylammonium (CTAB), possédant une tête polaire ammonium quaternaire identique au DTAB, mais avec une longueur de chaîne alkyle différente (en  $C_{16}$ ). Retenons juste que les mêmes effets ont été observés et finalement, aucune phase thermodynamiquement stable, autre que la phase  $L_2$ , n'a pu être obtenue dans le 5CB.

### 5-β) Evolution des courbes de diffusion au voisinage de la transition isotrope-nématique

Intéressons nous maintenant au comportement de la microémulsion à l'approche de la démixtion. Nous avons suivi l'évolution des courbes de diffusion lorsque la température décroît. Nous montrons, sur les figures 44 et 45, l'évolution des courbes de diffusion obtenus, pour une composition fixée d'une microémulsion DDAB/eau/5CB ( $\phi=0.3$  ;  $\psi=0.15$ ) à partir de  $T=45^\circ\text{C}$ , jusqu'à l'approche de la démixtion à  $T=28^\circ\text{C}$ .

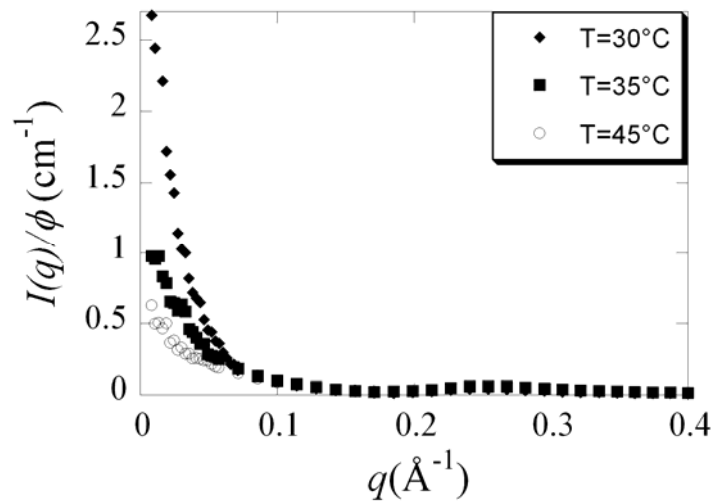


Figure 44 : Courbes de diffusion neutronique d'une microémulsion DDAB/D<sub>2</sub>O/5CB ( $\phi=0.3$  ;  $\psi=0.15$ ) à différentes températures jusqu'à l'approche de la démixtion : 45°C (losange), 35°C (carré), 30°C (cercle).

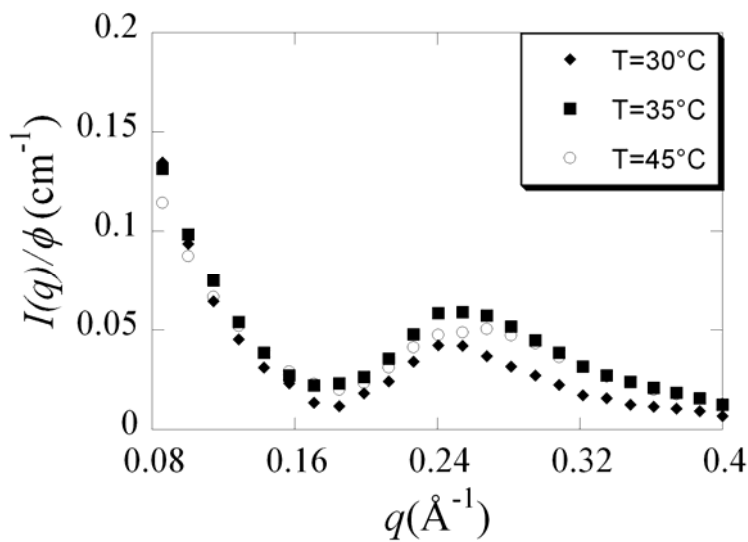


Figure 45 : Zoom de la figure 44 aux grands vecteurs d'onde.

On remarque deux zones distinctes sur les courbes de diffusion de la figure 44 : d'une part une zone de quasi-superposition sur une large gamme de vecteurs d'onde  $q$  s'échelonnant de 0.08 à 0.4 Å<sup>-1</sup> (voir zoom sur la figure 45) et d'autre part une zone très nette, aux petits  $q$ , de remontée du signal diffusé avec la baisse de température. Par ailleurs, nous avons vérifié que le signal diffusé du solvant (5CB) en phase isotrope ne variait pas avec la température ; nous sondons donc bien ici des effets liés aux micelles.

La quasi-superposition des spectres sur la large gamme de  $q$  (0.08 à 0.4 Å<sup>-1</sup>), à l'approche de la température de démixtion, indique que les facteurs de forme, et donc la morphologie et la

taille des micelles, sont inchangées. Cette superposition est également visible en diffusion des rayons X (cf. figure 46).

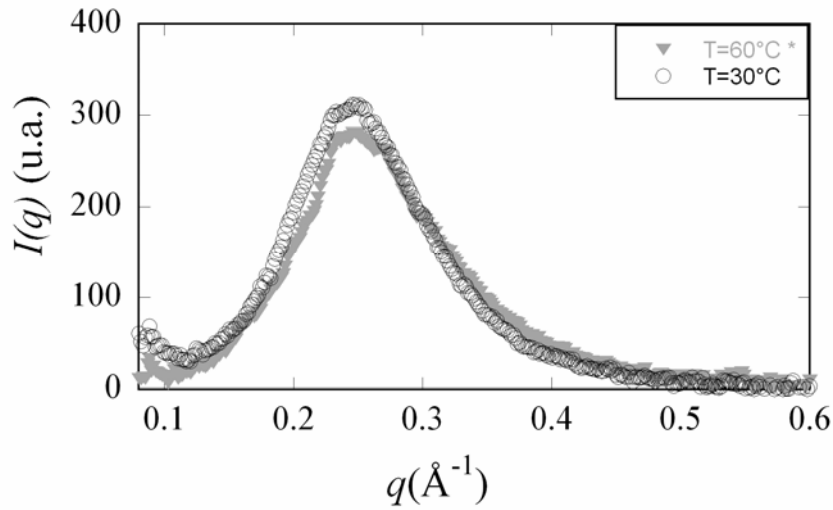


Figure 46 : Spectres de diffusion de rayon X d'une microémulsion DDAB/D<sub>2</sub>O/5CB ( $\phi=0.18$  ;  $\psi=0.11$ ) à différentes températures jusqu'à l'approche de la démixtion : 60°C (point gris), 30°C (cercle noir).

En revanche, la forte remontée observée en diffusion neutronique aux petits vecteurs d'onde (cf. figure 44), indique que le facteur de structure prend des valeurs nettement supérieures à 1 lorsqu'on s'approche de la démixtion. Il est à noter que ce facteur de structure n'est pas décelable aux rayons X, puisque son expression coïncide, par un concours de circonstance, à un zéro du facteur de forme.

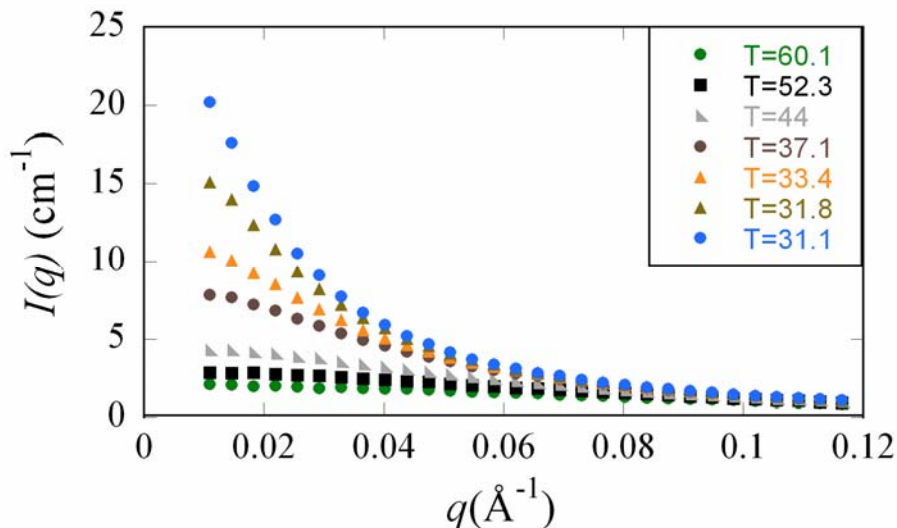


Figure 47 : Spectres de diffusion neutronique aux petits  $q$  d'une microémulsion DDAB/D<sub>2</sub>O,H<sub>2</sub>O/5CB ( $\phi=0.18$  ;  $\psi=0.11$ ) en contraste de coque à différentes températures  $T$ , jusqu'à l'approche de la démixtion.

Nous avons suivi plus particulièrement des échantillons DDAB/eau/5CB de la phase  $L_2$  en contraste de coque (cœur d'eau composé d'un mélange  $H_2O/D_2O$ ), ce qui améliore le gain du signal (cf. 4-β-c) aux petits angles. On retrouve sur la figure 47, l'allure des spectres déjà observée sur la figure 44. D'après ce qui a été montré en (4-β), nous savons que le spectre obtenu à  $T=60^\circ\text{C}$  correspond à un facteur de structure vérifiant  $S(q)\approx 1$ . En utilisant ce spectre à haute température comme un pur facteur de forme, nous pouvons en déduire l'évolution complète du facteur de structure en fonction de la température (cf. figure 48).

Les signaux obtenus à différentes températures ont ainsi été divisés par le signal à  $T=60^\circ\text{C}$ . L'allure de ces facteurs de structures suggère l'utilisation d'un facteur de structure de type Ornstein-Zernicke [47] pour ajustement :

$$S(q) = 1 + \frac{\chi}{1 + q^2 \xi^2} \quad (42)$$

où  $\chi$  est proportionnel à l'inverse de la compressibilité osmotique,  
 $\xi$  est la longueur de corrélation des fluctuations.

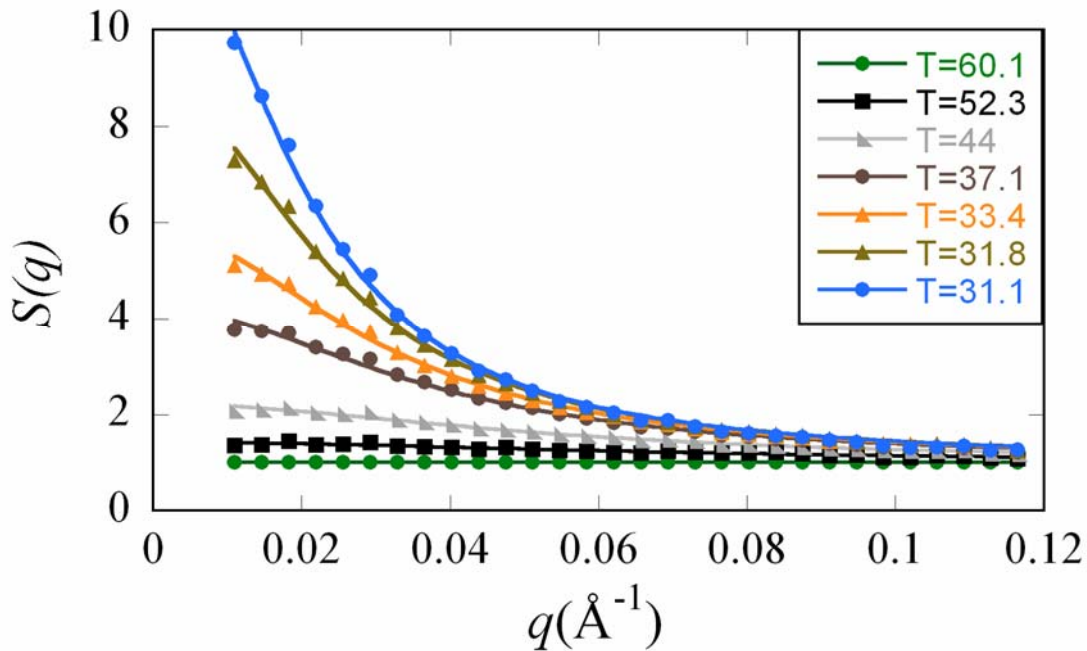


Figure 48 : Facteurs de structure de la microémulsion ( $\phi=0.18$ ,  $\psi=0.11$ ) à différentes températures. Les traits continus représentent l'ajustement des points expérimentaux par une expression de type Ornstein-Zernicke.

Les paramètres  $\chi$  et  $\xi$ , donnés en figure 49, augmentent fortement (mais sans diverger) lorsque la température du système s'approche de celle de la transition de phase du 5CB. Les fluctuations de densité sondées par la compressibilité osmotique (l'inverse de  $\chi$ ) deviennent

vraisemblablement plus importantes à l'approche de la transition de phase du cristal liquide. L'évolution des spectres des facteurs de structure peut donc traduire des interactions attractives croissantes entre particules, lorsque la température décroît. On remarque ainsi que la longueur de corrélation ( $\xi$ ) associée à l'interaction attractive devient de plus en plus grande à l'approche de la démixtion.

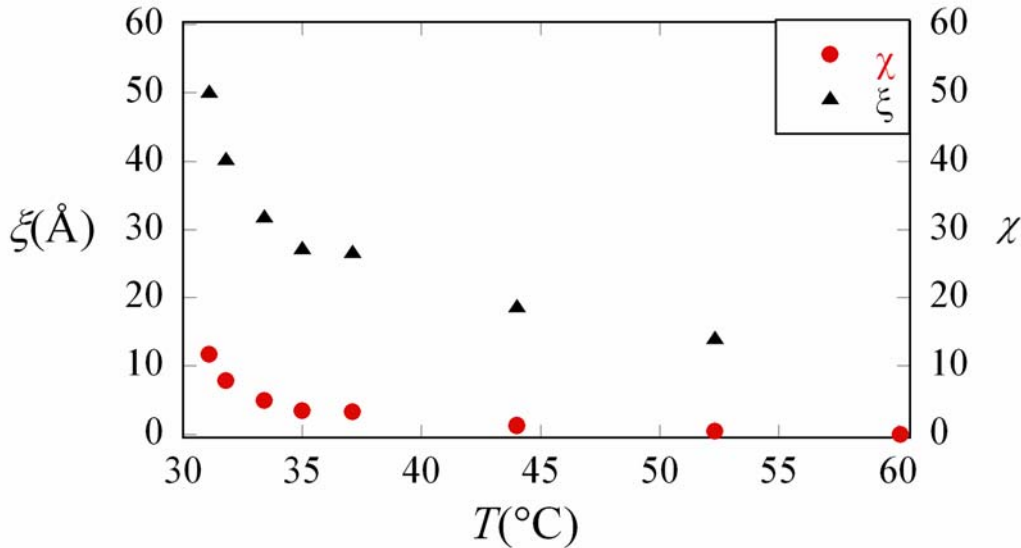


Figure 49 : Evolution des paramètres  $\chi$  et  $\xi$ , permettant les ajustements des spectres de facteur de structures de la figure 44, en fonction de la température.

Notons que les diffusions de neutrons et des rayons X apportent ici plusieurs éléments supplémentaires par rapport aux techniques de diffusion de la lumière utilisées par T. Bellini (cf. 2-β). D'une part, la diffusion neutronique permet de vérifier que l'intensité de diffusion des micelles seules augmente bien, à l'approche de la transition de phase du cristal liquide, sans faire d'hypothèses sur le rôle du cristal liquide puisque seulement les micelles donnent du signal. Par ailleurs, nos expériences permettent de vérifier (aux grands  $q$ ) que la morphologie de ces dernières est inchangée lorsque la température décroît.

Du point de vue des interactions, les techniques de diffusion dynamique de la lumière permettent d'obtenir seulement l'évolution en température du coefficient de diffusion mutuel extrapolé (la diffusion aux petites concentrations est trop faible) que T. Bellini compare avec la valeur théorique correspondant à des sphères indépendantes. Ici, nous avons une mesure directe du facteur de structures entre micelles qui conduit à la mesure de longueurs de corrélation (quelques nanomètres) et à la confirmation de l'existence d'interactions attractives entre micelles au-dessus de la température de démixtion.

## 5-γ) Interprétation : origine des interactions intermicellaires

### 5-γ-a) Interaction de nanoparticules dans un cristal liquide

L'évolution des spectres des facteurs de structure peut, nous l'avons vu, se traduire par une signature d'interactions attractives croissantes entre particules, lorsque la température diminue. Nous allons maintenant tenter de comprendre l'origine de ces interactions. La simultanéité de l'accroissement des facteurs de structure aux petits  $q$  avec l'apparition d'une démixtion pilotée par le solvant (formation d'une phase nématique), laisse supposer que les interactions observées sont dues à un couplage avec le cristal liquide, même si elles apparaissent au-dessus de la température de transition du solvant pur ( $T=35.3^\circ\text{C}$ ).

La forte constante de Hamaker, compatible avec nos observations à haute température, requière néanmoins une petite attention. Dans le cadre du modèle simple décrivant les propriétés à  $60^\circ\text{C}$  (sphères dures et interactions attractives de van der Waals), nous avons vérifié la variation du facteur de structure théorique pour les mélanges étudiés (taille intermédiaire des micelles) lors de changements de température.

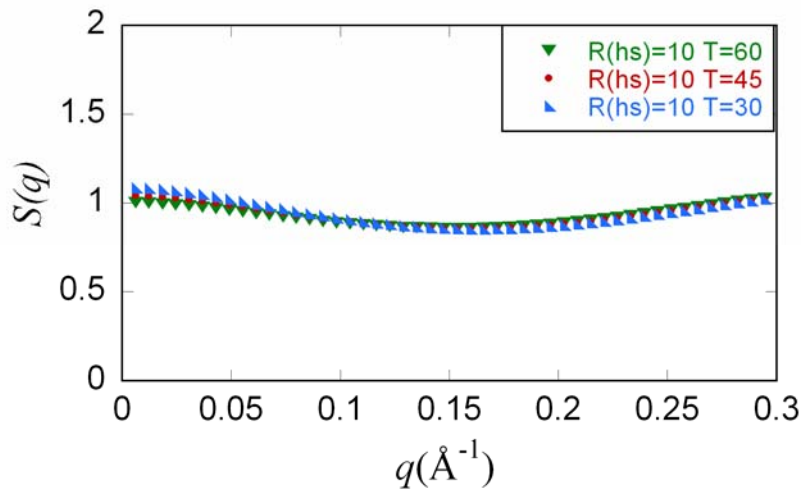


Figure 50 : Spectre théorique de facteur de structure, dans le cadre du modèle proposé en (4-β-e), i.e. potentiel attractif de Van der Waals couplé à un potentiel de sphère dure, pour une valeur de rayon de sphère dure  $R(\text{hs})=10 \text{ \AA}$  et à différentes températures :  $T=60^\circ\text{C}$  (vert),  $T=45^\circ\text{C}$  (rouge),  $T=30^\circ\text{C}$  (bleu).

La figure 50 montre que le spectre théorique du facteur de structure, proposé en (4-β-e), ne varie quasiment pas avec la température sur une gamme s'échelonnant de  $60^\circ\text{C}$  jusqu'à  $30^\circ\text{C}$ . Ainsi, les interactions attractives de Van der Waals, déjà présentes dans le système, ne

peuvent pas expliquer, à elles seules, l'évolution du facteur de structure avec la température (on suppose ici que la constante de Hamaker ne change pas).

A notre connaissance, il n'existe pas de modèle général décrivant les interactions de nanoparticules dans un cristal liquide en phase isotrope ou nématique. Des approches parcellaires existent, mais elles ne sont pas forcément toutes pertinentes, comme nous allons le voir. Parmi les phénomènes susceptibles de produire des interactions entre nanoparticules via un cristal liquide, les plus pertinents sont *a priori* : les interactions orientationnelles du cristal liquide à la surface des particules, les aspects entropiques (entropie de dilution et/ou fluctuations de position) liés à la présence de ces particules, l'élasticité du cristal liquide et ses fluctuations, l'évolution du paramètre d'ordre nématique. Récemment, quelques auteurs [15], [46], [4] ont utilisé certains de ces éléments pour calculer l'interaction entre nanoparticules à travers diverses approches théoriques. Nous retiendrons les approches principales (Tableau 5) qui nous paraissent les plus pertinentes et les comparerons à nos données expérimentales.

Nanoparticules Cristal liquide	Aspects Entropiques	Ancrage/ Interactions de surface
Elasticité	D. Bartolo [15]	H. Yokoyama [46]
Paramètres d'ordre	M. Caggioni [4]	H. Yokoyama [46]

*Tableau 5 : Couplages étudiés par différents auteurs, pour décrire les interactions entre nanoparticules dans un cristal liquide.*

### **5-γ-b) Interactions et fluctuations de l'élasticité en phase nématique**

Dans un cristal liquide nématique, des nanoparticules de taille bien inférieure à la longueur de corrélation d'orientation moléculaire  $\xi$  n'entraînent pas de distorsion du champ de directeur. Cependant, des interactions attractives effectives entre ces nanoparticules sont attendues [15]. En effet, une particule de taille  $R$  modifie le paramètre d'ordre local  $S$ , sans toutefois perturber le directeur. Par analogie à la description d'une impureté moléculaire en phase nématique dans les modèles de type Landau-De Gennes, les particules se traduisent par des variations spatiales ponctuelles du paramètre d'ordre  $S$ . Les constantes élastiques de Frank étant proportionnelles à  $S^2$ , la présence de nanoparticules induit des variations ponctuelles des constantes élastiques. Ces fluctuations spatiales d'ordre de grandeur  $\delta K$  des constantes élastiques  $K$ , dans le calcul de l'énergie libre dû aux fluctuations du directeur (grandes



longueurs d'ondes), donnent naissance à une interaction (de type Casimir) entre deux impuretés identiques distantes de  $r$  [15] :

$$F_{Casimir}(r) = -\frac{27}{8\pi^2} \frac{(\delta K)^2}{(3K + \delta K)^2} \left( \frac{\Lambda^{-1}}{r} \right)^6 + o(r^{-12}) \quad (43)$$

où  $|\delta K_i| \leq K$  et  $\Lambda = \frac{2\pi}{\xi}$

La comparaison avec des interactions attractives de Van der Waals (en  $r^{-6}$ ) est donnée par :

$$\frac{F_{Casimir}}{F_{vdw}} = \frac{27}{8\pi A} \left( \frac{\delta K}{3K + \delta K} \right)^2 (\rho \xi^3)^2 \equiv \mu (\rho \xi^3)^2 \quad (44)$$

avec  $\rho = R^{-3}$  et  $A$  la constante de Hamaker exprimée en  $k_B T$ .

Dans la phase nématique  $\rho \xi^3$  est de l'ordre de 10, mais à l'approche de la transition nématique/isotrope, ce terme est typiquement de l'ordre de  $10^3$  pour  $R \approx 10$  Å. Ainsi pour des valeurs attendues de  $10^{-2} \leq \mu \leq 0.25$ , les interactions attractives de type Casimir sont comparables à celles de Van der Waals dans la phase nématique du cristal liquide. Par contre, à l'approche de la transition nématique-isotrope, les interactions attractives de type Casimir sont vraisemblablement dominantes.

Ce modèle prédit des interactions attractives importantes, entre nanoparticules, uniquement dans la phase nématique du cristal liquide, mais n'en prédit pas dans la phase isotrope. Il ne permet donc pas de rendre compte de nos facteurs de structures à l'approche de la transition, dans le 5CB isotrope. Par ailleurs, le modèle n'explique pas l'allure des diagrammes de phase à l'approche de la transition isotrope-nématique du 5CB (abaissement de la température de transition).

### 5-γ-c) Rôle de l'ancrage

A l'opposé du rôle perturbateur des nanoparticules dans la phase nématique, on peut envisager un effet organisateur de ces dernières dans la phase isotrope. Dans ce sens, une étude récente [46], considère l'évolution du paramètre d'ordre tensoriel  $Q$  au voisinage des particules de très petites tailles (1~10nm). Un paramètre d'ordre  $Q^0$  non nul, en surface des particules, est favorisé par l'ancrage, à travers la partie de l'énergie libre due aux effets de surface:

$$F_S = \frac{1}{2} \sum_p \oint dS W [Q_{ij} - Q_{ij}^0] [Q_{ij} - Q_{ij}^0] \quad (45)$$

où  $W$  décrit l'ancrage et la somme porte sur les  $p$  particules. Le paramètre d'ordre se propage dans le volume dont l'énergie libre  $F_B$  est :

$$F_B = \frac{1}{2} \int (aQ_{ij}Q_{ij} + LQ_{ij,k}Q_{ij,k})dV \quad (46)$$

où  $a$  est le premier coefficient de l'énergie libre volumique dans un développement de type Landau-De Gennes généralisé, et le coefficient  $L$  des termes de gradients  $Q_{ij,k}$ , décrit les aspects élastiques des variations spatiales du paramètre d'ordre tensoriel.

Une fois minimisée, l'énergie libre totale d'une assemblée de particules, peut se traduire en terme de potentiel d'interaction effectif. Dans le cas de nanoparticules sphériques de rayon  $R$ , le potentiel entre deux particules distantes de  $r$  s'écrit comme [46] :

$$U(r) = -\frac{(S_0\sigma W)^2}{6\pi L} \left[ 1 + \frac{8}{3}(R\lambda)^2 \right] \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (47)$$

où typiquement  $1 \leq R \leq 10$  nm,

$$\sigma = \pi R^2,$$

$S_0$  est la valeur du paramètre d'ordre scalaire en surface,

$$\lambda = \sqrt{\frac{(A + c\sigma W)}{L}}.$$

Le potentiel d'interaction effectif  $U$  est donc de type Yukawa attractif. Dans le cas du 5CB  $L=10^{-11}$  J.m<sup>-1</sup>,  $A=(T-T^*)a$  avec  $a=1.3 \cdot 10^{-5}$  J.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup> et  $T^*=T_{NI}-1.12$ K (correspondant à la température spinodale). Pour des micelles sphérique de rayon  $R=1$  nm, induisant un ancrage homéotrope fort ( $W=10^{-4}$  J.m<sup>-2</sup> et  $S_0=0.4$ ), le potentiel est peu sensible à la variation de température au dessus de  $T_{NI}$ . On trouve :

$$U(r) = -1.4 \cdot 10^{-24} R \frac{e^{-\lambda r}}{r} \quad (r \text{ en nm et } 1/\lambda=14 \text{ nm}) \quad (48)$$

Dans notre système, l'ordre de grandeur de ce potentiel attractif au voisinage des micelles est de  $3 \cdot 10^{-4} k_B T$ . Ce potentiel ne peut donc pas rendre compte des facteurs de structure observés.

Dans quelle mesure ce potentiel est-il pertinent ? Pour des petites tailles d'inclusions, ce potentiel est très faible et donc négligeable devant l'énergie thermique. En revanche, pour des tailles de l'ordre de  $R=20$ nm, la valeur du potentiel calculé à la distance  $R$  est de l'ordre de  $4 k_B T$ . Ce potentiel devra donc être pris en compte pour décrire les interactions entre nanoparticules de grande taille ( $R \geq 10$ nm).

### 5-γ-d) Couplage paramètre d'ordre/entropie des particules

Le modèle précédent est inadapté à notre système car il ne prend pas en compte les aspects entropiques liés aux particules (entropie de mélange). Comment prendre alors cet élément en considération et dans quelle mesure est-il pertinent ?

Pour discuter qualitativement de ce point, nous pouvons travailler à partir d'un modèle sur réseau dérivé du modèle de Lebwohl-Lasher [48] qui décrit bien la transition nématique-isotrope. Ce modèle a été utilisé par M.A. Bates [49] par simulation de Monte-Carlo, pour décrire la transition nématique-isotrope au voisinage d'une transition liquide-gaz. Récemment, T. Bellini [4] a discuté des propriétés de la microémulsion avec DDAB/eau/5CB, au voisinage de la transition, à partir de ce modèle développé en champ moyen. Après avoir rappelé rapidement le formalisme et les principaux résultats en champ moyen, nous reviendrons sur nos résultats expérimentaux à travers le prisme de ce modèle.

#### -Modèle de Lebwohl-Lasher dilué

Le cristal liquide est modélisé par des spins qui interagissent entre plus proches voisins d'un réseau. Les micelles occupent des sites sur ce réseau (cf. figure 51) où elles modifient fortement les interactions spin-spin.

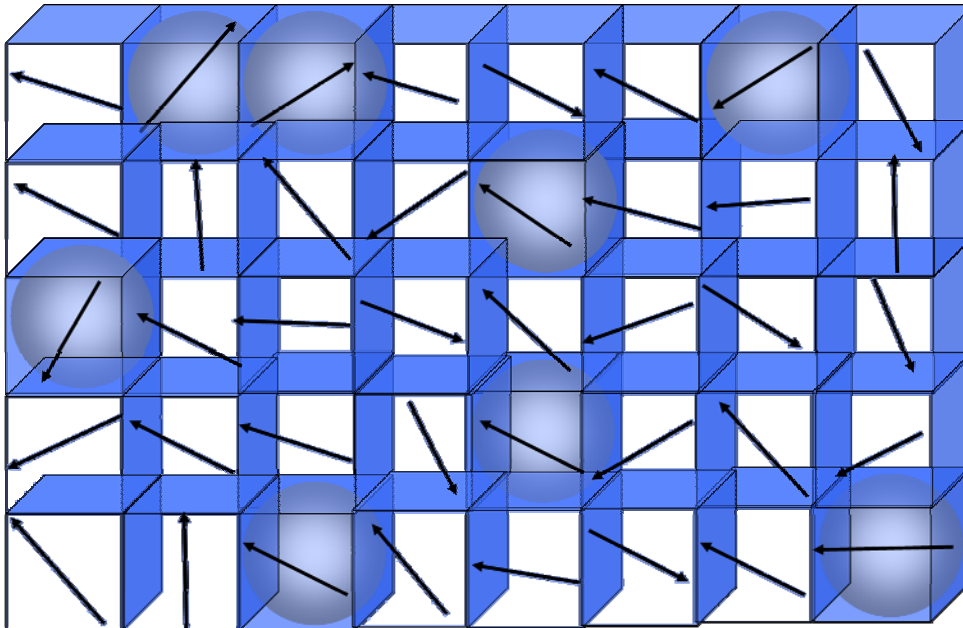


Figure 51 : Schématisation du modèle sur réseau. Les sites du réseau contiennent toutes un spin associé au cristal liquide et elles peuvent être occupées ou non par une micelle.

Le système est régi par un Hamiltonien qui couple les composantes du paramètre d'ordre tensoriel  $Q$  (premier membre) entre voisins, et qui introduit également un couplage éventuel entre micelles (deuxième membre) selon :

$$\beta H = -K \sum_{\alpha\beta} \sum_{\langle xy \rangle} Q_x^{\alpha\beta} Q_y^{\beta\alpha} \sigma_x \sigma_y - J \sum_{\langle xy \rangle} (1 - \sigma_x)(1 - \sigma_y) \quad (49)$$

Les sommes  $\alpha\beta$  portent sur les composantes des tenseurs  $Q$  et les sommes  $\langle xy \rangle$  se font sur les  $\nu$  plus proches voisins (on prendra les  $\nu=6$  plus proches voisins du réseau cubique simple). Les constantes  $\Lambda_K=K/\beta$  et  $\Lambda_J=J/\beta$  où  $\beta=1/k_B T$ , définissent respectivement le couplage nématique et le couplage micelle-micelle. Dans ce modèle, une micelle est présente ( $\sigma=0$ ) ou non ( $\sigma=1$ ) sur chaque nœud du réseau. Ceci définit la maille du réseau  $a$  telle que  $a=(3V/4\pi)^{1/3}$  soit  $a \approx 2R$ , où  $R$  est le rayon des micelles de volume  $V$ , et impose la valeur moyenne de  $\sigma$  à  $\langle \sigma \rangle = 1 - \phi$  avec  $\phi$  la fraction volumique en micelle. Les composantes du tenseur  $Q$  sont classiquement données par :

$$Q^{\alpha\beta} = \frac{1}{2} (3s^\alpha s^\beta - \delta^{\alpha\beta}) \quad (50)$$

où les composantes  $s^\alpha$  sont paramétrées par les angles  $\theta$  et  $\phi$  :

$$\vec{s} = (s^1, s^2, s^3) = (\sin \theta \cos \phi, \sin \theta \sin \phi, \cos \theta). \quad (51)$$

Enfin, nous avons  $K > 0$  (ordre nématique favorisé) et  $J > 0$  (interaction attractive entre micelles).

### **-Analyse en champ moyen**

Nous adoptons une approche variationnelle classique [50], différente de celle développée par T. Bellini, mais aboutissant aux mêmes résultats principaux. Rappelons qu'à partir d'une distribution de probabilité  $\rho$  quelconque des variables des champs  $Q$  et  $\sigma$ , nous pouvons construire une énergie libre approchée  $F_\rho$  du réseau :

$$\beta F_\rho = \langle \beta H \rangle + \langle \ln \rho \rangle \quad (52)$$

où les moyennes se font sur la distribution d'essai  $\rho$ . Cette énergie libre vérifie  $F_\rho \geq F$  où  $F$  est l'énergie libre exacte du système obtenue pour la vraie distribution de probabilité. Dans cette énergie libre approchée  $F_\rho$  on reconnaît un terme énergétique  $\langle H \rangle$  et un terme entropique  $\langle \ln \rho \rangle$ .

Pour développer le modèle en champ moyen, on choisit une forme particulière de la densité de probabilités. Dans l'hypothèse de sites indépendants, elle s'écrit sous forme d'un produit

de densité individuelle ( $\rho = \Pi \rho_x$ ) sur chaque site  $x$ . La densité individuelle décrit la probabilité d'avoir une micelle ou non sur un site, et l'orientation définie par l'angle solide élémentaire  $\sin \theta d\theta d\phi$ , orienté en  $(\theta, \phi)$ . L'énergie libre approchée s'écrit donc en champ moyen :

$$\beta F_\rho = -K \sum_{\alpha\beta} \sum_{\langle xy \rangle} \langle Q_x^{\alpha\beta} \sigma_x \rangle \langle Q_y^{\beta\alpha} \sigma_y \rangle - J \sum_{\langle xy \rangle} \langle 1 - \sigma_x \rangle \langle 1 - \sigma_y \rangle + \langle \ln \rho \rangle \quad (53)$$

soit :

$$\beta F_\rho = -K \sum_{\alpha\beta} \sum_{\langle xy \rangle} \langle Q_x^{\alpha\beta} \sigma_x \rangle \langle Q_y^{\beta\alpha} \sigma_y \rangle - \frac{J}{2} N \nu \phi^2 + \langle \ln \rho \rangle \quad (54)$$

en imposant la contrainte du nombre de micelles sur le réseau.  $N$  est le nombre total de sites et  $\nu$  le nombre de voisins à prendre en compte autour d'un site. La minimisation de la fonctionnelle  $F_\rho$  avec la contrainte de la normalisation de la densité de probabilité  $\rho$  conduit alors à :

$$\rho_x[\sigma_x = 0] = \frac{\phi}{4\pi}$$

$$\rho_x[\sigma_x = 1] = (1 - \phi) \frac{\exp\left(K\nu \sum_{\alpha\beta} \langle Q_y^{\beta\alpha} \sigma_y \rangle Q_x^{\alpha\beta}\right)}{\int \exp\left(K\nu \sum_{\alpha\beta} \langle Q_y^{\beta\alpha} \sigma_y \rangle Q_x^{\alpha\beta}\right) \sin \theta d\theta d\phi}$$

En se plaçant dans les coordonnées convenables, on a :

$$\langle Q_y \sigma_y \rangle = \begin{vmatrix} -\frac{c}{2} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{c}{2} & 0 \\ 0 & 0 & c \end{vmatrix}, \quad (55)$$

ce qui permet de calculer, en utilisant la relation (50) :

$$\rho_x[\sigma_x = 1] = (1 - \phi) \frac{\exp\left(\frac{9}{4} K \nu c \cos^2 \theta\right)}{\int \exp\left(\frac{9}{4} K \nu c \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta d\phi}$$

On détermine alors l'évolution du paramètre d'ordre en écrivant que la moyenne de  $Q\sigma$  est donnée par :

$$\langle Q^{\beta\alpha} \sigma \rangle = (1 - \phi) \frac{\int Q^{\beta\alpha} \exp\left(\frac{9}{4} K \nu c \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta d\phi}{\int \exp\left(\frac{9}{4} K \nu c \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta d\phi} \quad (56)$$

soit :

$$c = \langle Q^{33} \rangle = (1-\phi) \frac{\int \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \exp\left(\frac{9}{4} Kvc \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta d\varphi}{\int \exp\left(\frac{9}{4} Kvc \cos^2 \theta\right) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (57)$$

L'équation donnant le paramètre d'ordre en champ moyen en fonction de la température ( $K = A_K \beta = A_K / k_B T$ ) est donc :

$$c = (1-\phi) \left( \frac{3}{2} \frac{I_2\left(\frac{9}{4} Kvc\right)}{I_0\left(\frac{9}{4} Kvc\right)} - \frac{1}{2} \right) \quad (58)$$

où les fonctions  $I_m$  sont définies par :

$$I_m(t) = \int_0^1 x^m \exp(tx^2) dx \quad (59)$$

L'énergie libre de champ moyen calculée à partir de (54) vaut :

$$\frac{\beta F_p}{N} = -\frac{3}{4} Kvc^2 - \frac{J}{2} v\phi^2 + \phi \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi) - \log 4\pi - (1-\phi) \log I_0\left(\frac{9}{4} Kvc\right) + \frac{9}{4} Kvc(1-\phi) \frac{I_2\left(\frac{9}{4} Kvc\right)}{I_0\left(\frac{9}{4} Kvc\right)}$$

En utilisant l'équation auto-cohérente (58) ci-dessus, on définit une énergie libre par site :

$$f(c, \phi) = \frac{\beta F_p}{N} \quad (60)$$

$$f(c, \phi) = \frac{3}{4} Kvc^2 - \frac{J}{2} v\phi^2 + \frac{3}{4} Kvc(1-\phi) + \phi \log \phi + (1-\phi) \log(1-\phi) - \log 4\pi - (1-\phi) \log I_0\left(\frac{9}{4} Kvc\right)$$

On peut alors définir un potentiel chimique canonique  $\mu_c^* = \beta \mu_c$  où  $\mu_c^* = \frac{\partial f}{\partial \phi}$  :

$$\mu_c^* = -Jv\phi - \frac{3}{4} Kvc + \log \frac{\phi}{1-\phi} + \log I_0\left(\frac{9}{4} Kvc\right) \quad (61)$$

A l'équilibre thermodynamique, la relation (58) est vérifiée si une seule phase est présente. L'existence de deux paramètres d'ordre ( $c, \phi$ ) permet la présence de régions biphasiques dans le diagramme de phase ( $T, \phi$ ). Pour déterminer les frontières des différents domaines, on écrit que dans le cas d'une coexistence entre deux phases isotrope et nématique, le potentiel chimique en phase isotrope, de concentration  $\phi_2$ ,  $\mu_c^*(0, \phi_2)$  vaut le potentiel chimique

$\mu_c^*(c_1, \phi_1)$  de la phase nématique. La minimisation de l'énergie libre totale conduit par ailleurs à :

$$\mu_c^*(c_1, \phi_1) = \mu_c^*(0, \phi_2) = \frac{f(c_1, \phi_1) - f(0, \phi_2)}{\phi_1 - \phi_2} \quad (62)$$

L'ensemble de ces équations permet de calculer numériquement le diagramme de phase dans les coordonnées  $(T, \phi)$ .

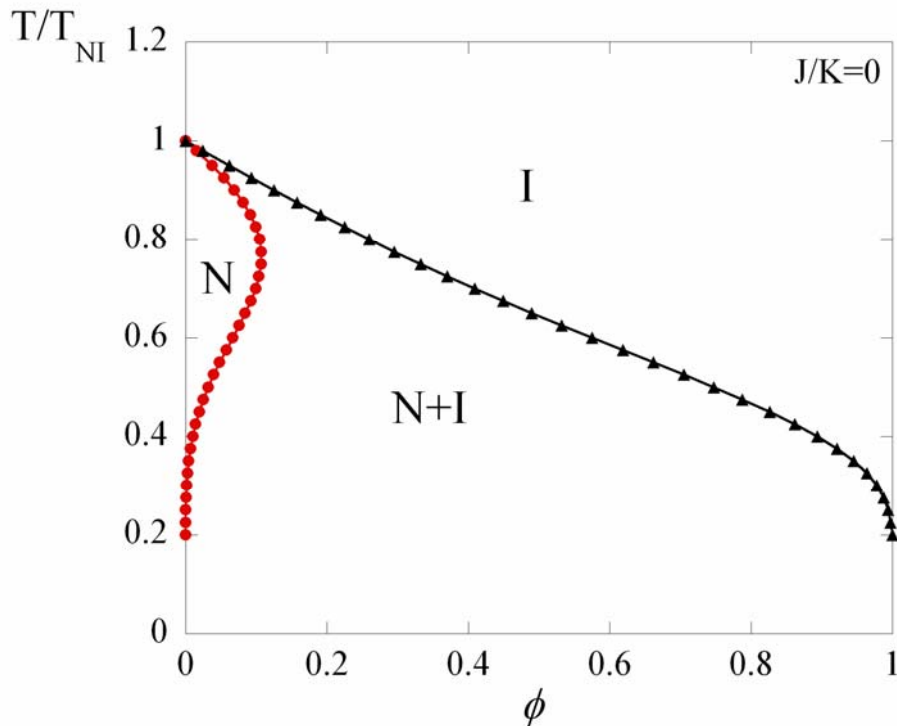


Figure 52 : Diagramme de phase théorique, obtenu en utilisant les relations (60) et (62) pour une constante de couplage micelle-micelle  $J$  nulle.

L'allure du diagramme de phase (cf. figure 52) calculé en l'absence d'interaction micellaires directes ( $J=0$ ), montre que la température d'apparition de la phase nématique diminue rapidement avec l'augmentation de la fraction volumique de micelles  $\phi$ . Le diagramme de phase prédit également une zone réentrante de phase nématique (N).

Lorsque l'on prend en compte des interactions attractives entre particules ( $J>0$ ), le diagramme de phase (cf. figure 53) est sensiblement modifié. Un fort couplage entre particules ( $J/K=1.5$  par exemple) entraîne une démixion de type gaz-liquide au-dessus de la température d'apparition de la phase nématique.

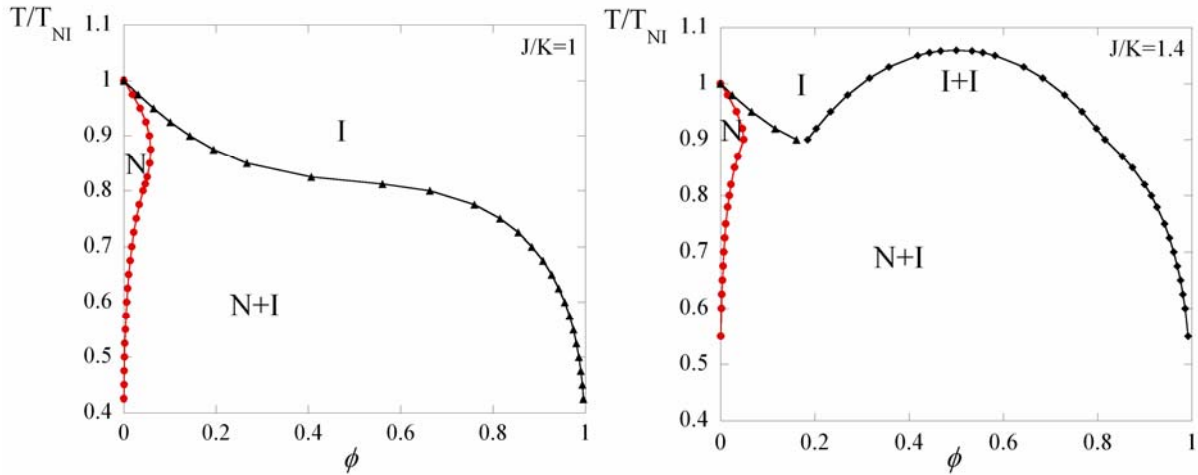


Figure 53 : Diagrammes de phase théorique, obtenus en utilisant les relations (60) et (62) pour des rapport de constante de couplage  $J/K$  respectivement de 1 (gauche) et de 1.4 (droite).

- Valeur qualitative des diagrammes de phases

Qualitativement, comme l'avait remarqué T. Bellini, l'allure des diagrammes de phase théoriques à couplage nul ou faible ( $J/K < 1$ ), correspond assez bien aux observations expérimentales des microémulsions de DDAB seul ( $w_r = 0$ ). On retrouve ainsi la décroissance nette de la température de transition avec  $\phi$ . De plus, la concentration en micelles est fortement réduite dans la zone nématique, qui présente une zone réentrante ( $N$ ) ayant l'allure de celle observée.

L'apparition d'une phase lamellaire à haute température pour les micelles les plus grandes (systèmes DTAB/DDAB) n'est pas prévue par ce modèle qui considère les micelles comme des objets indéformables. On peut néanmoins remarquer que dans le cas d'interactions fortes entre micelles ( $J/K > 1$  typiquement), le modèle prédit une transition (cf. figure 53) avant l'apparition de la phase nématique et la présence d'une phase fortement appauvrie en solvant. On peut donc penser que l'apparition d'une phase lamellaire pauvre en solvant (cf. 5- $\alpha$ ) est due au même mécanisme, la réorganisation des surfactants privilégiant cependant la formation d'une phase lamellaire. C'est d'autant plus probable qu'en l'absence de solvant, les mélanges eau/DDAB forment spontanément une phase lamellaire.



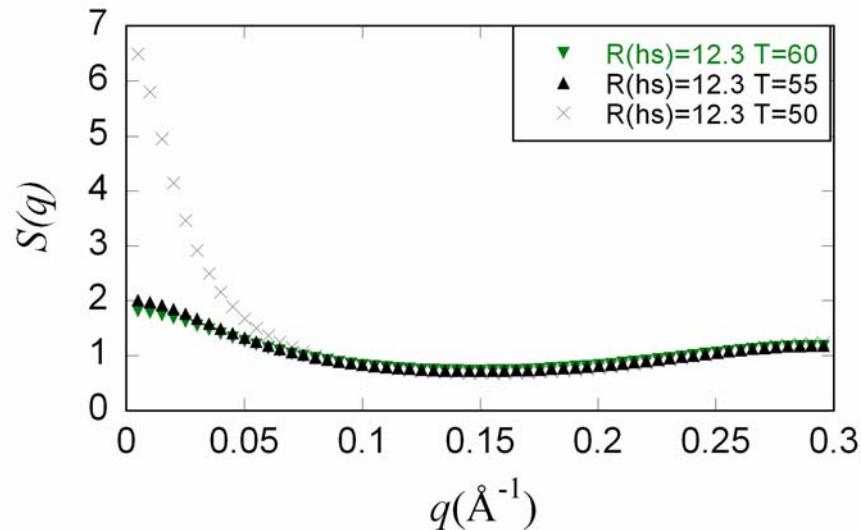


Figure 54 : Spectre théorique de facteur de structure, dans le cadre du modèle proposé en (4- $\beta$ -e), i.e. potentiel attractif de Van der Waals couplé à un potentiel de sphère dure, pour une valeur de rayon de sphère dure  $R(hs)=12.3\text{\AA}$  et à différentes températures :  $T=60^\circ\text{C}$  (vert),  $T=55^\circ\text{C}$  (noir),  $T=50^\circ\text{C}$  (gris).

Comme la prédiction de cette transition est indépendante du caractère cristal liquide du solvant, nous avons vérifié cette hypothèse en calculant (cf. 4- $\beta$ -e) le facteur de structure des plus grosses micelles obtenues à  $60^\circ\text{C}$  ( $R_{hs} \approx 12\text{\AA}$ ). On observe une divergence ( $T=50^\circ\text{C}$  sur la figure 54) en température au-dessus de  $T_{NI}$ , signalant l'approche d'une transition et une déstabilisation de la phase  $L_2$  par les forces de Van de Waals.

#### -Modèle et données expérimentales

Pour aller au-delà de cette approche qualitative, il faut vérifier que des paramètres « raisonnables » pour les constantes  $J$  et  $K$  peuvent être trouvés. La constante de couplage  $K$  décrit seule le cristal liquide en l'absence de micelles. La température de transition  $T_{NI}=308.3\text{K}$  du 5CB pur donne  $K \approx \alpha T_{NI}/T$  avec  $\alpha \approx 0.5045 \dots$  en champ moyen.

La référence [4] considère que les agrégats n'interagissent pas et donc utilise  $J=0$ . Notons ici une contradiction puisque le modèle impose *de facto* des interactions répulsives de type sphères dures puisque les micelles n'ont pas le droit de s'interpénétrer (une micelle au plus par site). Bien que nous ayons vu que les facteurs de structures expérimentaux sont proches de 1, dans le cas des micelles de taille intermédiaire, de fortes interactions de Van der Waals sont présentes et « compensées » par les interactions répulsives de sphères dures (cf. figure 50). En utilisant les mêmes données que celles utilisées dans notre calcul du facteur de structure des

micelles intermédiaires ( $R_{hs}=10\text{\AA}$ , rayon de van der Waals de  $9\text{\AA}$ ,  $A=5.5k_B T$ ), l'énergie de paires à distance minimale (cf. 4-β-e) est de :

$$E_{vdw} \approx -0.8k_B T \quad (63)$$

En utilisant cet ordre de grandeur pour  $J$ , on trouve  $J/K \approx 1$ . En augmentant légèrement la taille des micelles sans modifier la distance minimale d'approche, on obtient alors une croissance rapide de  $J$ . Le modèle rend donc compte de la très faible extension possible de la taille des micelles dans le 5CB, comme nous l'avons vu en déterminant directement le facteur de structure en théorie des liquides (voir 4-γ-d).

En prenant  $J/K \approx 1$  (cf. figure 53 gauche), le diagramme de phase théorique donne une variation de la température de démixtion avec la fraction volumique  $\phi$ , à l'origine, de  $dT/d\phi \approx -200$  K. Expérimentalement (cf. figure 41), on s'approche de cet ordre de grandeur avec  $dT/d\phi \approx -100$  K, mais on observe une pente bien plus faible autour de  $\phi=0.1$ . Ceci n'est vraisemblablement pas dû à l'approche en champ moyen, car les diagrammes calculés à partir de simulations Monte-Carlo ont la même allure [49]. On pourrait tenter d'expliquer cette pente en supposant un effet perturbateur moins intense de la part des micelles sur le cristal liquide. Nous avons examiné l'effet d'un couplage spin-micelle non nul (*i.e.* un site occupé par une micelle contient encore du cristal liquide et définit ainsi un spin local) en choisissant un Hamiltonien de la forme :

$$\beta H = -K \sum_{\alpha\beta} \sum_{\langle xy \rangle} Q_x^{\alpha\beta} Q_y^{\beta\alpha} ((1-\lambda)\sigma_x + \lambda)((1-\lambda)\sigma_y + \lambda) - J \sum_{\langle xy \rangle} (1-\sigma_x)(1-\sigma_y) \quad (64)$$

où  $\lambda K$  est la constante de couplage spin-micelle. Les diagrammes de phase obtenus en champ moyen (en suivant une méthode voisine de celle exposée) conduisent bien à une moindre pente, mais on observe en parallèle une forte avancée du domaine nématique (cf. figure 55). Cet effet peut se comprendre assez facilement car cette hypothèse revient à considérer que les micelles acquièrent des propriétés mésogènes (le cas limite  $\lambda=1$  correspond à des micelles équivalentes au cristal liquide). Notons qu'une telle approche pourrait être utile à développer si l'on considérait des nano-particules anisotropes.

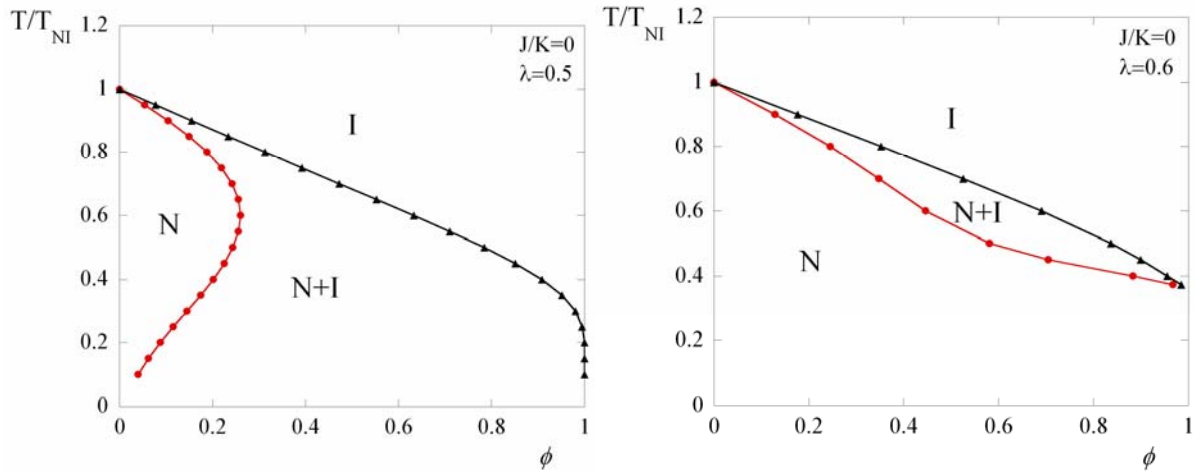


Figure 55 : Diagrammes de phase théorique, obtenus en utilisant les relations (60) et (62) pour des couplages spin-micelle  $\lambda K$  avec  $\lambda=0.5$  (gauche) et  $\lambda=0.6$  (droite), pour des rapports de constante de couplage  $J/K$  nul

Notons par ailleurs que les diagrammes de phase calculés (figures 52 et 53) ne rendent pas très bien compte de la très faible extension du domaine de cristal liquide nématique observé. Le domaine ( $N$ ) est donné jusqu'à  $\phi \approx 0.1$  alors qu'expérimentalement il n'est étendu que jusqu'à  $\phi \approx 0.02$ . Ceci laisse penser que l'introduction des particules perturbe plus la phase nématique que le modèle en champ moyen ne le prévoit. On peut prévoir que les fluctuations de  $c$  à grande longueur d'onde (absentes dans le traitement champ moyen et difficiles à prendre en compte en Monte-Carlo) jouent un rôle important. Ces fluctuations sont d'ailleurs à l'origine des interactions assez fortes de type Casimir en phase nématique, comme indiqué dans le modèle de la référence [15].

Enfin, les diagrammes de phase calculés dépendent d'une hypothèse forte : les micelles occupent environ le volume d'une cellule d'un site. Le choix de la maille élémentaire  $a$  du réseau peut sembler arbitraire, mais sa valeur fixe certains paramètres du cristal liquide. Ainsi le calcul des constantes élastiques  $K_e$  à partir du modèle de Lebwohl-Lasher [51] ( $K_e \approx 3.5K/a S^2$  où  $S$  est le paramètre d'ordre scalaire) et sa comparaison avec la valeur réelle ( $K_{33} \approx 4.10^{-12}$  pour  $S=0.5$  [52]) donne  $a \approx 8\text{\AA}$ . Avec une telle maille, le volume réel d'une micelle (de rayon  $R_{hs} \approx 10\text{\AA}$ ) est donc environ 8 fois le volume d'une cellule d'un site. Une micelle devrait donc occuper 8 sites dans un modèle un peu plus réaliste. Dans ce cas, les effets liés à l'entropie de mélange des micelles seront vraisemblablement plus faibles que dans le modèle où une micelle occupe un site, et donc la perturbation moindre du cristal liquide pourrait se traduire par une pente  $dT/d\phi$  plus proche de la réalité.

**-Calcul du facteur de structure**

A partir du modèle en champ moyen développé sur le réseau de maille  $a$ , on peut prendre en compte les fluctuations des paramètres d'ordre ( $c$  et  $\phi$ ) en passant en description continue. On obtient alors une énergie totale :

$$\beta F = \int_V \frac{f(c, \phi)}{a^3} + \frac{J}{2} \frac{(\nabla \phi)^2}{a} + \frac{3}{2} K \frac{(\nabla c)^2}{a} dV \quad (66)$$

La transformée de Fourier de la fonction de corrélation associée aux fluctuations de concentration  $\phi$  se calcule à partir de la forme de cette énergie [50] et on obtient :

$$g(q) = \frac{a^3}{\phi^{-1}(1-\phi)^{-1} - Jv + a^2 Jq^2} \quad (67)$$

Le facteur de structure dans le cadre de ce modèle a donc bien une forme analogue à l'expression (42) avec une longueur de corrélation  $\xi$  :

$$\frac{\xi}{a} = \sqrt{\frac{J}{\phi^{-1}(1-\phi)^{-1} - 6J}} \quad (68)$$

Cependant, on remarque que  $\xi$  ne relève pas d'un couplage avec le cristal liquide. Ici  $\xi$  est la longueur de corrélation correspondant à la transition gaz-liquide qui peut être vue dans le calcul numérique du facteur de structure associé aux micelles les plus grosses (cf. figure 54). Pour les micelles intermédiaires, le calcul du facteur de structure montre que cette longueur de corrélation n'est pas observée jusqu'à la démixion (cf. figure 50).

Nous atteignons ici une limite du modèle « champ moyen » qui ne permet pas de rendre compte du couplage entre les fluctuations du cristal liquide et celles des micelles. Le modèle ne peut pas expliquer l'augmentation des valeurs de  $\xi$  lorsque la température du système s'approche de celle de la transition de phase du cristal liquide. Cela provient du fait que le calcul en champ moyen ne considère ici que les interactions directes entre micelles et élimine les fluctuations du cristal liquide qui sont vraisemblablement l'élément clef dans le mécanisme d'interaction effective intermicellaire à l'approche de la température de transition du cristal liquide. Dans le modèle sur réseau, l'origine de ces interactions peut être présentée heuristiquement en considérant deux micelles (cf. figures 56 et 57). A haute température les configurations de paires ne sont favorisées que d'un terme  $-J$ , alors qu'à basse température, proche de  $T_{NI}$ , l'existence de corrélations dans le paranématique privilégie davantage les

configurations de paires d'un terme d'ordre de grandeur  $-J-K$ . Une simulation par méthode Monte-Carlo devrait permettre de préciser ce point.

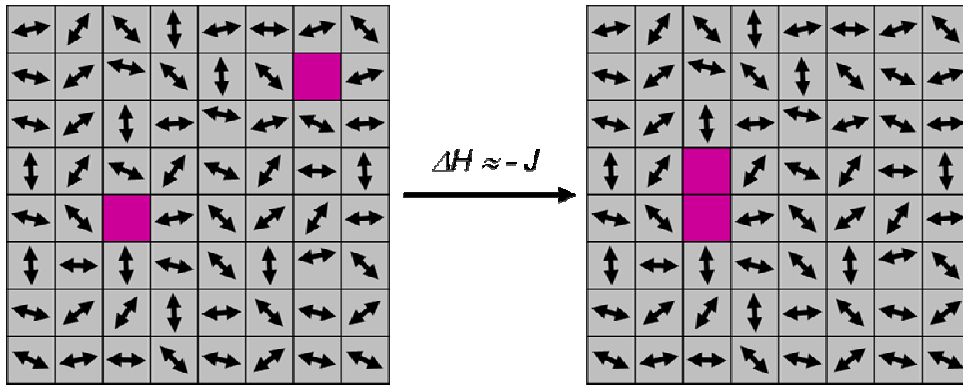


Figure 56 : Schématisation du réseau à haute température. Le gain en énergie est de  $-J$  lorsque la configuration passe de deux micelles non corrélés à une paire de micelle.

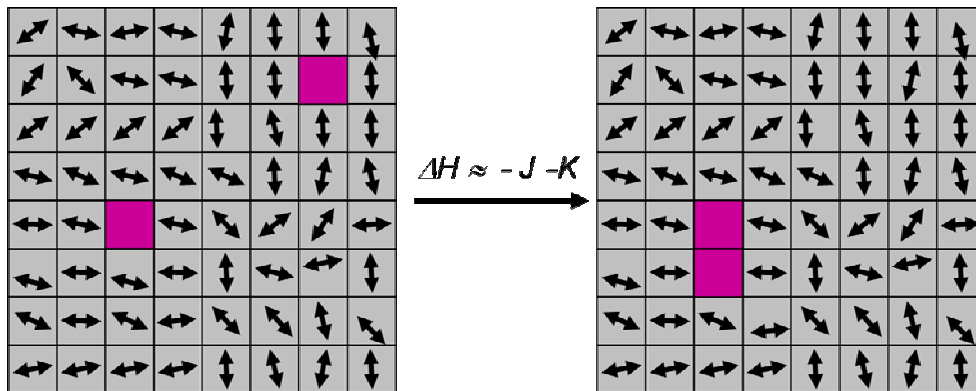


Figure 57 : Schématisation du réseau à basse température, proche de  $T_{NI}$ . Le gain en énergie est de  $-J-K$  lorsque la configuration passe de deux micelles non corrélés à une paire de micelle.

En conclusion, la diffusion neutronique nous a permis de montrer clairement la présence d'interactions attractives entre micelles lorsque l'on se rapproche de la température de transition du cristal liquide. Le phénomène est bien établi pour les micelles de tailles intermédiaires ( $w_r=0$ ), car pour les plus grosses micelles, les interactions attractives de Van der Waals déstabilisent la phase  $L_2$  bien au dessus de la température de transition du cristal liquide.

A l'approche de  $T_{NI}$ , les fluctuations de densité des micelles augmentent considérablement ainsi que la longueur de corrélation de leurs interactions attractives. L'origine de ce phénomène est l'augmentation des fluctuations paranématiques du cristal liquide qui induit des interactions attractives effectives entre micelles et est donc responsable de l'instabilité de la microémulsion, à l'approche de la température  $T_{NI}$ . Parmi les modèles proposés, le plus

pertinent est celui de T. Bellini pour décrire les diagrammes de phase, même s'il ne permet pas une description quantitative de l'augmentation des fluctuations au voisinage de la transition. Une étude plus approfondie du modèle serait donc souhaitable.



## *Conclusion de la partie II*

Cette étude a porté sur l'influence d'agrégats de surfactants dans un cristal liquide thermotrope usuel, le 5CB. Nous nous sommes attachés tout particulièrement à expliquer les diagrammes de phases observées dans les mélanges eau/5CB/DDAB/DTAB. Une seule phase thermodynamiquement stable a pu être obtenue à des températures où le cristal liquide est en phase isotrope. Il s'agit d'une extension de la microémulsion étudiée par différents groupes dans les mélanges eau/5CB/DDAB, dont le comportement avait soulevé de nombreuses questions.

Par des mesures de diffusions de rayonnement (X, neutron), nous avons pu compléter les analyses antérieures de cette microémulsion. Nous avons en particulier montré que la microémulsion correspond à une phase  $L_2$  constituée de petites micelles inverses (de l'ordre de 20 Å de rayon) à géométrie sphérique. Nous avons analysé en détail les interactions de ces agrégats dans le 5CB isotrope, à haute température ( $T=60^\circ\text{C}$ ), et montré que l'on pouvait comprendre les spectres de diffusion et la forme des diagrammes de phase par la présence d'une compétition entre un potentiel répulsif de sphère dure et un potentiel attractif fort de Van der Waals. Le modèle de micelles indépendantes suggéré dans des études antérieures est donc invalidé. L'attraction de Van der Waals est élevée dans ce système à cause du fort contraste de polarisabilité entre l'eau et le 5CB, et ceci prévient la formation d'autres types d'agrégats à l'exception de toutes petites micelles. Nous avons d'ailleurs retrouvé ce comportement, en utilisant d'autres solvants proches du 5CB mais non mésogéniques. Ce point physico-chimique est important, car il permet d'expliquer les échecs d'essais menés dans différents groupes pour obtenir des mésophases complexes dans les systèmes mixtes à base de 5CB. L'obtention de telles phases devra donc se faire dans d'autres systèmes.

Avec l'étude de l'évolution du facteur de structure de la diffusion neutronique, nous avons montré clairement l'existence d'une interaction additionnelle entre micelles au voisinage de la transition isotrope-nématique du cristal liquide. Les traitements des spectres nous ont ainsi permis de mesurer les longueurs de corrélation liées à cette interaction. Cette interaction est induite par des effets pré-transitionnels du cristal liquide et nous avons repris différents modèles pour approcher ce phénomène. Le modèle le plus pertinent semble être le modèle sur réseau de type Lebwohl-Lasher dilué, proposé par T. Bellini. Il reflète bien qualitativement l'ensemble de nos observations expérimentales (diagramme de phase, transition gaz-liquide). En revanche, l'approche quantitative est très insuffisante, car le couplage des fluctuations



nématiques avec les micelles n'a pas été modélisé efficacement. Nous avons proposé quelques modifications pour l'améliorer. Un travail théorique supplémentaire devra néanmoins être fourni pour rendre compte plus efficacement des facteurs de structure expérimentaux.

Remarquons enfin, après avoir fait un bilan des forces agissant sur des nanoparticules immergées dans un cristal liquide, qu'il est probable que plusieurs régimes d'interactions existent dans le domaine submicronique. Les effets d'ancrage ne sont pas pertinents à taille nanométrique, mais il est probable qu'ils ont une influence non négligeable à des tailles intermédiaires ( $\approx 10\text{nm}$ ). Un travail théorique et expérimental pourrait être mené pour mesurer l'évolution des interactions avec la taille des particules. Cette étude ne pourra pas être menée dans des systèmes mixtes tels que nous les avons étudiés. Par ailleurs, le rôle de l'anisotropie des particules (ou des interactions particules/cristal liquide) peut être un point intéressant à étudier. On peut en effet imaginer l'existence d'effets non perturbateurs mais plutôt « catalyseurs » de la part de nanocylindres induisant une transition isotrope-nématique à des températures supérieures à celles du cristal liquide en corps pur.

## *Bibliographie de la partie II*

1. Yamamoto, J. and H. Tanaka, *Transparent nematic phase in a liquid-crystal-based microemulsion*. Nature, **409**, 321, (2001).
2. Höhne, G., Hemminger, W., Flammersheim, H.J, *Differential Scanning Calorimetry: An introduction for Practitioners*. Springer Verlag, Berlin, (1996).
3. Bellini, T., et al., *Fluctuation mediated interaction and phase separation of nanoparticles in a liquid crystal solvent*. Phys. Rev. Lett., **91**, 139901, (2003).
4. Caggioni, M., et al., *Pretransitional behavior of a water in liquid crystal microemulsion close to the demixing transition: Evidence for intermicellar attraction mediated by paranematic fluctuations*. J. Chem. Phys., **122**, 214721, (2005).
5. Kutnjak, Z., et al., *Calorimetric study of phase transitions in a liquid-crystal-based microemulsion*. J. Chem. Phys., **122**, 224709, (2005).
6. Chen, S.J., et al., *Curvature as a Determinant of Microstructure and Microemulsions*. J. Phys. Chem., **90**, 842, (1986).
7. Hyde, S.T., B.W. Ninham, and T. Zemb, *Phase Boundaries for Ternary Microemulsions - Predictions of a Geometric Model*. J. Phys. Chem., **93**, 1464, (1989).
8. Monduzzi, M., F. Caboi, F. Larche, and U. Olsson, *DDAB microemulsions - Dependence on the oil chain length*. Langmuir, **13**, 2184, (1997).
9. Olla, M., M. Monduzzi, and L. Ambrosone, *Microemulsions and emulsions in DDAB/W/oil systems*. Colloid Surface A, **160**, 23, (1999).
10. Barnes, I.S., et al., *Small-Angle X-Ray-Scattering from Ternary Microemulsions Determines Microstructure*. J. Phys. Chem., **92**, 2286, (1988).
11. Zemb, T.N., S.T. Hyde, P.J. Derian, I.S. Barnes, and B.W. Ninham, *Microstructure from X-Ray-Scattering - the Disordered Open Connected Model of Microemulsions*. J. Phys. Chem., **91**, 3814, (1987).
12. Lindner, P., Zemb, T, *Neutrons, X-rays and Light: Scattering methods applied to soft condensed matter*. North Holland, Amsterdam, (2002).

13. Zemb, T.N., *The DOC model of microemulsions: microstructure, scattering, conductivity and phase limits imposed by sterical constraints*. Colloid Surface A, **130**, 435, (1997).
14. Monduzzi, M. and S. Mele, *A novel NMR approach to model percolation in W/O microemulsions*. J. Phys. Chem. B, **105**, 12579, (2001).
15. Bartolo, D., D. Long, and J.B. Fournier, *Long-range Casimir interactions between impurities in nematic liquid crystals and the collapse of polymer chains in such solvents*. Europhys. Lett., **49**, 729, (2000).
16. Glatter, O., Kratky, O, *Small Angle X-Rays Scattering*. Academic Press, London, (1982).
17. Espinat, D., *Application of Light, X-Ray and Neutron Diffusion Techniques to the Study of Colloidal Systems .3. Microemulsions, Solid Materials, Liquids and Miscellaneous Systems with Industrial Uses*. Revue De L'Institut Francais Du Petrole, **46**, 759, (1991).
18. Belloni, L., *Colloid-counterion mixtures: an advanced integral equation*. J. Phys. Condens. Mat., **14**, 9323, (2002).
19. Nallet, F., *From intensity to structure of physical chemistry of disperse media*. J. Phys. IV, **9**, 95, (1999).
20. Nallet, F., R. Laversanne, and D. Roux, *Modelling X-Ray or Neutron-Scattering Spectra of Lyotropic Lamellar Phases - Interplay between Form and Structure Factors*. J. Phys. II, **3**, 487, (1993).
21. Brunetti, S., D. Roux, A.M. Bellocq, G. Fourche, and P. Bothorel, *Micellar Interactions in Water-in-Oil Microemulsions .2. Light-Scattering Determination of the 2nd Virial-Coefficient*. J. Phys. Chem., **87**, 1028, (1983).
22. Skurtveit, R. and U. Olsson, *A Self-Diffusion Study of the Microstructure in Didodecyldimethylammonium Bromide Dodecane Brine Microemulsions*. J. Phys. Chem., **95**, 5353, (1991).
23. Leadbetter, A.J., Richardson, R.M., Colling, C.N, *The structure of a number nematogens*. J. Phys., **36**, 37, (1972).
24. Janiak, C., *A critical account on pi-pi stacking in metal complexes with aromatic nitrogen-containing ligands*. Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions, **21**, 3885, (2000).
25. Cotton, J.P., Nallet, F, *Diffusion des neutrons aux petites angles*. J. Phys. IV, Vol. 9, (1999).

26. Sears, V.F., *Neutron scattering lengths and cross sections*. Neutron news, **3**, 26, (1992).
27. Dubois, M. and T. Zemb, *Phase-Behavior and Scattering of Double-Chain Surfactants in Diluted Aqueous-Solutions*. Langmuir, **7**, 1352, (1991).
28. Olla, M. and M. Monduzzi, *DDAB microemulsions: Influence of an aromatic oil on microstructure*. Langmuir, **16**, 6141, (2000).
29. Bouaskarne, M., S. Amokrane, and C. Regnaut, *Effective interaction between reverse micelles: A study from the potential of mean force at infinite dilution*. J. Chem. Phys., **114**, 2442, (2001).
30. Israelachvili, J., *Intermolecular and surface forces*, Academic Press, London, (1985).
31. Hunter, R.J., *Foundations of Colloid Science*, Oxford University, New-York (1987).
32. Chu, K.C., C.K. Chen, and Y.R. Shen, *Measurement of Refractive-Indexes and Study of Isotropic-Nematic Phase-Transition by the Surface-Plasmon Technique*. B. Am. Phys. Soc., **25**, 214, (1980).
33. Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters*, CRC, Boca raton, (2000).
34. Eicke, H.F., M. Borkovec, and B. Dasgupta, *Conductivity of Water-in-Oil Microemulsions - a Quantitative Charge Fluctuation Model*. J. Phys. Chem., **93**, 314, (1989).
35. Bumajdad, A., et al., *Interfacial compositions and phase structures in mixed surfactant microemulsions*. Langmuir, **15**, 5271, (1999).
36. Lusvardi, K.M., A.P. Full, and E.W. Kaler, *Mixed Micelles of Dodecyltrimethylammonium Bromide and Didodecyldimethylammonium Bromide*. Langmuir, **11**, 487, (1995).
37. Proverbio, Z.E., P.C. Schulz, and J.E. Puig, *Aggregation of the aqueous dodecyl-trimethylammonium bromide-didodecyldimethylammonium bromide system at low concentration*. Colloid Polym. Sci., **280**, 1045, (2002).
38. Deuling, H.J. and W. Helfrich, *Curvature Elasticity of Fluid Membranes - Catalog of Vesicle Shapes*. J. Phys., **37**, 1335, (1976).
39. Kleman, M., Lavrentovich, O.D, *Soft matters physics*. Springer, New York, (2002).
40. Lemaire, B., P. Bothorel, and D. Roux, *Micellar Interactions in Water-in-Oil Microemulsions .I. Calculated Interaction Potential*. J. Phys. Chem., **87**, 1023, (1983).

41. Jada, A., J. Lang, and R. Zana, *Ternary Water in Oil Microemulsions Made of Cationic Surfactants, Water, and Aromatic Solvents .1. Water Solubility Studies*. J. Phys. Chem., **94**, 381, (1990).
42. Kaler, E.W., J.F. Billman, J.L. Fulton, and R.D. Smith, *A Small-Angle Neutron-Scattering Study of Intermicellar Interactions in Microemulsions of Aot, Water, and near-Critical Propane*. J. Phys. Chem., **95**, 458, (1991).
43. Meeker, S.P., W.C.K. Poon, J. Crain, and E.M. Terentjev, *Colloid-liquid-crystal composites: An unusual soft solid*. Phys. Rev. E, **61**, R6083, (2000).
44. Hou, M.J. and D.O. Shah, *Effects of the Molecular-Structure of the Interface and Continuous Phase of Solubilization of Water in Water Oil Microemulsions*. Langmuir, **3**, 1086, (1987).
45. Jada, A., et al., *Ternary Water in Oil Microemulsions Made of Cationic Surfactants, Water, and Aromatic Solvents .2. Droplet Sizes and Interactions and Exchange of Material between Droplets*. J. Phys. Chem., **94**, 387, (1990).
46. Chernyshuk, S.B., B.I. Lev, and H. Yokoyama, *Paranematic interaction between nanoparticles of ordinary shape*. Phys. Rev. E, **71**, (2005).
47. Chen, S.H. and N.M. Amer, *Observation of Macroscopic Collective Behavior and New Texture in Magnetically Doped Liquid-Crystals*. Phys. Rev. Lett., **51**, 2298, (1983).
48. Lebwohl, P.A. and G. Lasher, *Nematic-Liquid-Crystal Order - Monte-Carlo Calculation*. Phys. Rev. A, **6**, 426, (1972).
49. Bates, M.A., *Computer simulation study of the phase behavior of a nematogenic lattice-gas model*. Phys. Rev. E, **6405**, (2001).
50. Chaikin, P. and T.C. Lubensky, *Principle of Condensed Matter Physics*, Cambridge University, Cambridge, (1995).
51. Cleaver, D.J. and M.P. Allen, *Computer-Simulations of the Elastic Properties of Liquid-Crystals*. Phys. Rev. A, **43**, 1918, (1991).
52. Madhusudana, N.V. and R. Pratibha, *Elasticity and Orientational Order in Some Cyanobiphenyls .4. Reanalysis of the Data*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **89**, 249, (1982).

## **Partie III**

### **Emulsions de cristal liquide dans l'eau : action de surfactants amphitropes**

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'action de surfactants sur les émulsions de 5CB dans l'eau. La majorité des études antérieures d'émulsions de cristal liquide dans un solvant isotrope ont porté sur la texture du nématique à l'intérieur de gouttes sphériques, et le rôle des surfactants éventuellement utilisés se limitait au contrôle de l'ancrage. En utilisant des surfactants plus originaux, nous avons mis en évidence des phénomènes inédits liés à leurs propriétés interfaciales. Pour réaliser une compatibilité maximale du surfactant avec le milieu cristal liquide, nous avons optimisé à la fois les propriétés hydrophobes et nématophiles des chaînes apolaires des surfactants. Le chapitre 6 décrit la démarche de formulation des surfactants et leur synthèse. Le chapitre 7, est entièrement consacré à l'étude physique et physico-chimique de l'effet de ces surfactants.

# Chapitre 6

## *Formulations de surfactants spécifiques à l'interface eau-5CB*

Nous souhaitons étudier l'action de surfactants à l'interface eau/5CB dans les émulsions formés par ce cristal liquide. Les molécules souhaitées n'étant pas commercialisées, nous les avons synthétisées. Dans un premier temps, j'ai établi les protocoles de synthèse au sein du laboratoire OMEMF avec l'aide de S. Monge. Dans un second temps, j'ai permis l'exploitation et l'amélioration de ces protocoles au LCVN en collaboration étroite avec T. Phou, ingénieur chimiste recruté en 2006. Après avoir explicité nos objectifs, nous détaillerons les mécanismes réactionnels et les modes opératoires des synthèses.

### **6-a) Objectifs**

Une émulsion est un mélange de deux liquides non miscibles. Les deux types d'émulsions les plus communes sont appelés huile-dans-eau ou eau-dans-huile, le terme huile désignant les produits insolubles dans l'eau. Ces mélanges sont inhomogènes et correspondent à une dispersion en gouttelettes sphériques, de tailles micrométriques, de l'une des phases dans l'autre [1]. L'évolution d'une émulsion dépend en grande partie de l'énergie aux interfaces huile/eau. Pour stabiliser une émulsion, on utilise généralement des surfactants qui vont réduire considérablement le coût en énergie de surface des gouttelettes.

La plupart des études sur les émulsions traite de mélanges de deux fluides isotropes [2]. La première étude traitant d'émulsion de fluide anisotrope dans un fluide isotrope, à savoir de cristal liquide nématique dans de l'eau, date de 1969 [3]. La texture des gouttes de cristal liquide est déterminée par l'organisation du directeur à l'interface des gouttes d'émulsion. Le directeur adopte un arrangement spatial qui minimise l'énergie libre élastique en volume [4]. La compétition énergétique entre l'énergie élastique du cristal liquide confinée dans la goutte et l'énergie de surface donne lieu à la création de défauts topologiques (cf. 1- $\gamma$ -b).

Les exemples, rapportés dans la littérature, de surfactants utilisés dans ces émulsions, permettent la stabilisation des gouttes de cristal liquide dans l'eau, mais surtout un véritable contrôle de la nature de l'ancrage. Si un lien est fait entre l'ancrage observé et la nature des



surfactants employés, aucune investigation n'a été menée sur l'action éventuelle des surfactants sur la morphologie des gouttes. Les systèmes observés sont en effet formés de gouttes à géométrie sphériques ou sphéroïdales, toujours obtenues avec des surfactants « classiques » à chaînes linéaires [4]. Quelques exemples récents, principalement obtenus à partir de techniques de microfluidique, montrent que l'on peut réaliser des géométries différentes avec ce type de surfactants. Ainsi A. Fernandez [5] obtient des coques de cristaux liquides, par double émulsion et utilisation de surfactants. En modifiant les propriétés interfaciales de surfactants, on peut s'attendre à des dispersions plus exotiques. Que se passe-t-il si l'on modifie l'aire d'une goutte ? Peut-on accéder à des morphologies complexes en utilisant des surfactants à caractère mésogène ? Pour agir directement sur les surfaces de gouttes, notre démarche a donc été dans un premier temps de formuler des surfactants susceptibles de donner des effets originaux à l'interface eau/5CB.

## **6-β) Choix des surfactants**

Pour stabiliser des gouttes de 5CB nématiques dans l'eau et modifier leurs surfaces et morphologies, il nous faut utiliser des surfactants les plus adaptés à l'interface eau/5CB. Quelle structure moléculaire peuvent avoir ces surfactants ? L'idée consiste à créer un surfactant ayant une structure de type : tête hydrophile ammonium, pour la compatibilité avec l'eau, et une partie carbonée proche de la structure du 5CB, pour maximaliser la compatibilité avec le cristal liquide. Nous avons trouvé dans la littérature une famille de surfactants répondant à ces critères [6], [7], [8]. Ils ont été synthétisés dans plusieurs groupes dans le but d'étudier le rôle de la partie mésogène dans les phénomènes d'auto-organisation qu'ils pouvaient présenter. Ils possèdent tous des têtes polaires de type ammonium quaternaire et des parties terminales de type cyanobiphényle caractéristique du 5CB.

Nous avons choisi de synthétiser des surfactants avec une chaîne carbonée assez longue (12 atomes de carbones) entre la partie mésogène et la tête polaire de manière à ce qu'il y ait le moins de gêne stérique au voisinage de l'interface eau/5CB.

La première molécule est semblable au DDAB (cf. II), au niveau de la partie polaire. Il s'agit du bromure de bis [12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl] diméthylammonium, que nous appelons par commodité le C12D (cf. figure 1).

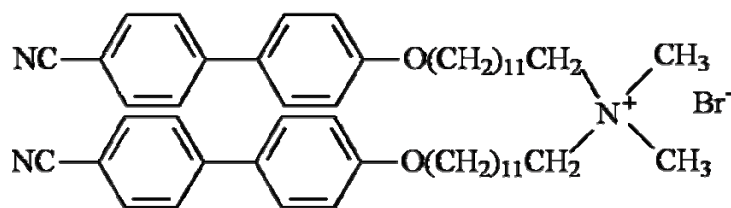


Figure 1 : Molécule de bromure de bis [12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl] diméthylammonium (C12D).

Le C12D présente tout comme le DDAB (cf. 2- $\alpha$ ), une tête ammonium hydrophile mais en plus deux extrémités de chaînes carbonées semblables à la molécule de 5CB.

Une autre molécule se rapprochant du DTAB (cf. 4- $\gamma$ ) est également envisagée pour nos applications d'émulsion. Il s'agit du bromure de 12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl] diméthylammonium (figure 2) que nous appelons C12S.

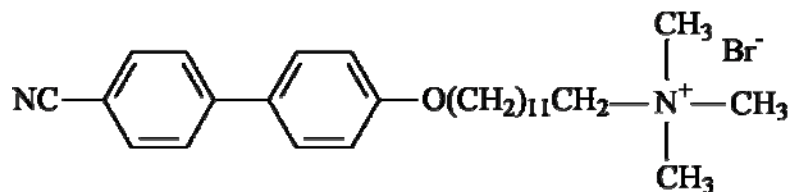


Figure 2 : molécule de bromure de 12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl diméthylammonium (C12S).

Enfin, un gémini (racine étymologique jumeau) ammonium diquaternaire a été envisagé pour les propriétés remarquables de ce type de surfactant (voir une revue dans [9]). Ces molécules, comparées à leurs homologues simples, abaissent considérablement la tension interfaciale, et ont une faible concentration micellaire critique (CMC). Par ailleurs les aspects morphologiques des structures formées par les géminis sont assez spectaculaires (formation fréquente de micelles géantes par exemple). Cette molécule, que nous appelons C12G, est représentée sur la figure 3.

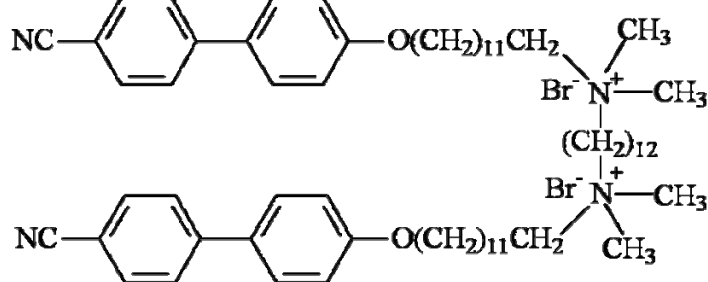


Figure 3 : Molécule de C12G

Ces trois molécules amphitropes ont la particularité de présenter dans leur structure moléculaire la propriété de semi-flexibilité qui existe pour le 5CB ; propriété due à l'association de chaînes aliphatiques (flexibilité) et de noyaux aromatiques (rigidité).

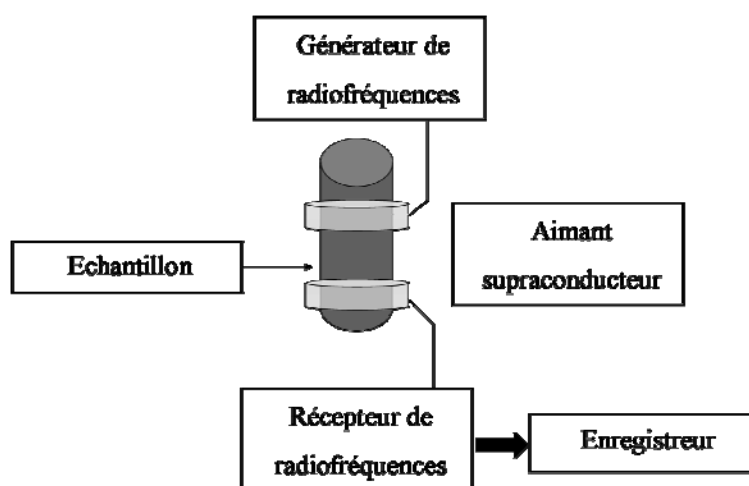
Ainsi, les molécules C12D, C12S et C12G, apparaissent à priori, comme de bonnes candidates pour stabiliser des émulsions de gouttes de 5CB dans de l'eau.

## **6-γ) Synthèse chimique des surfactants**

Pour mener à bien la synthèse chimique des molécules souhaitées, nous avons contrôlé chaque étape de synthèse par RMN. Cet outil permet également de vérifier la pureté des produits finaux obtenus. Avant d'aborder en détail la synthèse chimique des surfactants, nous ferons un bref rappel du principe de la RMN.

### **6-γ-a) Caractérisation stéréochimique par RMN du proton**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton consiste à sonder les propriétés de résonance des atomes d'hydrogène ( $^1\text{H}$ ), de molécules homologues, placées dans un champ magnétique. Ces propriétés dépendent de l'environnement chimique des atomes d'hydrogène, ce qui permet de restituer la géométrie et donc la structure de la molécule analysée.



*Figure 4 : Schéma de principe de la RMN*

La RMN (cf. figure 4) consiste à utiliser un champ magnétique (aimant supraconducteur) pour orienter les "spins" nucléaires des atomes, puis à exciter ces spins par une onde radio à la

fréquence de résonance, ce qui fait basculer certains spins [10]. Après l'excitation, les spins reviennent à leur état initial, mais ceci n'est pas instantané : la relaxation dépend d'une composante appelée spin-réseau (interaction des spins avec les autres atomes) et d'une composante spin-spin (interaction entre les spins). Le spin nucléaire se définit comme la résultante des moments cinétiques (i.e. rotation sur eux-mêmes) des protons et des neutrons, c'est-à-dire les nucléons, d'un atome. A ce spin nucléaire est associé un nombre quantique  $I$ . La RMN liquide du proton sonde les noyaux  $^1\text{H}$ , de nombre de spin  $I$  égal à  $1/2$ . Lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique, de l'ordre du Tesla, la résonance du proton a lieu dans le domaine de fréquence des ondes radio. Cette méthode permet, à partir d'un composé pur, d'aboutir à la détermination complète des structures avec en particulier la stéréochimie des liaisons covalentes. La RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) se fait sur des composés préalablement dissous dans un solvant deutéré (dans notre cas le chloroforme deutéré) pour que les signaux du solvant n'interfèrent pas avec ceux de la molécule à étudier.

Nous avons travaillé sur un spectromètre Bruker à une fréquence de 250 MHz. L'appareil fonctionne par accumulation successive de spectres individuels dont on fait la moyenne afin d'améliorer le rapport signal/bruit. Le spectre final contient alors les signaux provenant des différents protons de la molécule. Dans un champ magnétique de 5.87 Tesla, les protons résonnent à une fréquence de référence  $\nu_{ref}$  de 250 MHz et selon leur environnement électronique au sein d'une molécule, ils se différencient en résonnant à une fréquence  $\nu_0$  légèrement supérieure à  $\nu_{ref}$ . Le déplacement chimique  $\delta$  exprimé en ppm, correspond à l'écart de fréquence effectué selon la relation [10] :

$$\delta = \left( \frac{\nu_0 - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \right) 10^6$$

En pratique, le déplacement chimique est établi à partir de la fréquence de résonance  $\nu_{ref}$  des protons du tétraméthylsilane (TMS) qui est plus élevée que la fréquence de résonance que la plupart des types de protons. Le signal d'un proton est donc caractérisé par un déplacement chimique  $\delta$  qui dépend essentiellement de la nature de l'atome auquel il est rattaché par liaison covalente (carbone, azote, oxygène ...), et des groupements portés par ce dernier comme nous pouvons le voir sur la figure 5.

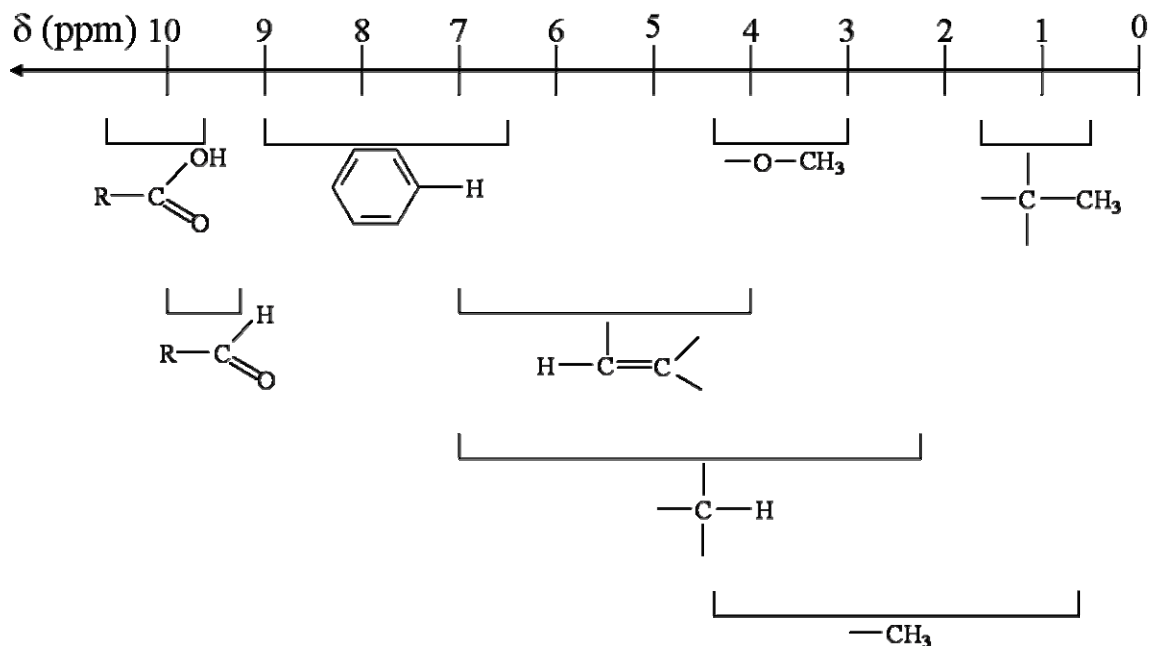


Figure 5 : Déplacement chimique  $\delta$  (ppm) de protons portés par groupements organiques standards par rapport au déplacement chimique, obtenu dans le tétraméthylsilane (TMS), qui par convention vaut 0.

La présence de groupements tels que -OH, =O, C=C affecte considérablement la valeur du déplacement chimique. Par ailleurs, les protons portés par un même carbone ou par des atomes adjacents présentent des couplages, qui vont se traduire par une multiplicité du signal : le couplage avec un autre proton se traduit par la formation d'un doublet (avec deux protons d'un triplet etc...), et la largeur de ce doublet (exprimée en Hertz) dépend de la valeur des angles dièdres entre les liaisons C-H. La mesure des constantes de couplage permet donc de définir à la fois le nombre des voisins (cf. figure 6) et la stéréochimie de la molécule.

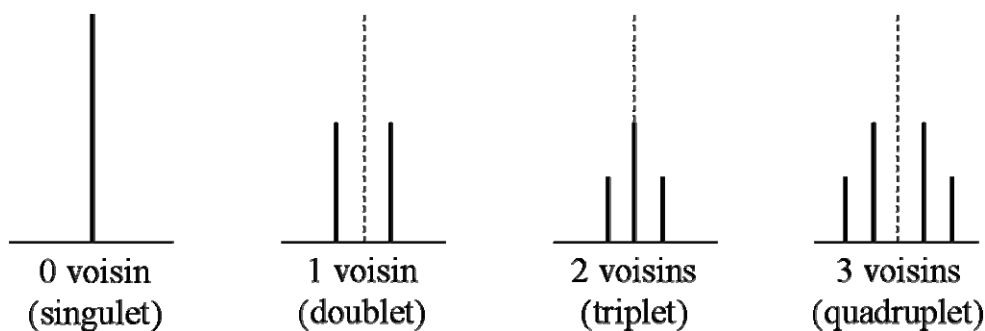


Figure 6 : Exemple d'allure de signaux permettant de remonter à la stéréochimie moléculaire.

Notons que la multiplicité des pics ne dépend pas du nombre de protons qui résonnent, mais de ceux de leurs voisins. Dans un spectre RMN, l'énergie absorbée par une espèce donnée de

protons, est proportionnelle au nombre de protons mis en jeu. C'est-à-dire que l'intensité du signal, qui est mesurée par l'aire du pic, est proportionnelle au nombre de protons intéressés. Cependant, l'intégration d'un pic ne fournit pas le nombre de protons en valeur absolue, et il faut donc, pour se ramener à une échelle absolue, associer au moins un pic « connu » du spectre à un type de proton, pour lui attribuer l'aire correspondant au nombre de protons concernés.

### 6-γ-b) Synthèse du C12D

Une procédure de synthèse de la molécule C12D (cf. figure 7) est détaillée dans la référence [11] mais avec un rendement nettement inférieur à celle que nous allons décrire dans cette section. Nous avons par ailleurs mis en place un certain nombre de purifications nécessaires, pour aboutir à une pureté optimale des produits souhaités.

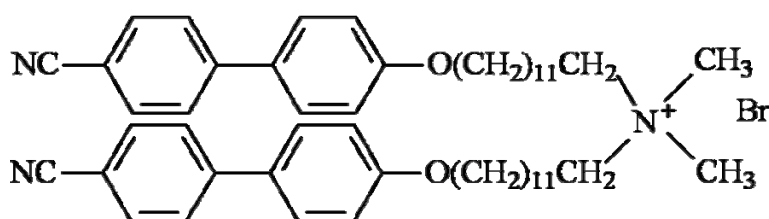
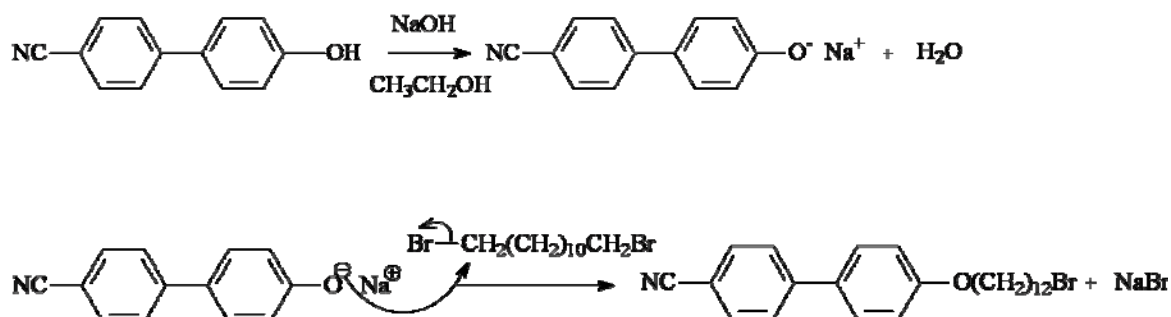


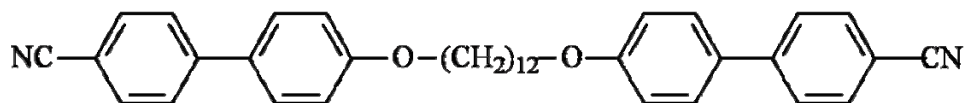
Figure 7 : molécule de bromure de Bis [12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyl] diméthylammonium, appelée C12D.

#### Etape 1: O-alkylation



En pratique, on dissout préalablement dans un dicol, en présence de soude, le dibromododécane dans de l'éthanol (150ml pour 50mmol de dibromododécane). Pour que le dibromododécane soit en excès dans le milieu réactionnel, on ajoute le 4-hydroxy-4'-cyanobiphenyl (dissout lui-même avant dans de l'éthanol à chaud) goutte à goutte dans le

dicol. On travaille en condition d'excès pour diminuer fortement la probabilité d'avoir du dibromododécane qui, ayant une réactivité à ses deux extrémités bromées, mènerait au produit indésirable suivant :



Le mélange réactionnel est porté à reflux pendant 4 heures. Le solvant est ensuite évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et nous traitons le résidu à l'éther diéthylique qui solubilise le dérivé bromé que l'on souhaite recueillir, contrairement au bromure de sodium qui sera alors éliminé lors d'une filtration à travers un entonnoir Büchner. Une fois le solvant évaporé, on peut alors purifier le produit sur colonne chromatographique calibré sur un éluant : éther de pétrole (75%) /acétate d'éthyle (25%), pour éliminer les produits secondaires indésirables (groupements aromatiques parasites), qui ont des temps de rétention dans la colonne supérieurs au produit souhaité (cf. figure 8). D'après l'analyse des plaques de chromatographies, nous savons que le produit voulu a le temps de rétention le plus court et donc sort en premier de la colonne. Pour ne pas récupérer éventuellement du dibromododécane n'ayant pas réagit, le résidu est lavé au préalable à l'éther de pétrole, puisque le dibromododécane y est soluble contrairement aux groupements aromatiques (produit souhaité). Au final, le spectre RMN (cf. figure 9) confirme la synthèse du produit suivant :

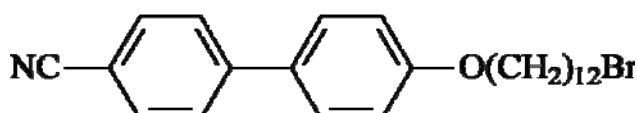


Figure 8 : molécule de 4'-cyano-4(12-bromoalkoxy)biphényl

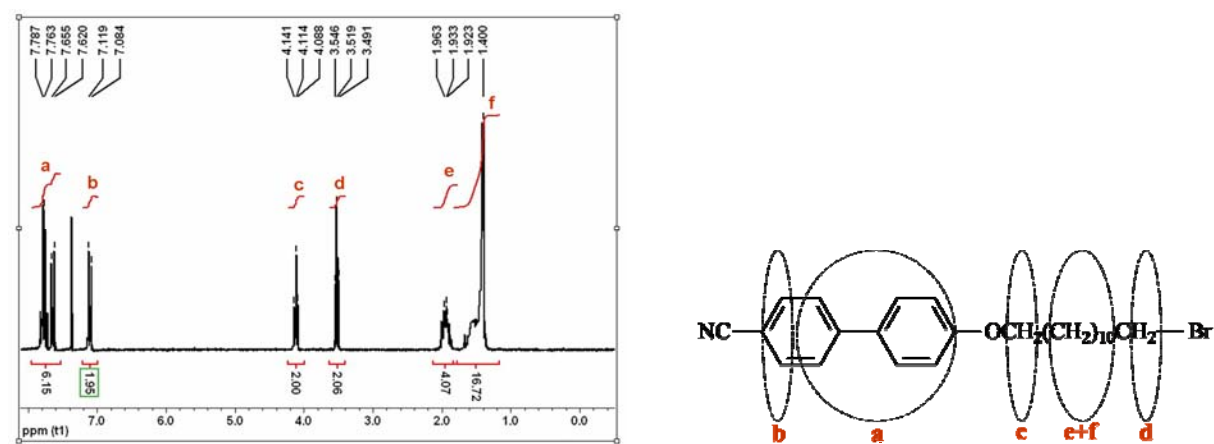
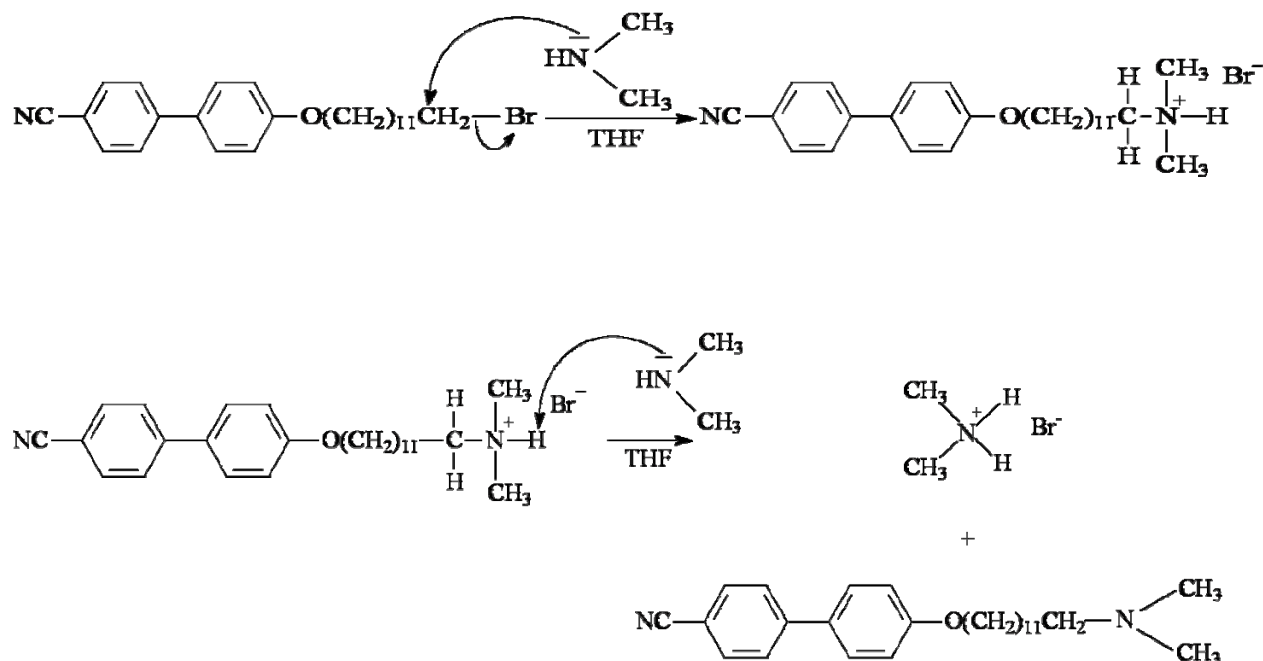


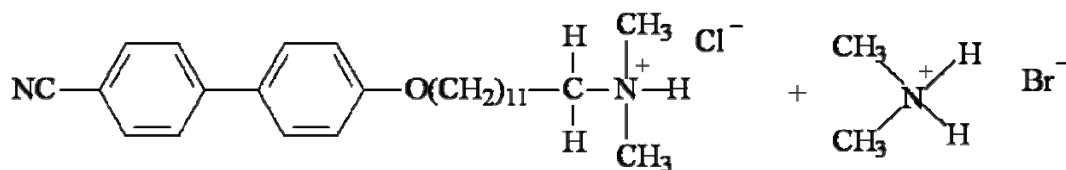
Figure 9 : Spectre RMN du proton (gauche) de la molécule 4'-cyano-4(12-bromoalkoxy)biphényl (droite) dans le  $\text{DCl}_3$ .

*Etape 2: Amination par substitution nucléophile*



Dans un ballon, le dérivé bromé obtenu lors de l'étape 1 est dissout dans le THF (5ml pour 3mmol de dérivé bromé), et on ajoute en excès de la diméthylamine déjà en solution dans du THF à 2M ( $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation à température ambiante pendant 24H avec un bouchon en jupe pour éviter l'évaporation de la diméthylamine. Au cours du temps, la réaction suit le mécanisme schématisé ci-dessus. A la fin de la réaction, le solvant est évaporé. On dissout alors le résidu obtenu dans 50mL de diéthyl éther en attendant le moment de dissolution complète, et on réalise ensuite une extraction au moyen d'une solution aqueuse à 1M d'acide chlorhydrique (200mL). On remarque lors de l'extraction, qu'une émulsion « type mousse » se forme. Il est donc nécessaire pour faciliter cette étape d'extraction de bien attendre la séparation de phase pour que la mousse disparaisse. Macroscopiquement, la phase organique est au dessus de la phase aqueuse. Le dérivé bromé (produit de départ de l'étape 2) que l'on souhaite éliminer se trouve dans la phase organique (éther). Dans la phase aqueuse, l'acide va ioniser l'amine tertiaire que l'on souhaite récupérer. La figure ci-dessous montre le dérivé aminé, maintenant ionisé, en présence du sel de bromure de diméthylamine présent dans le résidu.





On récupère la phase aqueuse acide, qui est rendue basique par ajout de soude jusqu'à un pH de 10 à 11. En ajoutant une phase organique (300mL d'éther), on va maintenant pouvoir récupérer dans celle-ci le dérivé aminé non ionique. En effet, il ne peut plus être dans la phase aqueuse basique, étant donné que l'ion correspondant n'existe qu'en milieu acide. La diméthylamine se retrouve dans la phase organique. Il est à noter que celle-ci, étant très volatile, va pouvoir facilement s'éliminer par dégagement gazeux lors de l'évaporation. Notons aussi que le NaBr formé au cours de cette extraction reste dans la phase aqueuse basique. Finalement, la phase organique obtenue est séchée sur du sulfate de sodium anhydre, pour éliminer les traces d'eau éventuelles. On complète le séchage par évaporation puis on recristallise le produit dans de l'hexane. Finalement, on obtient une poudre légèrement jaunâtre. Il s'agit de la molécule de [12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyl] diméthylamine représentée sur la figure 10 :

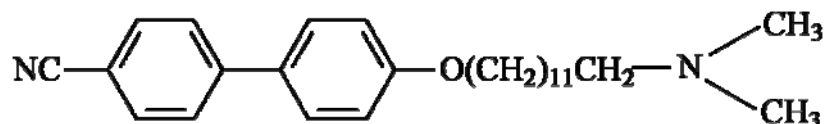


Figure 10 : molécule de 12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyldiméthylamine

Le spectre RMN (figure 11) confirme la présence de la molécule représentée figure 10 :

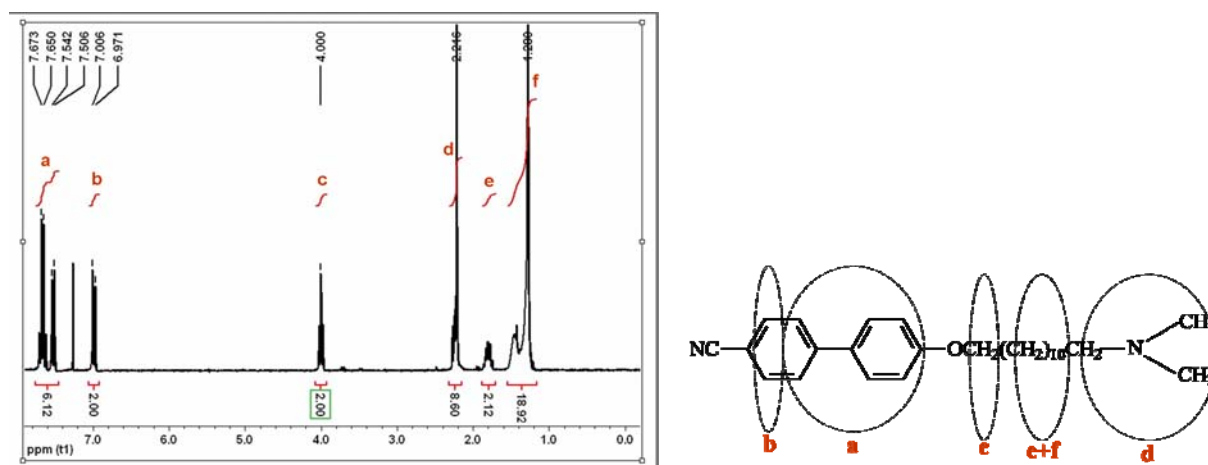
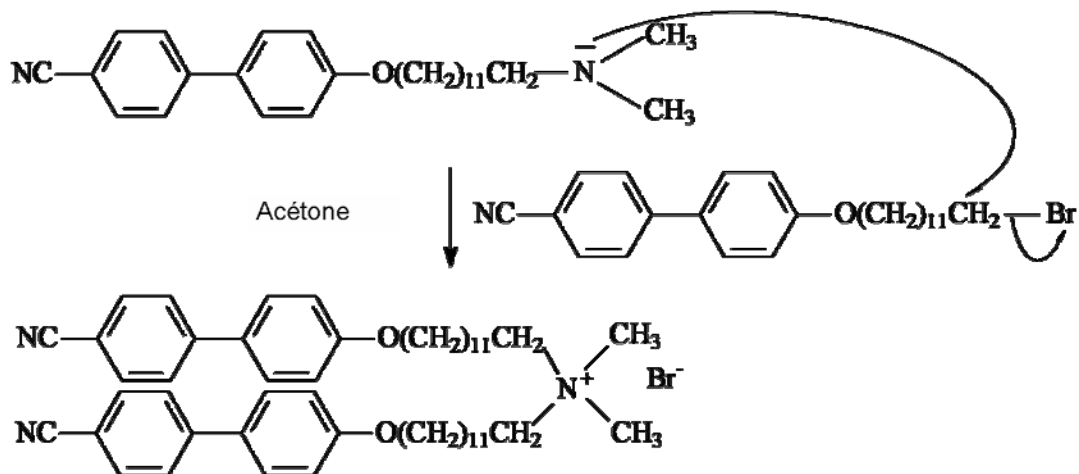


Figure 11 : Spectre RMN du proton (gauche) de la molécule 12-(4-(4'- cyanobiphenyl)oxy) alkyldiméthylamine (droite) dans le DCl<sub>3</sub>.

*Etape 3: Condensation de la molécule bromé avec la molécule aminée*



On reprend le composé obtenu lors de la deuxième étape (12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyldiméthylamine) et on le met en solution dans l'acétone, en présence du composé obtenu lors de la première étape (4'-cyano-4(12-bromoalkoxy)biphenyl). Le mélange est porté à reflux pendant 20 heures. Le produit souhaité précipite dans le milieu réactionnel et on le récupère par filtration. Ce produit est lavé avec de l'éther diéthylique, puisque le produit bromé y est soluble contrairement au C12D. On obtient alors une poudre blanche qui, par analyse RMN (figure 13), nous confirme la présence de la molécule C12D (figure 12) :

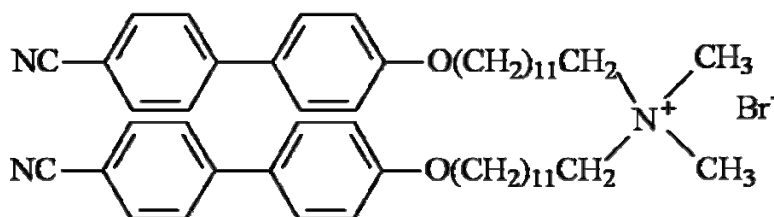


Figure 12 : molécule de bromure de bis [12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyl] diméthylammonium (C12D).

Au final, la molécule C12D est obtenue avec un excellent taux de pureté, conformément au spectre RMN de la figure 13 qui montre une bonne adéquation entre la valeur de l'aire intégrée des pics et le nombre d'atomes d'hydrogène s'y référant.

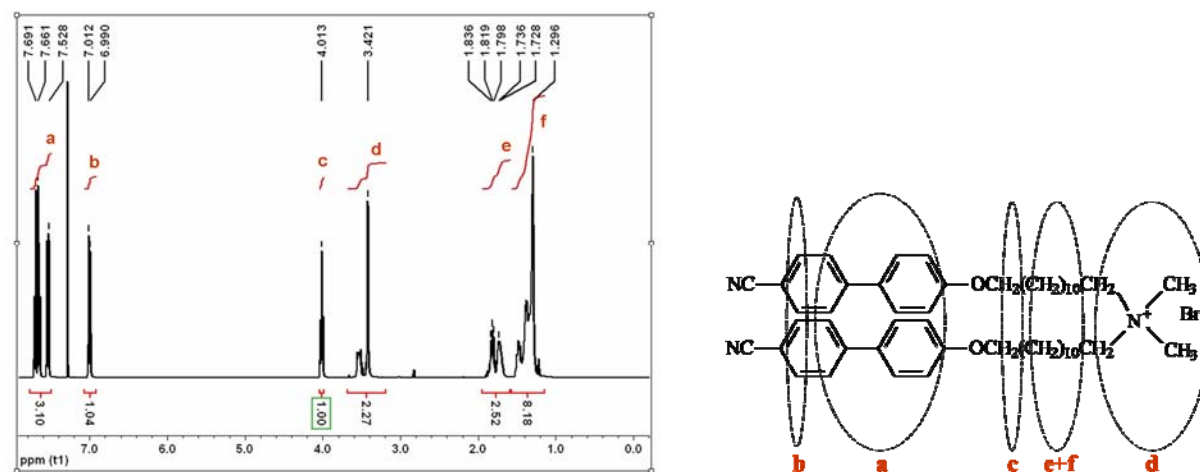


Figure 13 : Spectre RMN du proton (gauche) de la molécule de bromure de bis[12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyl]diméthylammonium (droite) dans le  $DCl_3$ .

### 6-γ-c) Synthèse du C12S

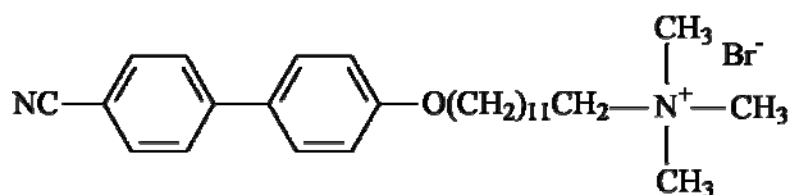
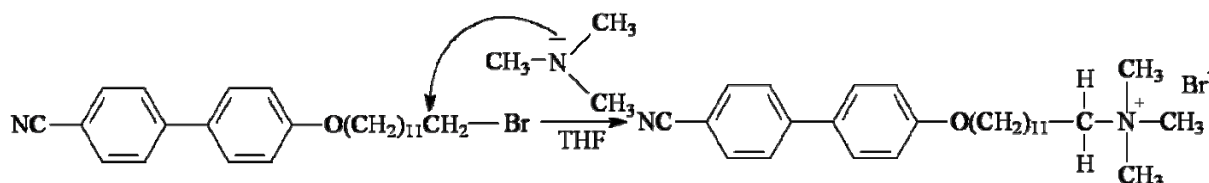


Figure 14 : molécule de bromure de 12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyl diméthylammonium, appelée C12S.

#### Etape 1:

La première étape est commune avec la première étape de synthèse du C12D (cf. 6-γ-b).

#### Etape 2: Quaternisation



On dissout le dérivé bromé obtenu lors de l'étape 1, dans du chloroforme en présence de triméthylamine. La réaction se fait à température ambiante pendant une semaine. A la fin de cette durée, une CCM montre qu'il y a encore beaucoup de produit de départ. De plus, on

n'obtient pas de précipité. On évapore alors le solvant et la triméthylamine. Après séchage à l'étuve sous vide, on obtient un précipité blanc ; celui-ci est lavé à l'éther, puisque le dérivé bromé qui n'a pas réagi est soluble dans l'éther. On filtre sur fritté, et on récupère le précipité contenant essentiellement la molécule représentée sur la figure 15. Le précipité obtenu est purifié par recristallisation dans de l'éthanol absolu. Notons que la référence [7] montre une autre possibilité avec une réaction à 40°C pendant 5 jours dans du toluène séché.

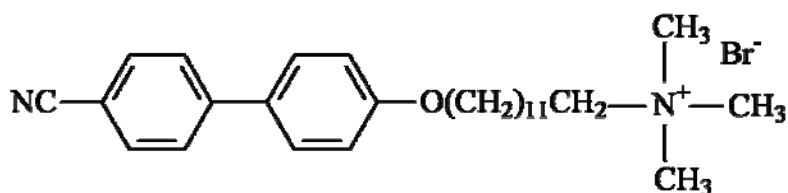


Figure 15 : Molécule de bromure de 12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl] diméthylammonium.

Le spectre RMN (figure 16) confirme la présence de la molécule C12S (cf. figure 15) :

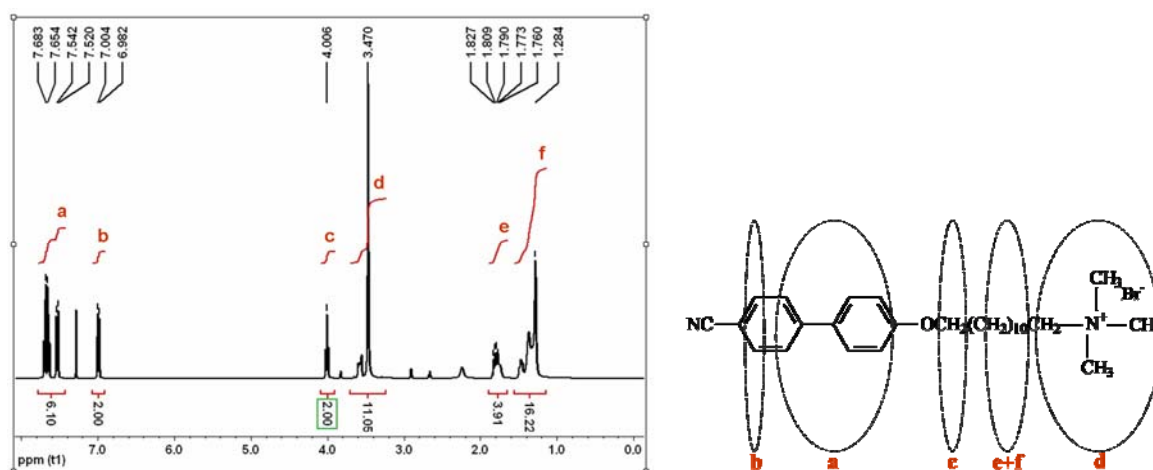


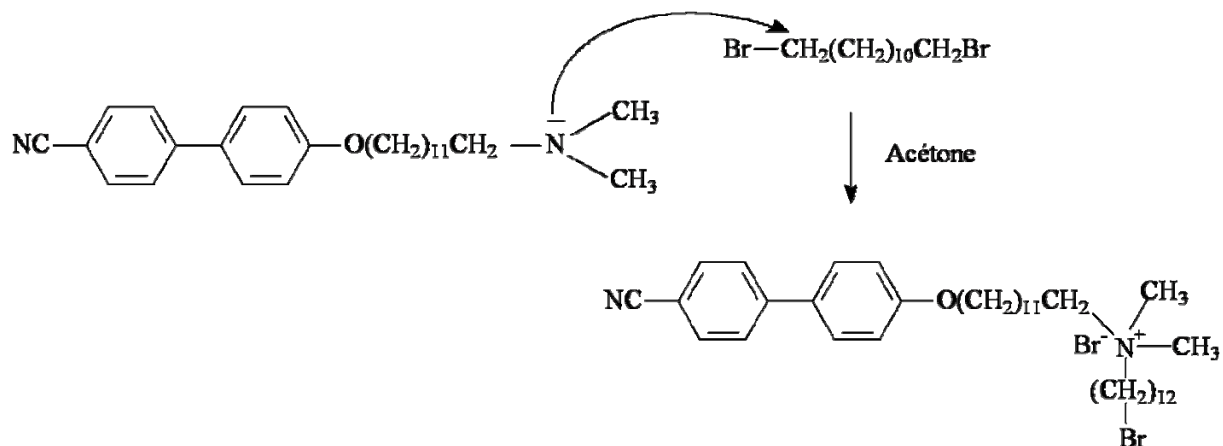
Figure 16 : Spectre RMN du proton (gauche) de la molécule de bromure de 12-(4-(4'-cyanobiphényl)oxy)alkyl] diméthylammonium (droite) dans le  $DCl_3$ .

La molécule C12S est obtenue avec un bon taux de pureté comme le montre l'adéquation entre la valeur de l'aire intégrée des pics et le nombre d'hydrogène s'y référant.

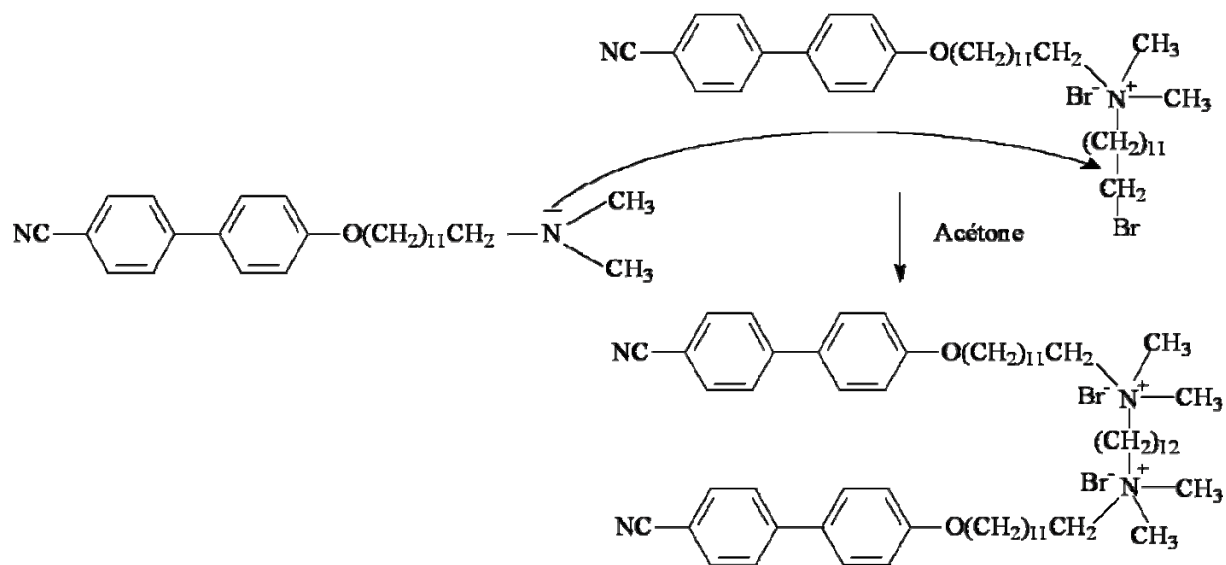
#### 6-γ-d) Synthèse du C12G

Les étapes 1 et 2 sont communes avec les étapes 1 et 2 de la synthèse du C12D décrite en (6-γ-b).

*Etape 3-1:*



*Etape 3-2:*



On reprend le composé obtenu lors de l'étape 2, c'est-à-dire le 12-(4-(4'-cyanobiphenyl)oxy)alkyldiméthylamine, que l'on met en excès en solution dans 10 mL d'acétone, en présence de dibromododécane, en proportion respective 0.6 mmol / 0.2 mmol. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 20H. Le produit désiré précipite dans l'acétone et on le récupère par filtration. Après un lavement dans l'éther diéthylique, on obtient une poudre blanche. Le spectre RMN (figure 18) nous confirme la présence de la molécule suivante représentée en Figure 17.

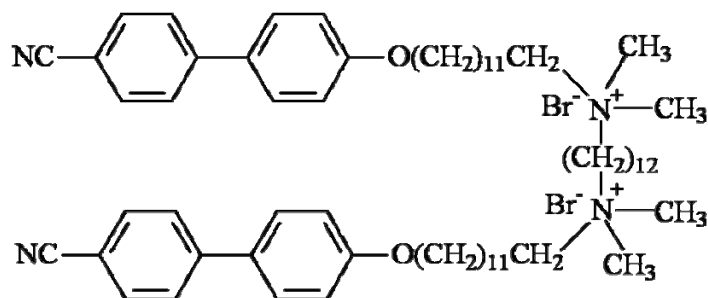


Figure 17 : Molécule de C12G

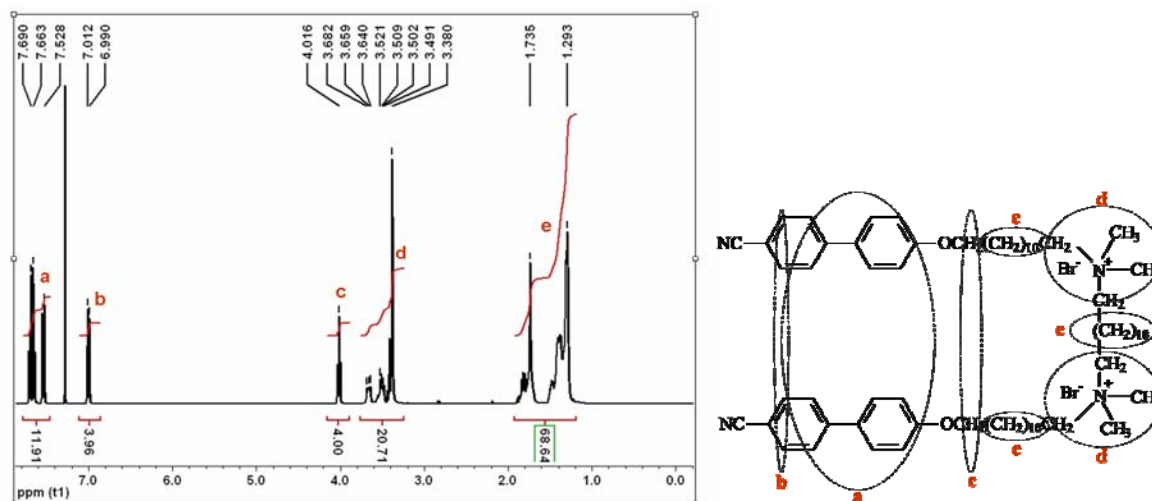


Figure 18 : Spectre RMN du proton (gauche) de la molécule de C12G (droite) dans le  $DCl_3$ .

La molécule C12G est obtenue avec un très bon taux de pureté puisque le spectre RMN associé indique une bonne adéquation entre la valeur de l'aire intégrée des pics et le nombre d'atomes s'y référant.

Nous avons donc mis en place une série de synthèse chimique nous permettant d'obtenir les molécules C12D, C12S et C12G avec de bons rendements (supérieurs à 70%), et surtout, comme le montre les spectres RMN, avec d'excellents taux de pureté. Les propriétés physiques sont répertoriées dans le tableau 1.

	Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	Point de fusion (°C)	Solubilité dans l'eau à T=25°C (%)	Solubilité dans l'eau à T=60°C (%)	Solubilité dans le 5CB à T=36°C (%)
C12D	849.05	100.9	0.008	< 0.03	0.1
C12S	498.53	93.4	0.07	0.12	0.2
C12G	1141.35	56.0	0.11	1.41	0.04

Tableau 1 : Principales propriétés physiques des molécules C12D, C12S et C12G.



# Chapitre 7

## *Comportement et propriétés en émulsion*

Les trois molécules (C12D, C12S et C12G), que nous avons synthétisées (cf. 6- $\gamma$ ), sont prometteuses, *a priori*, pour concevoir des émulsions de gouttes de 5CB nématique dispersées dans de l'eau. Notons à titre anecdotique que ces surfactants, spécifiquement formulés pour l'interface eau/5CB, ont également été testés pour obtenir une extension et/ou de nouvelles mésophases intéressantes pour le système de microémulsion présenté dans la partie II. Cependant, l'utilisation de ces molécules, pour ces applications, n'a pas été probante et ne modifie donc pas nos conclusions (importance prédominante des interactions de Van der Waals). L'action de ces surfactants sur les interfaces a été testée de façon détaillée dans les systèmes mixtes colloïdaux 5CB/eau.

### **7- $\alpha$ ) Propriété générale des émulsions**

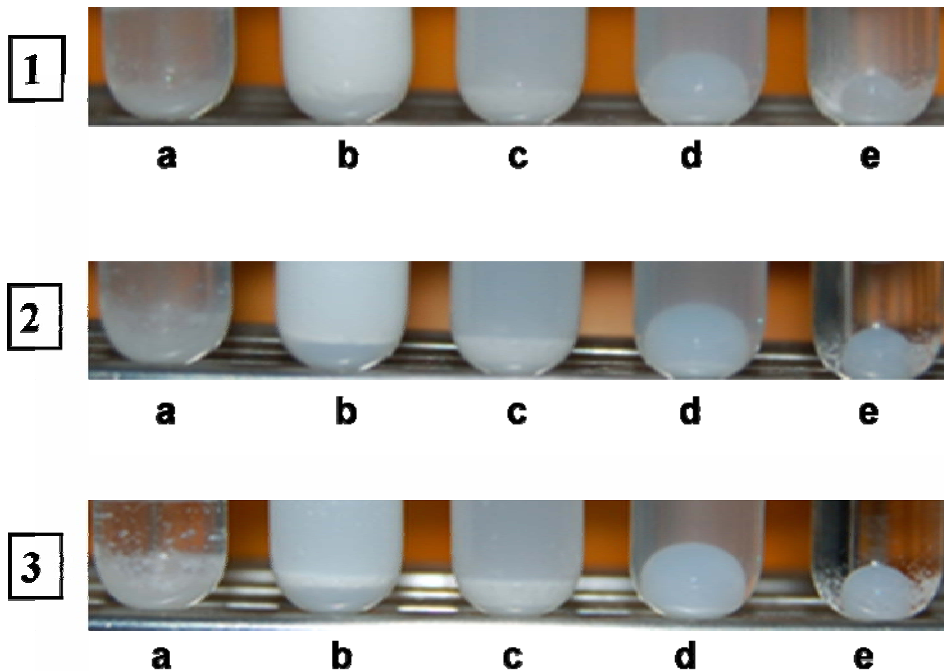
#### **7- $\alpha$ -a) Protocole expérimental**

La préparation des échantillons se fait en pesant les surfactants (sous forme de poudre) avec une balance précise au centième de milligramme, et en introduisant à l'aide d'une micropipette, les quantités en eau et en 5CB. Les surfactants ont été formulés pour être à l'interface eau/5CB mais ils sont extrêmement peu solubles dans l'eau ou le 5CB (cf. tableau 1, chapitre 6). Les échantillons contenus dans des tubes à hémolyse sont centrifugés pour récupérer les traces éventuelles des constituants sur les parois du tube. Pour obtenir des émulsions de 5CB dans l'eau, nous agitons mécaniquement (vortex) les mélanges pendant trois minutes. Pour l'observation en microscopie, nous utilisons des capillaires rectangulaires de faible épaisseur (50 $\mu$ m) où les émulsions sont introduites par capillarité. Les extrémités de ces capillaires sont ensuite scellées à la flamme afin d'éviter les variations de composition des échantillons.



**7- $\alpha$ -b) Observations macroscopiques et microscopiques**

Les propriétés émulsifiantes des composés C12D, C12D et C12G ont été évaluées, dans un premier temps, par l'aspect macroscopique des émulsions obtenues. Une solution blanchâtre sera le signe d'une bonne émulsification, la taille des gouttes micrométriques obtenues étant alors comparable aux longueurs d'onde du visible. Dans un deuxième temps, les observations microscopiques se font à l'aide d'un microscope polarisant (cf. 3- $\delta$ ) où l'échantillon est placé dans un four précis au dixième de Kelvin.



*Figure 19 : Observation macroscopique des mélanges surfactants/5CB/Eau respectivement (0.5%)/(9.5%)/(90%) avec l'utilisation de différentes molécules : C12D (a), C12S (b), C12G (c), SDS (d) et sans surfactant (e). L'observation est au temps initial (1), au bout de 24H (2), au bout de 10 jours (3).*

Nous avons choisi de préparer les émulsions en ajoutant une quantité de surfactants permettant de recouvrir du 5CB sous forme de gouttelettes, de quelques microns de diamètre. Pour comparaison, nous avons également utilisé du dodécylsulfate de sodium (SDS), un surfactant classique. Après un mélange sous vortex (3mn), l'évolution des échantillons est suivie visuellement. Nous illustrons un banc d'essai sur la figure 19, où nous examinons, à température ambiante, l'efficacité des surfactants synthétisés (cf. chapitre 6) sur la stabilisation d'émulsion de gouttes de 5CB (10%) nématique dans l'eau (90%), pour une

quantité de surfactant correspondant à la couverture de surface de sphères de  $2\mu\text{m}$  de diamètre (soit entre 0.2% et 0.5% en masse des différents surfactants).

Seule l'utilisation du C12S ou du C12G permet d'obtenir des émulsions stables (cf. figure 19). Le 5CB se sépare rapidement de l'eau dans le cas du C12D, même si l'absence de ménisque bien marqué entre l'eau et le 5CB (contrairement aux cas du SDS et du tube témoin sans surfactant) permet de penser que la tension interfaciale eau/5CB est fortement abaissée. L'action émulsifiante du SDS n'est pas efficace dans le cadre de notre protocole expérimental, mais elle peut l'être si l'on rajoute une petite quantité d'alcane à l'émulsion [12].

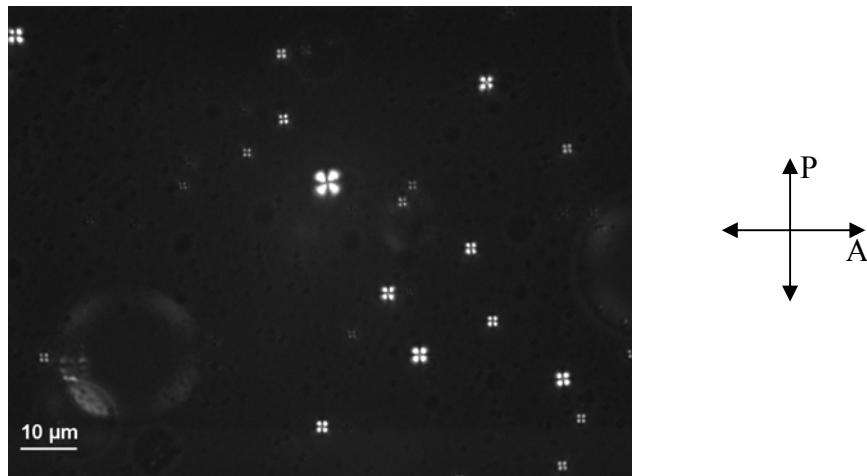


Figure 20 : Observation en microscopie optique, en condition de polariseurs croisés, de l'émulsion 5CB dans l'eau avec l'utilisation du surfactant C12S.



Figure 21 : Observation en microscopie optique, en condition de polariseurs croisés, de l'émulsion 5CB dans l'eau avec l'utilisation du surfactant C12G.

Notons que les émulsions obtenues avec les surfactants C12S ou C12G sont stables sur plusieurs mois et que même en l'absence d'agitation violente, la phase riche en 5CB disparaît

lentement, ce qui dénote un effet très efficace des surfactants pour stabiliser le cristal liquide sous forme de gouttelettes dans l'eau. Les observations en microscopie optique montrent un ancrage homéotrope fort (cf. figure 20 et figure 21) puisque la croix de Malte caractéristique est observée jusqu'à la limite de résolution (diamètre de l'ordre de  $0.5\mu\text{m}$ ).

Ces observations montrent que les surfactants C12S et C12G se localisent bien à l'interface eau/5CB, et ce d'autant plus que leur solubilité dans chacun des deux solvants est faible (cf. tableau 1). Enfin, notons qu'aux temps très longs (échantillons conservés plusieurs semaines à température ambiante), on observe une homogénéisation de la taille des gouttes avec l'apparition de nombreuses gouttes, de tailles très petites correspondant relativement aux tailles théoriques attendues dans le cas d'une couverture complète des gouttes par le surfactant.

### 7- $\alpha$ -c) Effet de la température

Les gouttes de 5CB nématique, en présence des surfactants C12S ou C12G, sont sphériques et présentent de forts ancrages homéotropes. On se peut se demander si des effets sont susceptibles d'intervenir, lorsque ces gouttes de 5CB en émulsion subissent une transition de phase nématique-isotrope ( $T_N=35.3^\circ\text{C}$ ). Nous avons donc observé, sous microscopie optique, à différentes températures (contrôlée à  $0.1^\circ\text{C}$  près) les gouttes de ces émulsions. En ce qui concerne les émulsions avec le C12S ou le C12G, nous ne relevons rien de particulier sur la température de transition nématique-isotrope du 5CB qui s'effectue à une température proche de la température de transition de phase du 5CB pur, pour des concentrations en surfactant faibles.

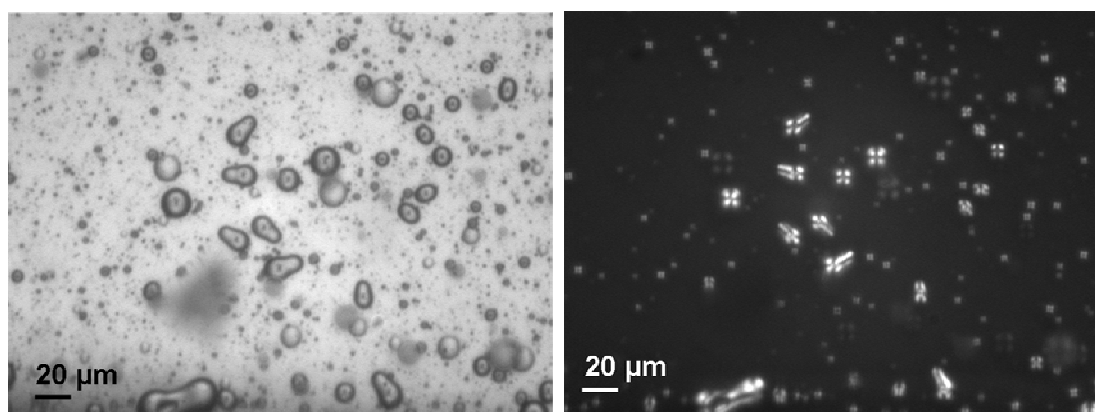


Figure 22 : Observation à température ambiante, en microscopie optique en condition de polarisateurs décroisés (gauche) et croisés (droite), d'une émulsion C12G/eau/5CB, (0.5%)/(9.5%)/(90%), ayant subi une histoire thermique de  $60^\circ\text{C}$  (pendant 1h) jusqu'au refroidissement à l'ambiante. On remarque une morphologie inhabituelle de gouttes allongées de 5CB nématique.

En revanche, nous avons remarqué un effet surprenant sur les échantillons contenant le C12G lors de leur refroidissement à partir de  $T=60^{\circ}\text{C}$  (5CB isotrope) jusqu'à la température ambiante (5CB nématique). Les observations microscopiques à température ambiante, après chauffage et refroidissement des échantillons, révèlent la présence de gouttes allongées de 5CB en forme d'ellipsoïdes ou de poires (cf. figure 22), au lieu de gouttes plus ou moins sphériques observées habituellement dans les émulsions de cristal liquide nématique [4]. Ces premières observations montrent que le surfactant C12G, de type gémini, a bien une action directe sur l'interface eau/cristal liquide. Nous allons préciser ce phénomène par la suite.

## 7-β) Propriétés des émulsions avec C12G

### 7-β-a) Existence d'une instabilité : formation de microtubes

Les formes inhabituelles des gouttes de 5CB dans les émulsions avec le C12G, pour des concentrations assez faibles (0.5%), ne sont observées que lorsque les échantillons subissent un refroidissement rapide ( $>5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) incluant la transition de phase isotrope-nématique du 5CB. De plus, en augmentant légèrement la teneur en C12G dans le mélange jusqu'à 1%, on amplifie la tendance à la formation de gouttes allongées (cf. figure 23). On obtient alors de véritables microtubes de 5CB nématique, de rayons uniformes sur la longueur.

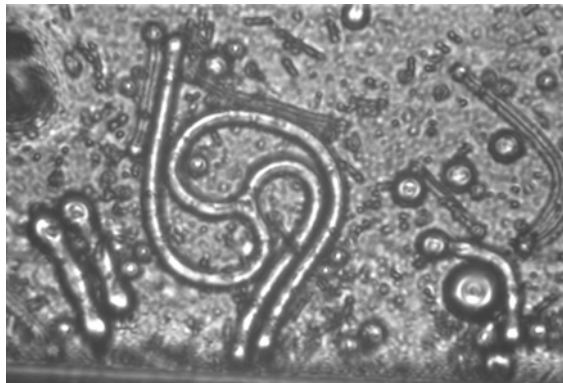


Figure 23 : Observation en microscopie optique, avec polariseurs décroisés, de gouttes allongées de 5CB nématique (9%) stabilisées dans l'eau (90%) par les molécules C12G (1%). Les gouttes sont observées à température ambiante après avoir chauffé l'échantillon en phase isotrope du 5CB pendant quelques minutes.

Initialement, les gouttes de 5CB isotrope sont sphériques et conservent cette morphologie dans la phase nématique à des températures proche de la transition. En refroidissant davantage jusqu'à la température ambiante, on assiste très rapidement à l'élongation de ces gouttes, qui

conservent leur volume (voir ci-dessous) mais augmentent considérablement leur surface, jusqu'à parfois un facteur 10 correspondant à une élongation d'un facteur 130. Les gouttes ayant une symétrie de révolution, nous les appellerons microtubes de nématique. Une fois formés, les microtubes peuvent être observés sur une durée variable allant de quelques minutes à plusieurs heures. Il faut noter ici la difficulté d'une étude systématique du mécanisme de formation avec la concentration car plusieurs capillaires scellés d'un même échantillon ne donnent pas toujours les mêmes réponses. De même, un capillaire donné ne reproduira pas l'effet à l'identique (longueur des microtubes variable par exemple) au cours d'essais successifs dans les mêmes conditions expérimentales.

Aux temps longs, de l'ordre de la dizaine de minutes jusqu'à plusieurs heures, les microtubes finissent par relaxer à température ambiante (cf. figure 24), pour redevenir des sphères. Le volume se conserve au temps intermédiaires (<1h) mais si la relaxation dure plus longtemps alors le volume final relevé est légèrement inférieur au volume initial du microtube, ce qui montre l'existence d'échanges lents de 5CB avec le milieu aqueux.

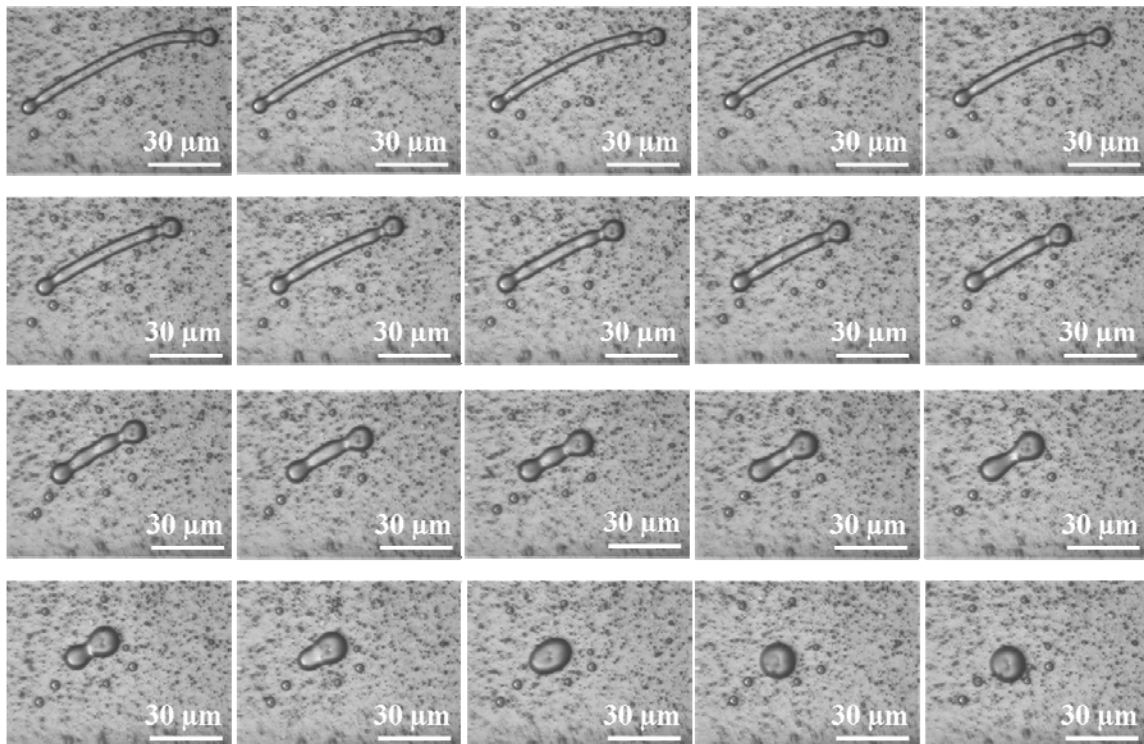


Figure 24 : Observation en microscopie optique de la relaxation d'un microtube individuel. La séquence correspond à une image toutes les 80 secondes.

La figure 25 montre l'évolution du volume et de la surface du microtube de la figure 24 au cours de la relaxation. Le calcul des surfaces et volumes, à partir du nombre de pixel des

images, est basé sur la reconstruction en 3D des microtubes, à partir de l'image 2D et en supposant un objet ayant un axe local de révolution. La décroissance de la surface d'un facteur 2 s'accompagne d'une conservation du volume de cristal liquide.

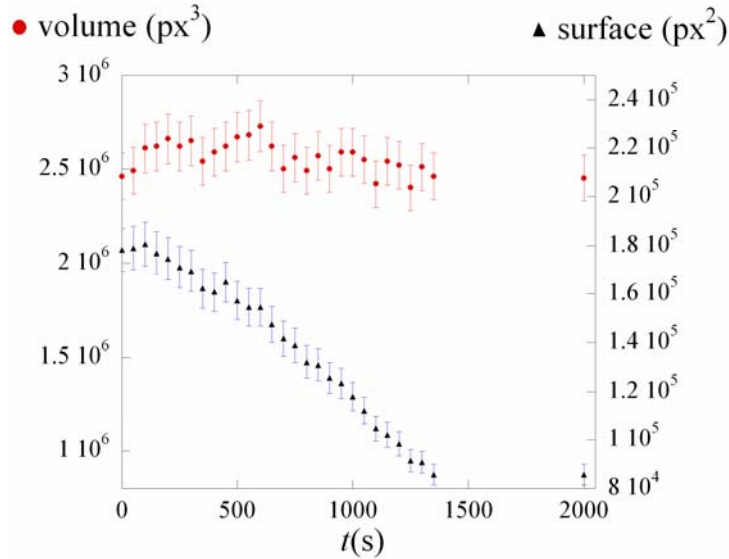


Figure 25 : Variations de la surface et du volume d'un microtube, mesurées en pixel (px) lors de sa relaxation (séquence de la figure 24).

Notons qu'il est extrêmement difficile expérimentalement de contrôler précisément la taille et la quantité de microtubes formés, en fonction de la composition exacte du mélange. Plusieurs tendances sont néanmoins observées :

- Pour une couverture identique de 5CB (rapport volumique constant 5CB/surfactant  $\approx 10$ ), on observe différents types de textures selon la quantité de 5CB présente. Des structures labyrinthiques sont observées aux grandes concentrations de 5CB alors que des tubes individuels sont observés aux concentrations les plus faibles (cf. figure 26). Enfin, pour les plus faibles concentrations en 5CB, la formation de microtubes, lorsqu'elle est observée par refroidissement rapide, est très instable. Des phénomènes de perllements sont observés quelques minutes après la formation des microtubes, conduisant à la formation de petites gouttelettes de taille bien inférieures à la taille initiale.
- Sous chauffage rapide ( $5^\circ\text{C}/\text{min}$ ), il est possible de conserver des microtubes allongés jusqu'au voisinage de la transition isotrope-nématique. On observe alors la destruction des microtubes par phénomènes de perllement, ce qui conduit à la création de nombreuses gouttes de petite taille qui remplacent la goutte initiale, plus grande. Après plusieurs cycles de chauffage-refroidissement, la taille des gouttes se réduit

fortement et la formation des microtubes n'est plus observée. Un chauffage de quelques heures à haute température (60°C) permet cependant de retrouver la formation des microtubes.

- Les microtubes se forment préférentiellement à partir de gouttes sphériques de plus grande taille. Les microtubes de rayons les plus petits (0.25µm en limite de résolution optique) ne sont observés qu'en l'absence de grosses gouttes sphériques dans leur voisinage.

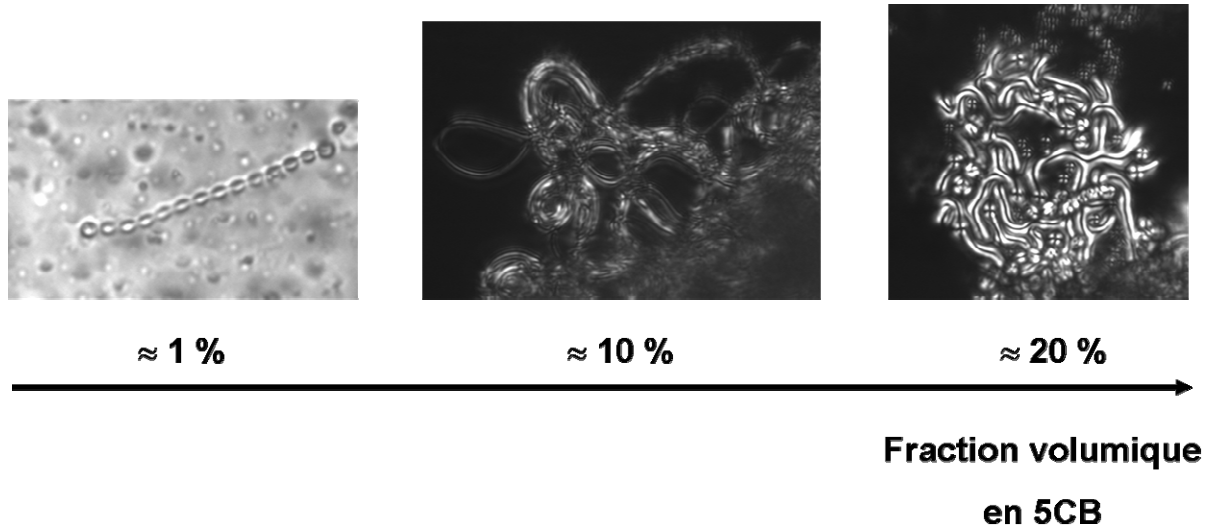


Figure 26 : Morphologie des émulsions 5CB nématique dans des mélanges Eau/C12G à teneur volumique respective 99%/1% à température ambiante pour différentes fraction volumiques en 5CB par rapport au volume total.

### 7-β-b) Origine de l'instabilité

Les formations des microtubes rappellent les figures myéliniques (cf. figure 27) classiques observées dans les phases lamellaires lyotropes [13], lors de l'hydratation d'un surfactant et le gonflement de la phase lamellaire. Bien que le phénomène soit connu depuis plus de 150 ans (premières observations par R. Virchow des centres nerveux), les mécanismes le contrôlant ne sont pas encore complètement compris. Il est vraisemblable que le volume des phases gonflées ne se conservant pas au cours du gonflement, l'imperméabilité des membranes joue un rôle important en dirigeant le flux de solvant. Dans les cristaux liquides thermotropes, des filaments ont également été observés, lors de transition de phase directe isotrope/smectique [14], [15], [16]. Dans ces situations expérimentales, le rôle de l'ancrage homéotrope du cristal liquide smectique sur la phase isotrope est primordial car en cas d'ancrage planaire ou oblique, on observe plutôt des bâtonnets smectiques [17] qui sont des structures complexes

contenant de nombreux défauts de type coniques focales. On peut penser que la formation de filaments dans les phases smectiques thermotropes est également d'origine dynamique lors de la croissance du smectique.

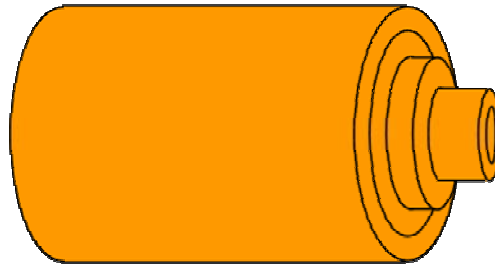


Figure 27 : schématisation d'une structure myélinique ou de filaments smectiques. Les couches lamellaires sont concentriques.

Dans notre situation expérimentale, le volume de la goutte nématique est conservé (cf. figure 25) contrairement aux situations décrites précédemment. La formation des microtubes semble également un phénomène hors-équilibre puisque le mécanisme est observé pleinement lors d'un refroidissement rapide des émulsions. Les microtubes ne se développent qu'après le passage en phase nématique. Néanmoins, il semble que le mécanisme de croissance ne soit pas directement lié à la transition isotrope-nématique puisqu'ils n'apparaissent pas exactement à la transition. Pour vérifier ce point, nous avons étudié la dépendance de la morphologie des microtubes avec la température.

### -Dépendance thermique

Nous travaillons en zone assez diluée (3% de 5CB), dans des capillaires scellés, sur des longs microtubes isolés, formés et très stables à la température de 20°C. La longueur des microtubes (cf. 7-γ-a pour la technique de mesure) est mesurée lors de l'application d'une rampe de température de +0.4°C/min) suivie d'un retour plus lent (-0.2°C/min).

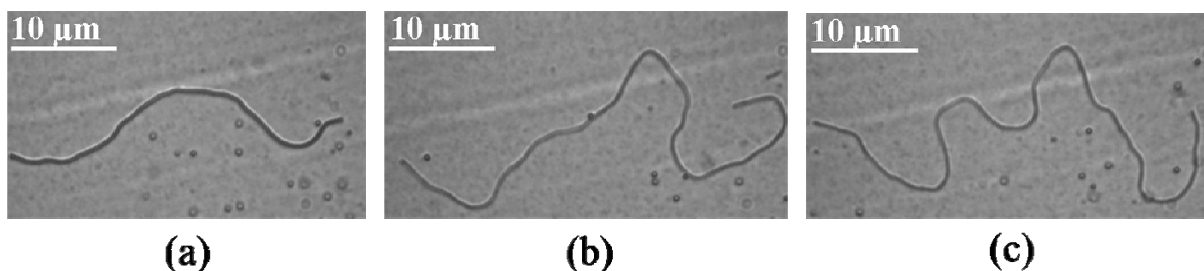


Figure 28 : Observation en microscopie optique polarisante de microtubes à 25°C (a), 23°C (b) et 20°C (c) lors d'un refroidissement lent (-0.2°C/min).



La décroissance de la surface, observée lors d'un chauffage, n'est pas attribuable exclusivement à la relaxation mentionnée précédemment (relaxation temporelle) puisque la longueur des tubes s'accroît de nouveau lorsque la température est abaissée (cf. figure 28). Au retour on s'aperçoit d'ailleurs que la relaxation, au court des 37 min 30s écoulées, est de l'ordre de 10% seulement, de la longueur totale, alors que la longueur du tube diminue de 60%, entre 20°C et 25°C (cf. figure 29). Nous sommes ici loin de la transition nématique isotrope ( $T_N=35.3^\circ\text{C}$ ) et les propriétés du cristal liquide ne sont pas modifiées dans cette gamme de température. L'augmentation visible de la surface semble donc être un phénomène dépendant de la température et peu lié au volume de la goutte. Il est peu vraisemblable que la variation de surface soit due à une modification brutale de l'aire par tête polaire des surfactants présents à l'interface, mais plutôt à une augmentation du nombre de ces surfactants. Nous nous sommes donc intéressés à la solubilité du C12G en solution.

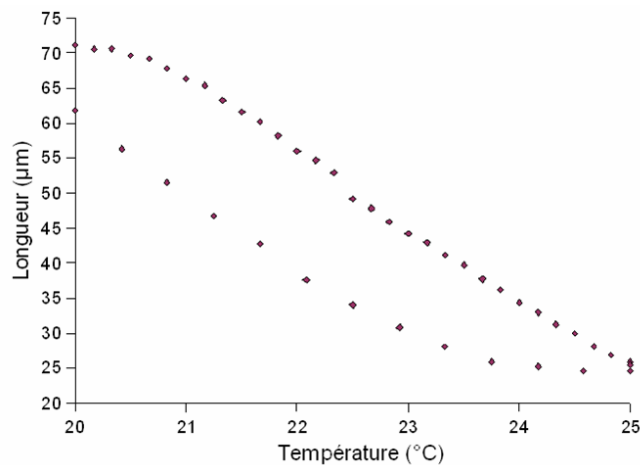


Figure 29 : Longueur d'un microtube au cours d'une boucle de température

### -Rôle de la solubilité du C12G

Après mélange et introduction dans un capillaire, à température ambiante, d'une émulsion, on observe seulement des gouttelettes sphériques de 5CB présentant un ancrage homéotrope (cf. figure 21). Pour des quantités importantes ( $\gg 1\%$ ), le C12G reste majoritairement sous forme cristalline (ou faiblement hydratée) à cause de sa faible solubilité dans les deux fluides (cf. tableau 1 du chapitre 6). Laissées au repos, ces émulsions donnent spontanément naissance en quelques semaines à des gouttes de très petites tailles, ce qui montre une localisation préférentielle des molécules à l'interface nématique-eau.

On observe que les microtubes n'apparaissent que lorsque l'échantillon subit des variations de températures importantes et rapides ( $\Delta T \geq 30^\circ\text{C}$ ). Or, la solubilité du C12G dans l'eau varie fortement avec la température, augmentant d'un facteur 10 entre  $25^\circ\text{C}$  et  $60^\circ\text{C}$  (cf. tableau 1, chapitre 6). Après avoir maintenu un échantillon à haute température, la concentration d'équilibre en solution est la concentration de saturation si des cristaux sont présents même en petite quantité. Une chute brutale de la température devrait donc donner une précipitation et, en parallèle, une « pression » importante pour incorporer les surfactants aux interfaces eau/5CB.

Ce rôle moteur dans l'instabilité, semble confirmé par l'observation de microtubes qui se forment spontanément, à température ambiante lorsque des émulsions sont laissées, entre lame et contre-lame, à l'air libre (cf. figure 30). L'évaporation de l'eau conduit à une localisation des microtubes aux voisinage de l'interface avec l'air, où la concentration en surfactant augmente rapidement en solution.

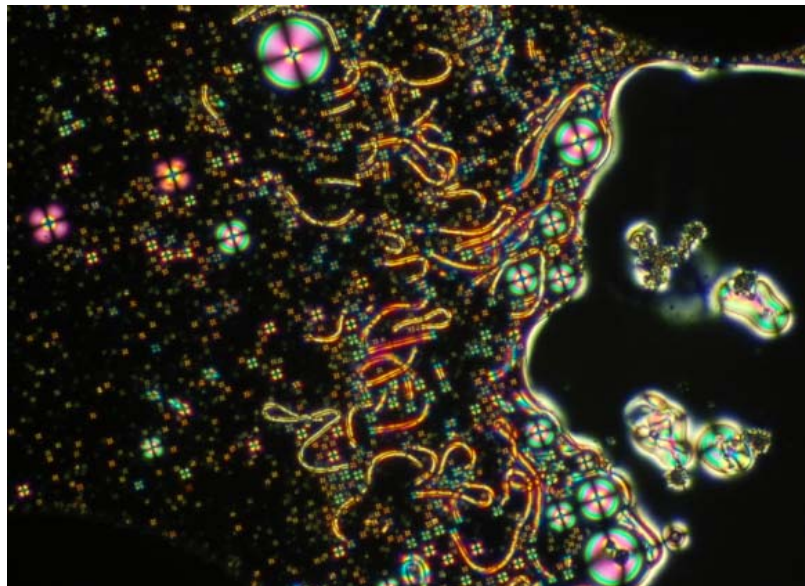


Figure 30 : Observation en microscopie optique, de l'effet d'évaporation de l'eau (front vertical) dans une émulsion, déposée entre lame et contre-lame.

Ces observations nous ont conduit à proposer une méthode de formation très efficace des microtubes. La solubilité du C12G est bien plus grande dans l'eau lorsqu'on ajoute une faible proportion d'éthanol (cf. tableau 2). L'évaporation de l'éthanol conduit alors à une formation efficace de microtubes, et ce même dans des régions éloignées de l'interface avec l'air (cf. figure 31).

Surfactant C12G / Solvant	Solubilité en fraction massique à T=25°C
Eau pure	0.11 %
Eau (91%) + éthanol absolu (9%)	0.86 %

Tableau 2 : solubilité (%) du surfactant C12G en fonction du solvant.

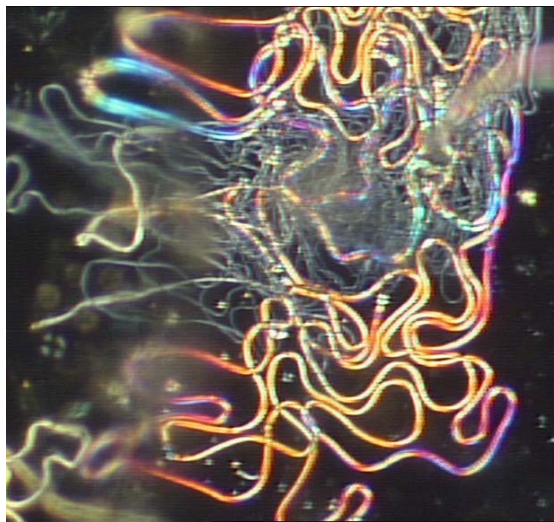


Figure 31 : Textures observées dans une émulsion, observée entre lame et contre-lame, après évaporation de l'alcool.

Une fois l'éthanol évaporé dans le mélange colloïdal, les molécules C12G individuelles viennent aux interfaces eau/5CB plutôt que de recristalliser. Ainsi, les surfactants renforcent la surface des gouttes de 5CB en étant piégés à l'interface. Ceci a pour conséquence, l'accroissement de l'aire de certaines gouttes, initialement sphériques, avec conservation de leur volume, donnant alors naissance aux microtubes. Ainsi, ce mécanisme de formation rend bien compte de l'ensemble des observations expérimentales d'obtention des microtubes, puisque l'évaporation de l'éthanol joue le même rôle que la diminution de la température, à savoir un changement significatif de la solubilité des molécules C12G dans l'eau. Il est à noter que les surfactants de type gémini ont de surcroît des temps de résidence aux interfaces beaucoup plus longs que leurs homologues « surfactants classiques », à cause de leurs deux têtes polaires. Ceci pourrait ainsi expliquer la longue stabilité (quelques heures à plusieurs mois) des microtubes.

A la lumière de toutes ces observations, le rôle de la température est donc indirect puisqu'il consiste à abaisser la saturation du C12G en solution dans l'eau et favoriser l'insertion des molécules à l'interface eau-5CB.

### **7-β-c) Formation des microtubes**

Nous avons donc mis en évidence le mécanisme principal expliquant qualitativement l'augmentation de l'aire de l'interface 5CB nématique/eau lors de la formation des microtubes. La diminution de la solubilité des molécules C12G dans le solvant aqueux se traduit par une augmentation de l'aire interfaciale eau-5CB. Relevons cependant le fait que ce phénomène n'est pas observé lorsque le 5CB est en phase isotrope même à des températures très proches de  $T_{NI}$  : la présence de la phase nématique semble donc nécessaire pour expliquer les phénomènes observés. Cela pose donc de nouvelles questions. Si l'effet de la température peut se comprendre en terme de solubilité du C12G, et *in fine* expliquer l'existence des microtubes, leur formation et leur caractéristiques morphologiques ne sont en revanche pas bien comprises. Pour cela, nous avons réalisé une étude ciblée sur les propriétés de microtube individuel. Après cette étude, nous reviendrons sur l'ensemble du mécanisme de formation.

### **7-γ) Etude des microtubes individuels**

Dans ce paragraphe, nous précisons les propriétés des microtubes individuels. Pour cela, nous nous avons étudié des échantillons assez dilués permettant d'obtenir des vers isolés avec des textures stables sur des durées de l'ordre de l'heure. Nous explicitons d'abord un outil d'analyse et d'extraction de forme. Ensuite nous précisons l'organisation du nématique dans le microtube, les défauts présents ainsi que quelques aspects dynamiques. Enfin, nous nous demanderons si l'élasticité joue un rôle sur la stabilité des microtubes.

#### **7-γ-a) Outils d'analyse : programme d'extraction de forme**

Nous voulons déterminer les propriétés statiques et dynamiques des microtubes individuels observés. Pour cela, un programme d'extraction de forme, en langage du logiciel IDL, a été réalisé par A. Grimaldi (stagiaire master 2006) afin de permettre la numérisation et l'analyse des images obtenues en microscopie optique polarisante. Le but est d'obtenir facilement la représentation d'un microtube, en coordonnées cylindriques, dans des zones où d'autres

gouttelettes sont présentes. Les étapes du programme sont schématisées sur la figure 32.

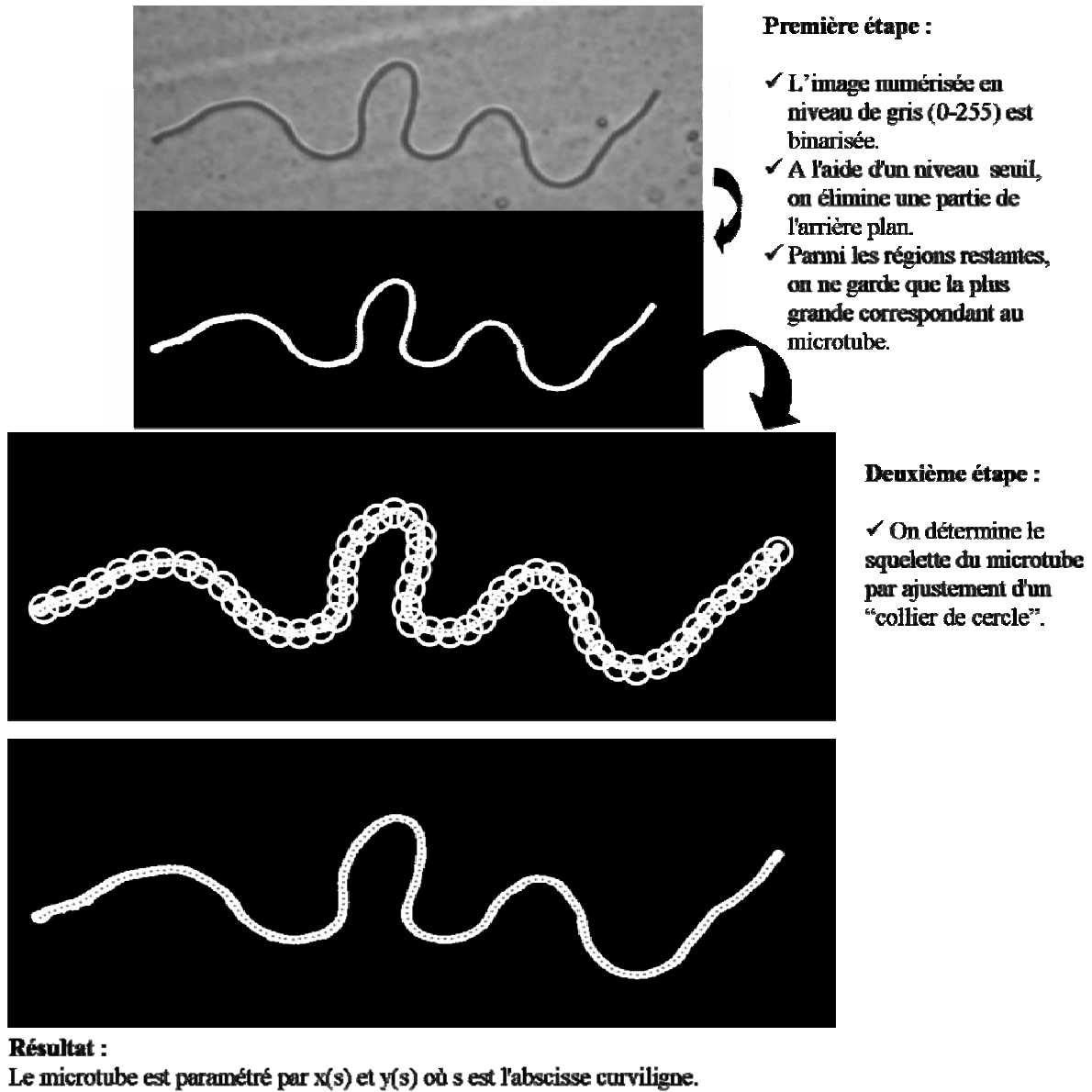


Figure 32 : Principales étapes du programme d'extraction de forme

Le programme binarise les images numériques obtenues par vidéo-microscopie (cf. 3- $\delta$ ) en utilisant un seuil calculé à partir de l'histogramme des niveaux de gris (0 à 255). Le microtube principal est ensuite recherché et son squelette déterminé. Le squelette est obtenu par centrage sur le tube d'un « collier » de cercles de rayon légèrement supérieur au rayon du tube considéré. Il correspond alors à une approximation polygonale de l'axe du tube. Après calcul de la coordonnée curviligne  $s$ , le tube est décrit par ses coordonnées  $(x(s), y(s))$ .

7-γ-b) Texture et défaut

Rappelons que la texture des microtubes reflète l'organisation du directeur d'un nématique puisqu'elle résulte de l'élasticité et des conditions d'ancrage du cristal liquide (cf. 1-β-b). Ceci est particulièrement visible pour les gouttes sphériques, formant la croix de Malte (cf. figure 33) entre polariseurs croisés, caractéristique d'un ancrage homéotrope, que nous mentionnions en (7-α-b). Dans les émulsions, les croix observées dans les gouttes sphériques sont bien définies et indiquent un ancrage homéotrope parfait.



Figure 33 : Représentation de la lumière transmise dans une goutte de nématique à ancrage homéotrope (Croix de Malte).

Dans la zone d'existence des microtubes, l'ancrage homéotrope semble conservé car l'une des extrémités des microtubes exhibe la croix de Malte (cf. figure 34). Pour nous en convaincre, montrons que la texture observée d'un microtube est bien compatible avec un ancrage homéotrope.

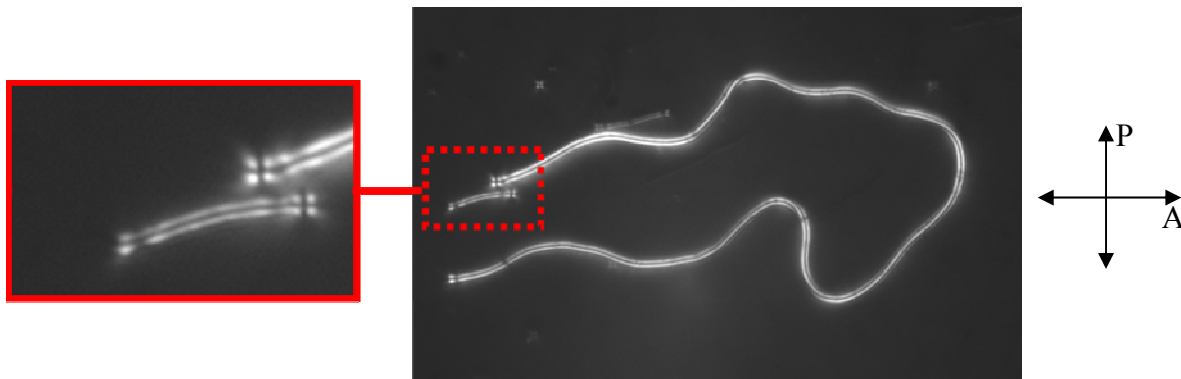


Figure 34 : Observation en microscopie optique polarisante de microtubes. Une des extrémités présente une croix de Malte caractéristique des ancrages homéotropes.

Par analogie avec les études sur les ancrages de cristaux liquides nématiques en milieu confiné dans un capillaire cylindrique à ancrage homéotrope [18], [19] nous savons que le

champ du directeur peut adopter l'une des deux configurations suivantes : soit les molécules ont une disposition quasi-radiale autour de l'axe (cf. figure 35-a), créant ainsi une ligne de défauts (disinclinaison) au centre du cylindre, soit le nématique s'échappe dans la troisième dimension suivant la direction de l'axe de révolution (cf. figure 35-b).

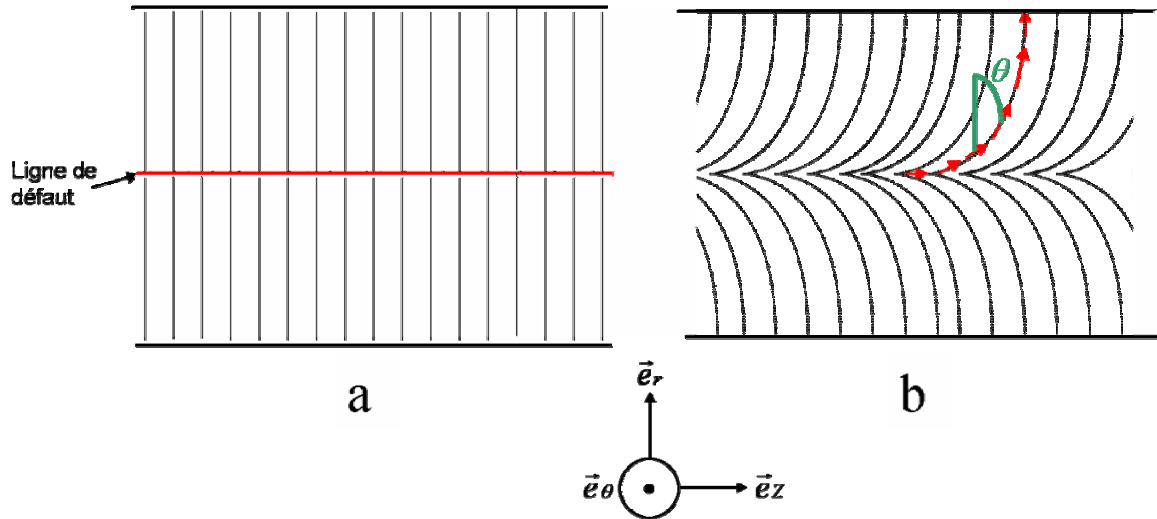


Figure 35 : Schématisation du champ du directeur du cristal liquide en phase nématique dans un cylindre, dans deux situations : (a) distribution radiale autour de la ligne de défauts, (b) échappement 3D dans le cylindre.  $\theta$  est l'angle formé entre le directeur et le vecteur unitaire  $\vec{e}_r$ .

La texture de l'échappement 3D est la solution préférée dès que le rayon est typiquement supérieur à  $1\mu\text{m}$ . En effet les observations de cristaux liquides nématiques dans des capillaires cylindriques, traités en condition d'ancrage homéotrope, montrent généralement ce type de texture [19]. Par contre des études dans des cylindres submicroniques (membranes Nucleopore) montre que la structure radiale est préférée [20]. Nous avons vérifié que les textures observées correspondaient bien à une structure d'échappement le long de l'axe des tubes. A partir du squelette du microtube (cf. figure 36) qui est une partie du tube de la figure 34), nous construisons le champ du directeur et calculons la lumière transmise en lumière monochromatique entre polariseurs croisés. Le calcul est basé sur l'intensité lumineuse transmise, entre polariseurs croisés, à partir d'un écart angulaire du directeur par rapport à la ligne central du cylindre en chaque point du squelette (cf. 7- $\gamma$ -a). Bien que la simulation présentée ici soit simplement basée sur la distribution bidimensionnelle du directeur, elle permet toutefois de retrouver les détails des textures réelles, même pour les courbures importantes (cf. figure 36).

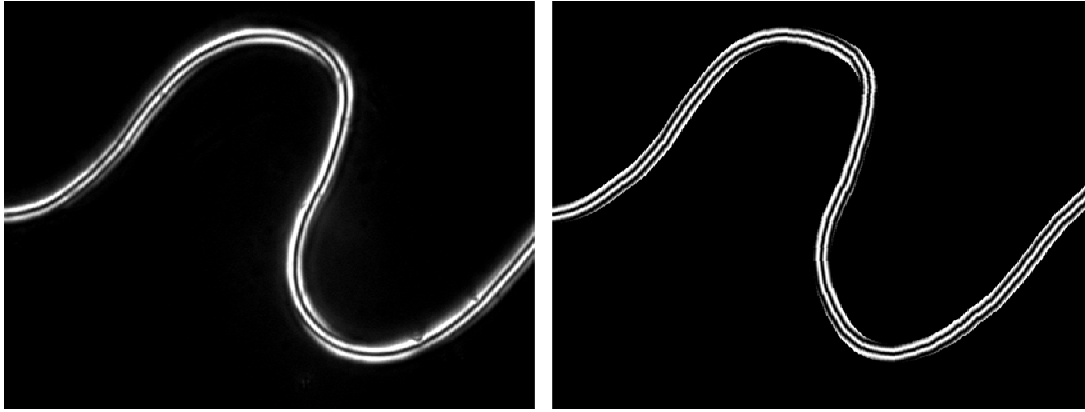


Figure 36 : (gauche) Observation d'un microtubule sous microscopie polarisante. (droite) Simulation de la lumière transmise en supposant la texture de la figure 35-b le long du microtubule.

En revanche, on remarque que si on effectue la même simulation de transmission, en adoptant un champ de directeur présentant une disinclinaison (cf. figure 35-a), on obtient une texture assez différente (cf. figure 37) de celle observée.

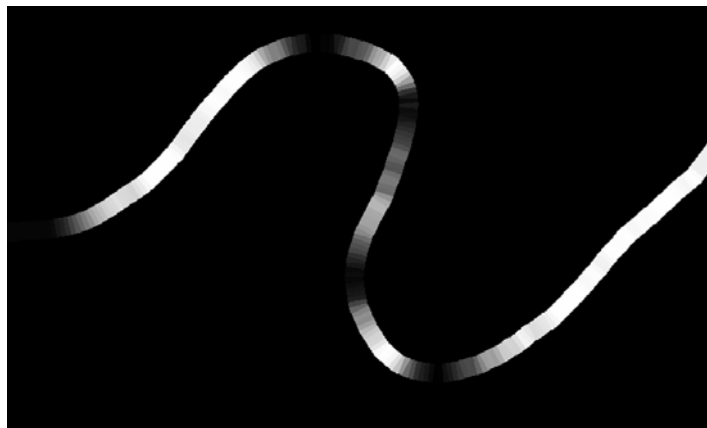


Figure 37 : Simulation de la lumière transmise en supposant la texture de la figure 35-a le long du microtubule.

De plus, la solution de l'échappement 3D est compatible avec le fait que les deux extrémités d'un microtubule soient toujours dissymétriques (cf. figures 22 et 34), l'une finissant par un défaut "hedgehog" et l'autre respectant la forme du cylindre (cf. figure 38).

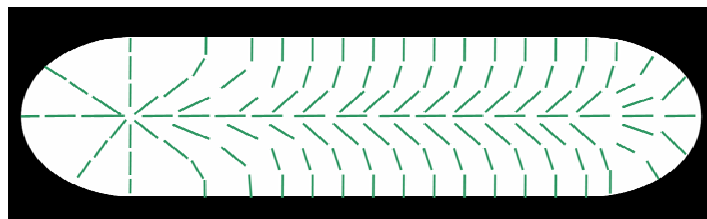


Figure 38 : Représentation schématique de l'orientation du champ du directeur du cristal liquide, par des bâtonnets, définissant la texture d'un microtubule.



**Aspect énergétique ([19])**

La texture de l'échappement 3D (cf. figure 35-b) correspond à un minimum d'énergie élastique, pour un cristal liquide nématique soumis à un ancrage homéotrope. Pour décrire la texture, on considère un microtube comme un cylindre parfait de rayon  $R$  et de taille infinie. En se plaçant en coordonnées cylindriques  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$ , et en utilisant nos observations (ancrage homéotrope et alignement du directeur au centre du microtube), on prend les conditions aux limites d'ancrage fort :

$$\theta(r=0) = \frac{\pi}{2} \text{ et } \theta(r=R) = 0 \quad (1)$$

où  $\theta$  est l'angle formé entre le directeur et le vecteur unitaire  $\vec{e}_r$  du système de coordonnées (plan 2D des figures 34,35,38). Le directeur s'écrit en coordonnées cylindriques dans ce plan sous la forme [21] :

$$\vec{n}(r) = \cos(\theta(r))\vec{e}_r + \sin(\theta(r))\vec{e}_z \quad (2)$$

L'expression de  $\theta(r)$  doit minimiser l'énergie élastique, que l'on calculera. L'énergie libre élastique du nématique s'écrit:

$$F_{el} = \int \frac{1}{2} K_1 (\text{div} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\vec{n} \cdot \text{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\vec{n} \times \text{rot} \vec{n})^2 \quad (3)$$

Pour simplifier les équations, on prend les constantes  $K_i = K$  puisque les ordres de grandeurs de chacune d'elles sont typiquement  $10^{-11}$ N. On obtient alors en coordonnées cylindriques:

$$F_{el} = \pi K \int_0^R \left[ \left( \frac{d\theta}{dr} \right)^2 + \frac{\cos^2(\theta)}{r^2} - \frac{1}{r} \sin(2\theta) \frac{d\theta}{dr} \right] r dr \quad (4)$$

Effectuons le changement de variable  $r = e^x$  pour des raisons pratiques :

$$F_{el} = \pi K \int_{-\infty}^{\ln R} \left[ \left( \frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \cos^2(\theta) - \sin(2\theta) \frac{d\theta}{dx} \right] dx \quad (5)$$

On utilise le théorème d'Euler-Lagrange qui indique que la fonction  $F_{el}$  a une valeur stationnaire (minimale dans notre cas) si l'équation différentielle suivante est satisfaite :

$$\frac{\partial f}{\partial \theta} - \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial f}{\partial \theta'} \right) = 0 \quad \text{avec} \quad f = \left( \frac{d\theta}{dx} \right)^2 + \cos^2(\theta) - \sin(2\theta) \frac{d\theta}{dx} \quad (6)$$

On obtient alors l'équation différentielle suivante :

$$\left(r \frac{d\theta}{dr}\right)^2 = \cos^2(\theta) \quad (7)$$

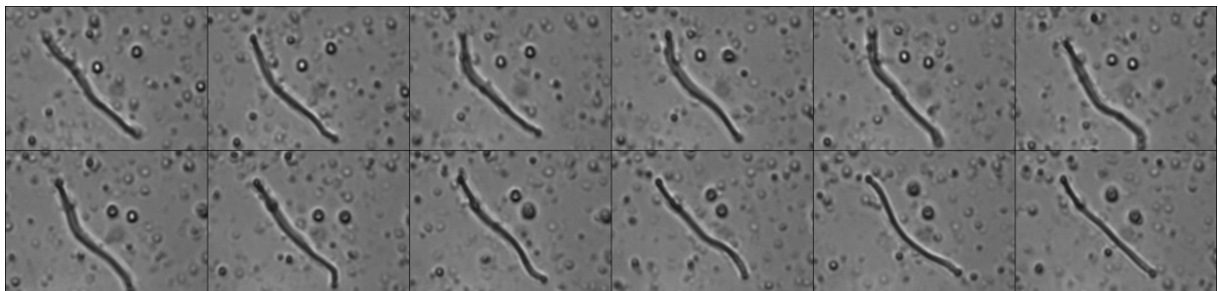
La solution de cette équation différentielle est :

$$\theta(r) = 2 \arctan\left(\frac{R-r}{R+r}\right) \quad (8)$$

L'expression de  $\theta(r)$  au minimum d'énergie élastique est maintenant connue. Pour obtenir la valeur de l'énergie élastique minimale, c'est-à-dire lorsque le système est à l'équilibre, il suffit de réinjecter l'expression (8) de  $\theta(r)$  dans l'expression (5) de  $F_{el}$ , et nous obtenons alors une énergie élastique par unité de longueur de  $3K\pi$ .

### 7-γ-c) Longueur de persistance

Les observations montrent que les tubes les plus longs sont courbés mais les plus gros apparaissent rigides. Les tubes les plus fins sont souples car ils fluctuent sous l'influence du mouvement brownien (cf. figure 39). Ils conservent néanmoins une forme étirée. La valeur constante de l'aire (aux temps courts) ne suffit pas à expliquer la rigidité des tubes car ils ont une forme cylindriques et peuvent donc être fortement courbés tout en conservant exactement leur volume et leur aire. Les microtubes apparaissent comme des structures semi-rigides. Quelles sont donc l'origine et la valeur de cette rigidité ?



*Figure 39 : Images successives d'un microtubule fin en mouvement brownien (diamètre <math>< 1\mu\text{m}</math>, une image toutes les 15ms).*

Nous avons pu la mesurer, pour les plus fins, à partir de leurs fluctuations dans des échantillons très minces (quelques microns) où le mouvement s'effectue majoritairement dans le plan de focalisation. Pour un objet semi-flexible confiné en 2D, la longueur de persistance  $L_p$  peut être mesurée à partir de l'auto-corrélation des tangentes en utilisant le formule de Doi et Edwards [22] :

$$\langle \cos \phi(s) \rangle = \exp\left(-\frac{s}{2L_p}\right) \quad (9)$$

où  $s$  est l'abscisse curviligne le long d'un microtube,  $\phi$  est l'angle entre deux tangentes prises à deux points séparés de  $s$ , et  $\langle \cos \phi(s) \rangle$  correspond à la moyenne des  $\cos \phi$ , portant sur l'ensemble des points séparés par une distance  $s$ .

Notre programme d'extraction de forme (cf. 7- $\gamma$ -a) fournit les coordonnées du squelette en fonction de l'abscisse curviligne ( $x(s)$ ,  $y(s)$ ), et à partir de celles-ci, on peut calculer l'angle  $\phi(s)$  entre deux tangentes. On peut ainsi obtenir la longueur de persistance  $L_p$  du microtube, à partir de l'auto-corrélation des tangentes. En considérant celles-ci en deux points du microtube suffisamment proches l'un de l'autre (comparé à la longueur de persistance), alors ces tangentes auront approximativement la même direction et l'angle  $\phi$  sera proche de 0. Au contraire, lorsque deux points seront espacés d'une distance plus grande que la longueur de persistance, alors il n'y aura aucune corrélation entre les tangentes. Un programme calcule la fonction d'auto-corrélation des tangentes, en considérant les cosinus des angles  $\phi$ , et nous obtenons (cf. figure 40) la moyenne de cette fonction d'auto-corrélation,  $\langle \cos \phi \rangle$ , calculée à partir de 3800 images de quinze microtubes de rayons équivalents ( $\approx 0.5 \mu\text{m}$ ).

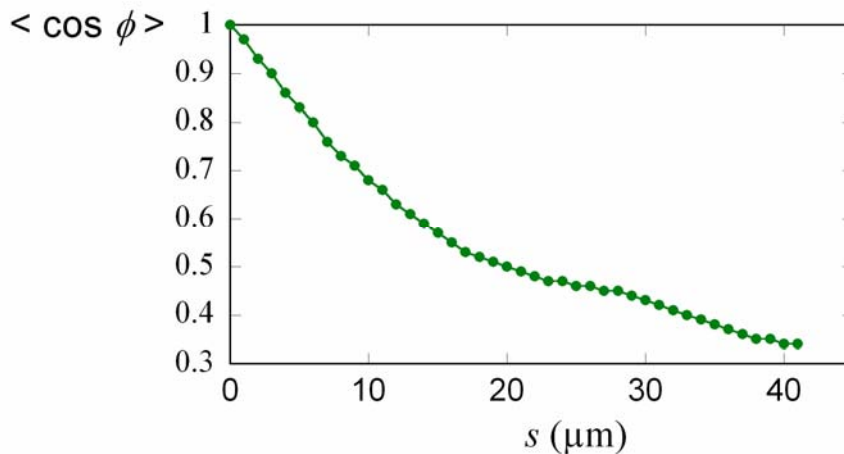


Figure 40 : Fonction moyenne d'auto-corrélation des tangentes effectuée sur des microtubes de rayon de  $0,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$ .

La courbe de la figure 40 est bien représentée aux petits  $s$  par une fonction exponentielle décroissante. La longueur de persistance est calculée à partir de la pente de notre courbe, qui correspond à la dérivée de la fonction d'auto-corrélation. On obtient une longueur de persistance  $L_p = 37 \pm 10 \mu\text{m}$  pour les microtubes les plus fins possédant un rayon voisin de  $0,5 \mu\text{m}$ .

Notons que la fonction d'auto-corrélation est mal définie aux grandes valeurs de  $s$  à cause de la très faible statistique puisque les microtubes plus longs que  $30\ \mu\text{m}$  sont rares et que le nombre de paires de points distant de  $s$  sur un tube diminue avec  $s$ . Cette technique ne nous a pas permis de mesurer la longueur de persistance des gros microtubes car elle devient plus grande pour des rayons de microtubes supérieurs à  $2\ \mu\text{m}$  et le mouvement brownien peu visible. Pour de telles tailles, les microtubes apparaissent très rigides. On pressent ici un lien entre la rigidité du microtube et l'énergie élastique confinée. Nous allons tenter de décrire l'élasticité du champ de directeur confiné *in-situ*.

### Elasticité

La rigidité, sondée par la longueur de persistance, ne provient pas de la surface du microtube. En effet, on peut déformer un cylindre sans modifier son aire ni son volume (cas du tore). Par contre, il est vraisemblable que la déformation d'un microtube entraîne un surplus d'énergie élastique dû aux déformations du champ de directeur. On peut donc définir un module élastique  $k$  associée à la courbure d'un microtube. L'énergie élastique par unité de longueur serait alors définie par  $kc^2/2$  où  $c$  est la courbure de l'axe du filament. Le calcul théorique de  $k$  peut se faire en calculant l'énergie élastique nématique supplémentaire associée à la déformation (cf. figure 41) où le rayon de courbure est constant. Le calcul complet nécessiterait une minimisation de l'énergie élastique à surface fixée et en imposant un ancrage homéotrope.

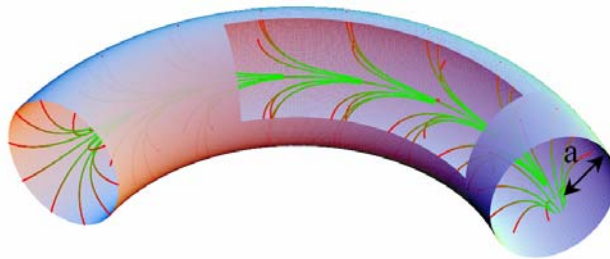


Figure 41 : Schématisation d'une texture d'échappement 3D pour un cylindre courbé.

Pour avoir un ordre de grandeur de  $k$  et de la longueur de persistance associée, on peut calculer l'énergie élastique en prenant localement le champ de directeur du cylindre non courbé (cf. relation (8)). En faisant un développement limité en  $a/R$ , où  $a$  est le rayon du microtube et  $R$  le rayon de courbure de l'« axe » du microtube, on obtient l'énergie de Frank :

$$E_e = 3K\pi + \frac{2Ka^2\pi(1 - \log(2))}{2R^2} \quad (10)$$

où  $K$  est la constante élastique du cristal liquide ( $K=K_1=K_2=K_3$ ). Par analogie, la constante de courbure linéaire est donc :

$$k = 2Ka^2\pi(1 - \log(2)). \quad (11)$$

Ceci conduit à une longueur de persistance théorique de [22] :

$$L_p = \frac{k}{k_B T} = \frac{2Ka^2\pi(1 - \log(2))}{k_B T} \quad (12)$$

La relation (12) permet de calculer la longueur de persistance pour une limite supérieure. Pour le cas des microtubes que l'on a étudié ( $a \approx 0,5\mu\text{m}$ ), on retrouve bien le même ordre de grandeur,  $L_p=100\mu\text{m}$ . On peut donc en conclure que c'est l'énergie élastique du cristal liquide qui pilote la rigidité des microtubes. Remarquons, d'après la relation (12), que la longueur de persistance croît en  $a^2$ . Ceci explique que les microtubes de rayon supérieur au micromètre paraissent extrêmement rigides.

#### **7-γ-d) Mécanisme de formation**

La formation des microtubes est un phénomène clairement hors-équilibre. Cependant, nous allons tenter de la justifier sommairement en suivant la séquence décrite figure 42. Introduisons  $C$ , la concentration de molécules C12G dans le mélange et,  $C_0(T)$ , la concentration de molécules C12G en équilibre avec la couverture totale des gouttes par les surfactants. Partons d'une situation expérimentale à haute température où  $C < C_0(T_h)$ . Après avoir attendu quelques heures, on peut penser que la concentration se stabilisera au voisinage de  $C_0(T_h)$ . En diminuant rapidement la température, la couverture totale correspond à une concentration volumique d'équilibre  $C_0(T_b) < C$ . Le système est donc hors équilibre local à aire constante. La réponse du système pour atteindre un équilibre local et obtenir  $C \leq C_0(T)$ , est de faire migrer les molécules C12G en surplus, d'aire par tête polaire  $a$ , aux interfaces eau/5CB. La formation de microtubes à volume constant mais à aire croissante est la solution suivie par ces émulsions pour consommer l'excès de concentration ( $C - C_0(T)$ ) des molécules C12G. Notons que les émulsions avec surfactants à courte chaîne alkyle formeraient plutôt des agrégats dans la phase aqueuse (microémulsion) dans cette situation expérimentale [23]. La formation des microtubes est donc due à l'absence d'auto-organisation spontanée du surfactant.

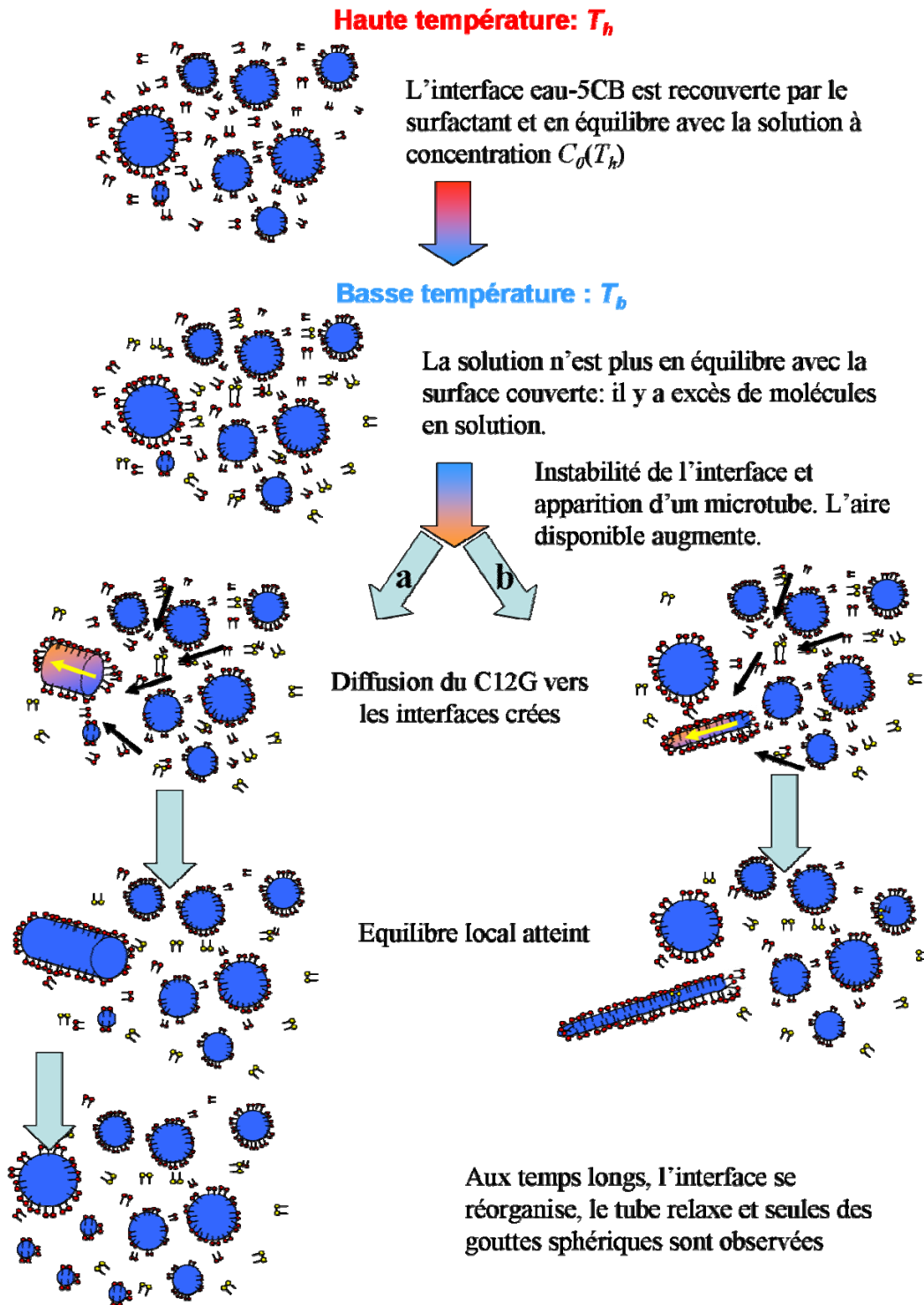


Figure 42 : Schématisation du mécanisme de formation d'un microtube. Deux cas sont considérés : (a) le microtube est formé à partir d'une grosse goutte ou à partir (b) d'une petite goutte.

Expérimentalement, on observe toujours la formation de quelques microtubes issus des gouttes les plus grandes en coexistence avec des petites gouttes qui restent sphériques (voir les images précédentes). Quel est le critère de sélection des gouttes sphériques qui donneront

naissance aux microtubes ? Il existe certainement une barrière énergétique pour « amorcer » la formation d'un tube. Par ailleurs, une fois formé, la diffusion des surfactants en solution vers cette interface disponible diminue la « pression » s'exerçant sur les interfaces voisines, et limite donc l'apparition d'autres microtubes. La formation d'un microtube de rayon maximal est favorisée car l'énergie libre intermédiaire dépend du rayon initial. Analysons l'énergie associée à la création de l'aire  $dA$ , lors de la formation d'un microtube dans deux situations distinctes représentées figure 42: la formation (a) d'un microtube de longueur  $L_1$  à partir d'une grosse goutte de rayon  $R_1$  ou d'un microtube (b) de longueur  $L_2$  à partir d'une petite goutte  $R_2$ . Les énergies libres de ces deux situations s'écrivent :

$$F_1 = \gamma(A + dA) + E_{el} + 3K\pi L_1 \quad (13)$$

$$F_2 = \gamma(A + dA) + E_{el} + 3K\pi L_2 \quad (14)$$

où  $E_{el}$  est l'énergie élastique des gouttes en dehors du microtube. La création de surface  $dA$ , à volume constant  $V$ , donnant naissance au microtube, est directement reliée à l'excès de surfactant, d'aire par tête polaire  $a'$ , selon :

$$dA = (C - C_0)Va' = 2\pi R_1 L_1 = 2\pi R_2 L_2 \quad (15)$$

d'où :

$$L_1 = \frac{(C - C_0)Va'}{2\pi R_1} \quad \text{et} \quad L_2 = \frac{(C - C_0)Va'}{2\pi R_2} \quad (16)$$

La différence entre les deux situations est donc  $\Delta F = 3K\pi(L_1 - L_2) < 0$  si  $R_1 > R_2$ . Pour minimiser les aspects énergétiques dus à l'élasticité du cristal liquide, il est donc préférable de former des microtubes à partir de gouttes sphériques les plus grosses. Ceci est compatible avec les observations expérimentales. Une analyse plus quantitative devrait tenir compte également de la barrière à franchir pour nucléer un microtube.

Enfin, on peut se demander pourquoi les molécules C12G préfèrent, lors d'une sursaturation en solution, augmenter l'aire interfaciale, à volume constant, en créant des microtubes plutôt que de recristalliser. On peut penser que les parties mésogènes du C12G, assez encombrantes, ne permettent pas la formation de micelles en solution mais préfèrent l'environnement du 5CB nématique à un état cristallin pour des raisons entropiques.

### 7-γ-e) Stabilité

Les mécanismes précédents permettent d'expliquer sommairement, l'augmentation observée de l'aire interfaciale. Ils ne permettent pas d'expliquer les morphologies cylindriques des

microtubes. Si l'on diminue rapidement l'aire nécessaire pour la couverture totale (chauffage rapide, dilutions importantes), on peut observer une déstabilisation des microtubes sous forme de colliers de perles à la place de leur rétraction (cf. figure 43).

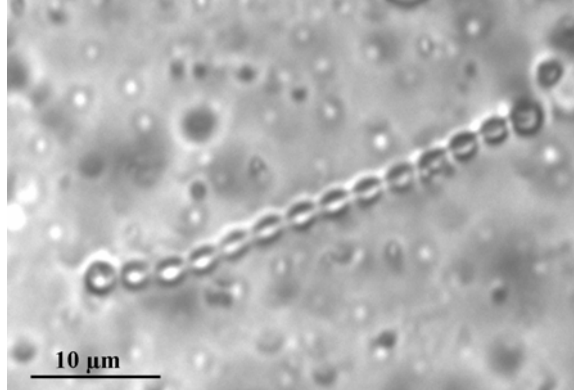


Figure 43 : Observation en microscopie optique polarisante d'un « collier de perles » d'un microtube sous dilution.

Ce type de déstabilisation fait penser aux modes d'instabilités décrits par Rayleigh [24] [25], où un filament liquide cylindrique se scinde en plusieurs gouttes sphériques, dans le but de réduire spontanément son énergie de surface.

A la lecture du paragraphe précédent, on peut comprendre qu'un chauffage rapide diminue l'interface utile de couverture et donc déstabilise le microtube. L'existence de ces ondulations soulève cependant le problème de la stabilité morphologique des microtubes.

A température constante, ce type de modes d'ondulations en surface n'est en effet pas observé, contrairement aux modes de courbure des tubes exploités au paragraphe 7-γ. Il est pourtant possible de conserver à la fois l'aire et le volume d'un tube de rayon  $R_0$  par une déformation de la surface. Par exemple une instabilité sinusoïdale du rayon  $R=R_1 + \rho \cos(qz)$ , d'amplitude  $\rho$  conduit au même volume et à la même aire si :

$$\int (R_1 + \rho \cos(qz)) \sqrt{1 + \frac{\rho^2 q^2 \sin^2(qz)}{2}} dz = R_0 \int dz, \quad (17)$$

ce qui permet à amplitude  $\rho$  donnée de trouver  $R_1$  et  $q$ . Dans le cas de faibles ondulations, on a ainsi  $R_1=R_0-\rho^2/4R_0$  et  $q=1/R_0$ .

Les microtubes ne sont pas composés de fluide isotrope, mais d'un cristal liquide nématique. Les aspects élastiques peuvent être responsables de l'absence de ces instabilités qui ne se produisent alors que si une tension interfaciale importante est présente. Examinons les énergies associées au remplacement d'un microtube de rayon  $R_0$  et de taille  $L$ , par  $N$  sphères



de rayon  $R_s$ , avec comme contraintes la conservation du volume et de la surface. On obtient alors :

$$N \frac{4}{3} \pi R_s^3 = L \pi R_0^2 \quad (18)$$

$$N 4 \pi R_s^2 = 2 \pi R_0 L \quad (19)$$

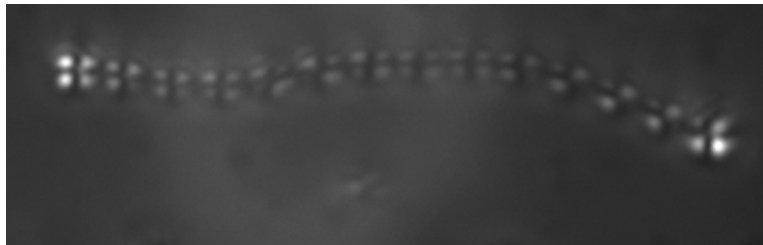
En divisant la relation (18) par la relation (19), on obtient :

$$R_s = \frac{3}{2} R_0 \quad (20)$$

Or, l'énergie élastique du cristal liquide confiné dans une sphère est  $8K\pi R_s$  sans l'énergie de cœur faible dans une distribution radiale), et dans un cylindre  $3K\pi L$ . Pour comparer ces énergies, évaluons les énergies par unité de surface :

$$E_{microtube} = \frac{3K\pi L}{2\pi L R} = \frac{3K}{2R} \quad \text{et} \quad E_{sphère} = \frac{N 8K\pi R_s}{N 4\pi R_s^2} = \frac{4K}{3R} \quad (21)$$

On remarque que le coût en énergie élastique est moindre dans le cas des sphères. Ces énergies calculées indiquent que l'instabilité de perlement devrait être favorisée (ce qui est observé sous faible cisaillement). On peut donc supposer qu'une barrière énergétique importante (non pris en compte dans le calcul), est nécessaire pour scinder un microtube en plusieurs sphères. En effet, la configuration du champ du directeur présentant un unique défaut « hedgehog » dans le microtube doit en nucléer un pour chaque sphère (figure 44). Le mécanisme de formation à ancrage fort nécessite donc le retournement d'une partie du champ de directeur de la texture de l'échappement dans la troisième dimension.



*Figure 44 : Observation en microscopie polarisante d'un microtube déstabilisé.*

## *Conclusion de la partie III*

Nous avons mis en place des protocoles de synthèse de chimie organique, nous permettant d'obtenir trois molécules *a priori* adaptées à l'interface eau-5CB. Les surfactants C12D, C12S et C12G obtenus, ont été caractérisés par RMN, et les spectres associés ont révélé un très bon taux de pureté de ces molécules. Nous nous sommes focalisés sur l'action de ces surfactants originaux sur des émulsions de 5CB nématique dans l'eau, et nous avons mis en évidence, lors de l'emploi du C12G, de morphologies tout à fait inhabituelles et inédites. Sous différentes perturbations, les gouttes nématiques donnent naissance à des structures cylindriques que nous avons appelées microtubes de cristal liquide. Les caractérisations physico-chimiques et les observations microscopiques nous ont permis de comprendre partiellement leur mode de formation. L'élément clef est la variation de concentration dans l'eau des molécules C12G qui préfèrent se localiser à l'interface. Nous avons étudié de façon détaillée les propriétés morphologiques de ces microtubes et mis en évidence l'organisation du champ de directeur. Les observations microscopiques couplées à un programme numérique d'extraction de forme, nous ont permis de déterminer la longueur de persistance des microtubes, à partir de leurs fluctuations. Le calcul de l'énergie élastique du 5CB, confiné dans un microtube, permet d'expliquer leur rigidité, mais la stabilité des microtubes, et donc leur existence, n'est pas encore totalement comprise. Quelques pistes sont prometteuses et demande d'être approfondies, comme la recherche d'une barrière énergétique à franchir pour nucléer plusieurs défauts lors de la déstabilisation d'un microtube en textures radiales. Notons qu'une étude plus systématique sur les microtubes, et notamment sur leurs étapes de formation, pourrait se faire en utilisant la technique de microfluidique dans laquelle les concentrations locales serait bien contrôlées. Nous pourrions par exemple obtenir un système beaucoup plus reproductible de microtubes de très faible polydispersité. Enfin, le cas des émulsions inverses n'a pas été abordé, une étude systématique de ce point devra être poursuivie.



## ***Bibliographie de la partie III***

1. Adamson, A.W., *Physical Chemistry of Surface*. John Wiley and Sons, New York, (1982).
2. Rosano, H.L., Clause, M, *Microemulsion systems*, Vol. 24, Marcel Dekker, New York, (1987).
3. Meyer, R.B., *Piezoelectric Effects in Liquid Crystals*. Phys. Rev. Lett., **22**, 918, (1969).
4. Drzaic, P.S., *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific, Singapore, (1995).
5. Fernandez-Nieves, A., Weitz, D.A. *Defect structures in nematic shells*. in *ILCC*, Keystone, (2006).
6. Attard, G.S., S. Fuller, O. Howell, and G.J.T. Tiddy, *Lyotropic phase behavior of triethylammoniododecyloxycyanobiphenyl bromide and the influence of added thermotropic mesogens*. Langmuir, **16**, 8712, (2000).
7. Fuller, S., et al., *Amphitropic Liquid-Crystals - 2 Lamellar Phases in a Surfactant Containing Thermotropic and Lyotropic Mesogenic Groups*. Liq. Cryst., **12**, 521, (1992).
8. Fuller, S., N.N. Shinde, G.J.T. Tiddy, G.S. Attard, and O. Howell, *Thermotropic and lyotropic mesophase behavior of amphitropic diammonium surfactants*. Langmuir, **12**, 1117, (1996).
9. In, M., *Gemini Surfactants : Interfacial and Solution-Phase behavior*. Zana, R. and Xia, J, Surfactant series 117, Marcel Dekker, New York, (2003).
10. Canet, D., *La RMN, concepts et méthodes*. InterEditions, Paris, (1991).
11. Everaars, M.D., A.T.M. Marcelis, and E.J.R. Sudholter, *Aggregation Behavior of Double-Chained Ammonium Amphiphiles Containing (Cyanobiphenyl)Oxy Units*. Langmuir, **9**, 1986, (1993).
12. Tongcher, O., R. Sigel, and K. Landfester, *Liquid crystal nanoparticles prepared as miniemulsions*. Langmuir, **22**, 4504, (2006).
13. Buchanan, M., J. Arrault, and M.E. Cates, *Swelling and dissolution of lamellar phases: Role of bilayer organization*. Langmuir, **14**, 7371, (1998).

14. E, W. and P. Palffy-Muhoray, *Dynamics of filaments during the isotropic-smectic A phase transition*. Journal of Nonlinear Science, **9**, 417, (1999).
15. Pratibha, R. and N.V. Madhusudana, *Cylindrical Growth of Smectic-a Liquid-Crystals from the Isotropic-Phase in Some Binary-Mixtures*. J. Phys. II, **2**, 383, (1992).
16. Adamczyk, A., *Droplet-filament-membrane-vesicle-double vesicle spontaneous transformations in nematosmectogen NPOOB/silicone oil systems*. Supramol. Sci., **4**, 179, (1997).
17. Friedel, G., *les états mésomorphes de la matière*. Ann. Phys., **18**, 273, (1922).
18. Priezjev, N. and R.A. Pelcovits, *Surface extrapolation length and director structures in confined nematics*. Phys. Rev. E, **62**, 6734, (2000).
19. Kleman, M., Lavrentovich, O.D, *Soft matters physics*. Springer, New York, (2002).
20. Crawford, G.P., D.W. Allender, and J.W. Doane, *Surface Elastic and Molecular-Anchoring Properties of Nematic Liquid-Crystals Confined to Cylindrical Cavities*. Phys Rev A, **45**, 8693, (1992).
21. Oswald, P., Pieranski, P, *Les cristaux liquides*. Gordon and breach, Paris, (2000).
22. Doi, M., Edwards, S.F, *The theory of polymer dynamics*. Oxford University, Oxford (1986).
23. Cabane, B., Hénon, S, *Liquides : Solutions, dispersions, émulsions, gels*. Belin, Paris, (2003).
24. Rayleigh, L., *On the instability of a cylinder of viscous liquid under capillary forces*. Phil. Mag. S. 53, **34**, (1892).
25. Rayleigh, L. in *Proceeding of the London mathematical society*. (1878).

# Conclusion générale

L'objectif principal de cette thèse était, initialement, d'étudier le comportement de mésophases lyotropes dans un cristal liquide thermotrope. La démarche visait à mettre en évidence et comprendre les phénomènes de couplages entre la structuration propre du cristal liquide (mésophase thermotrope) et les agrégats nanométriques. Cinq points principaux se dégagent de l'étude des microémulsions inverses DDAB/DTAB/eau/5CB.

Tout d'abord, l'étude structurale des microémulsions confirme, après analyse des spectres de diffusion de rayonnement X et neutron, l'existence de micelles sphériques de très petite taille ( $\approx 20$  Å de rayon). Contrairement à ce qui est supposé dans la littérature, ces agrégats sont en forte interaction à haute température dans la phase isotrope. Bien au-dessus de la température de transition de phase du cristal liquide, nous avons en effet expliqué les diagrammes de phases observés et les spectres de diffusion recueillis par la présence de deux types d'interactions entre micelles : des interactions attractives de Van der Waals en compétition avec des interactions répulsives de type sphère dure. Cette analyse explique l'absence d'un facteur de structure bien marqué à haute température, même aux fortes concentrations, et explique également l'absence de coefficient du viriel, noté dans les expériences de diffusion dynamique de la lumière.

Les interactions attractives de Van der Waals, causées par un fort contraste de polarisabilité entre l'eau et le 5CB, empêchent véritablement la modification significative de la taille des micelles et l'obtention de nouvelles mésophases lyotropes. Ce point est important car pour obtenir ces nouvelles phases, que plusieurs groupes ont tenté d'obtenir sans succès dans le 5CB, il apparaît nécessaire de trouver d'autres systèmes que le 5CB/eau. Nous l'avons vérifié par une étude complémentaire en utilisant des solvant non mésogènes (*i.e.* sans phase cristal liquide) mais possédant des polarisabilités proches de celles du cristal liquide 5CB. Enfin, à l'approche de la transition de phase du cristal liquide, nous avons pu mettre en évidence, par diffusion neutronique, l'apparition de nouvelles interactions attractives entre micelles. Ces interactions sont vraisemblablement causées par les fluctuations du paramètre d'ordre du cristal liquide en phase isotrope. D'un point de vue théorique, aucun des modèles proposés dans la littérature ne permettent de rendre compte de l'intégralité de nos données

expérimentales (facteur de structure et diagrammes de phase). Nous avons néanmoins fait la synthèse des différentes contributions pertinentes présentes dans différents modèles, susceptibles d'intervenir pour façonner un modèle plus complet de ce type de système.

Une seconde thématique, parallèle à la précédente, est basée sur la recherche de surfactants spécifiques aux interfaces eau-cristal liquide pour l'obtention d'émulsions ayant des propriétés interfaciales « exotiques » lorsque la phase dispersée est un cristal liquide nématique. Nous avons mis en place une série de synthèses organiques complexes, tant sur les mécanismes réactionnels, que sur les étapes de purification requises pour répondre à nos besoins. La formulation d'un surfactant de type gémini, a été élaborée.

Ce surfactant de type gémini provoque des comportements originaux dans les émulsions directes de cristal liquide nématique. Il est ainsi possible d'obtenir des gouttes allongées en forme de cylindres : les microtubes de nématique. Leur formation est provoquée par l'augmentation de l'aire interfaciale qui survient au moment d'une sursaturation en C12G en milieu aqueux. Nous avons analysé certaines de leurs propriétés (texture, élasticité, formation) et discuté des mécanismes contrôlant leur morphologie. Les microtubes reflètent vraisemblablement la signature d'un couplage entre l'élasticité du cristal liquide et les propriétés particulières des géminis, comme par exemple son temps de résidence (long) à l'interface eau-cristal liquide ou encore l'anisotropie de leur élasticité.

Pour conclure et ouvrir l'ensemble de ces travaux, mentionnons que la première thématique pourrait être renforcée par des simulations Monte-Carlo pour mieux comprendre le système et notamment élaborer un modèle plus complet, susceptible de mieux rendre compte de l'ensemble de nos données expérimentales. Une étude systématique des interactions entre nanoparticules selon leur forme et leur taille dans un cristal liquide en phase isotrope apparaît comme nécessaire à la poursuite de ces études tant théoriques qu'expérimentales.

La deuxième thématique pourra être largement développée à l'aide d'outils apportés par les techniques de micro-fluidique, ce qui permettra de beaucoup mieux contrôler certains paramètres à l'échelle d'une seule goutte. Une fois contournées les difficultés expérimentales, un travail théorique serait souhaitable pour approfondir de nombreux points que ce travail a permis de soulever.









## **Résumé :**

Cette thèse décrit deux études expérimentales distinctes sur des couplages originaux entre un cristal liquide et des surfactants.

La première étude porte sur l'organisation de systèmes lyotropes (surfactants et eau) dans un solvant thermotrope anisotrope (cristal liquide). L'existence d'une phase baptisée « nématique transparente » dans un tel système mixte thermotrope-lyotrope de type microémulsion a été en effet récemment débattue. Des expériences de diffusion dynamique de lumière, au voisinage de la transition isotrope-nématique, laissaient supposer l'apparition d'une phase intermédiaire, résultant de la compétition entre l'apparition d'un ordre nématique dans le solvant et des effets d'ancrages sur les agrégats.

Nous avons caractérisé, dans un premier temps, par diffusion de rayonnement X et neutrons, la morphologie et les interactions d'agrégats, composés de bromure de didodecyldiméthylammonium (DDAB) et d'eau, dans le cristal liquide 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl (5CB) en phase isotrope. L'étude de l'évolution des diagrammes de phases couplée à des expériences de diffusion (X, Lumière et neutrons) a permis de montrer que l'ajout de cosurfactants permettait de faire varier continûment la taille des nanoagrégats. L'ensemble de nos données expérimentales s'explique bien par la présence d'interactions fortes de Van der Waals entre micelles, ce qui justifie en particulier l'absence de transition microémulsion/ lamellaire gonflée dans ce système. L'analyse des facteurs de structure a permis par ailleurs de mettre en évidence une seconde interaction attractive entre micelle, causée par les fluctuations paranématiques du cristal liquide, intervenant essentiellement à l'approche de la transition isotrope-nématique du cristal liquide. Nous discutons de cette nouvelle interaction à la lumière des résultats de nos expériences de diffusion.

La deuxième étude porte sur les émulsions directes eau-cristal liquide en présence de surfactants amphotropes que nous avons synthétisés et caractérisés par RMN. La formulation de ces surfactants visait à renforcer leur localisation exclusive à l'interface eau-cristal liquide. Les émulsions obtenues montrent la formation spectaculaire de gouttes allongées cylindriques de type filaments. Les propriétés statiques et dynamiques de ces objets ont été explorées et l'origine de cette instabilité est explicitée. La longueur des microtubes est modifiable par des gradients de concentration ou des variations de température ce qui nous a permis de discuter du mécanisme régissant leur morphologie.

**Mot clef :** Microémulsion, Systèmes mixtes, Colloïde, SAXS, SANS, Synthèse organique, Cristaux liquides, Surfactants, Interactions, Van der Waals.

## **Abstract :**

This PhD thesis deals with two different experimental studies based on original couplings between liquid crystals and surfactants.

The aim of the first study was to understand clearly the lyotropic organisation of mixture of didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) and water in the isotropic 4-n-pentyl-4'-cyanobiphenyl liquid crystal (5CB). The formed microemulsion gets unstable when approaching the isotropic-to nematic 5CB or when slightly changing the composition by adding a co-surfactant. Our aim was to determine what the driving interactions were.

The structure of this water-in-oil micro-emulsion has been investigated by small-angle neutron and X-rays scatterings far above the nematic-isotropic (N-I) phase transition of the liquid crystal. From quantitative analyses, we obtain the shape and size of the aggregates. Next, in order to obtain new mesophases (for example a lamellar phase) in a liquid crystal, we have explored the effect of adding a co-surfactant. The study of the phase diagrams reveals a small extension of the micro-emulsion domain. Our experimental results are explained by a large attractive Van der Waals interaction between inverse micelles. Under cooling, we have also shown by neutron scattering experiments the presence of "paranematic fluctuations" interactions occurring close to the isotropic-nematic phase transition. We discuss these interactions in the light of the scattering data.

The goal of the second study was to formulate a direct emulsion of liquid crystal in water with new amphotropic surfactants that we have synthesized and characterized by NMR. These molecules were designed to be localized specifically to the water-5CB interface. A remarkable effect has been obtained with gemini molecules, which favour the formation of transient elongated cylindrical droplets composed by nematic 5CB. We have explored the static and dynamic properties of this new colloidal objects. The mechanisms controlling their formation have been discussed.

**Keywords :** Microemulsion, Composites systems, Colloids, SAXS, SANS, Organic Synthesis, Liquid crystal, Surfactants, Interactions, Van der Waals.