

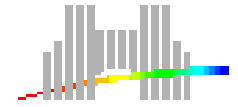
Défauts d'équilibre des phases ordonnées et structure du liquide isotrope d'un mélange lyotrope de surfactant non-ionique

Thèse de doctorat

Doru Constantin

Laboratoire de Physique, ENS-Lyon

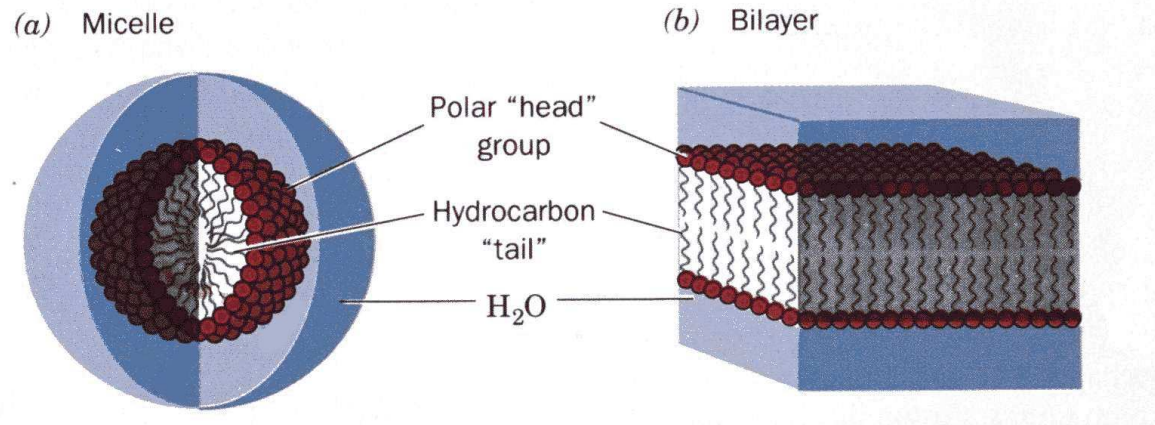
Mélanges lyotropes



Microscopique : eau + surfactant (molécule amphiphile)

↓ hydrophile/hydrophobe

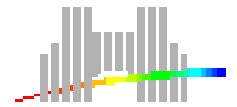
Mésoscopique : agrégats de surfactant (micelles, bicouches...)



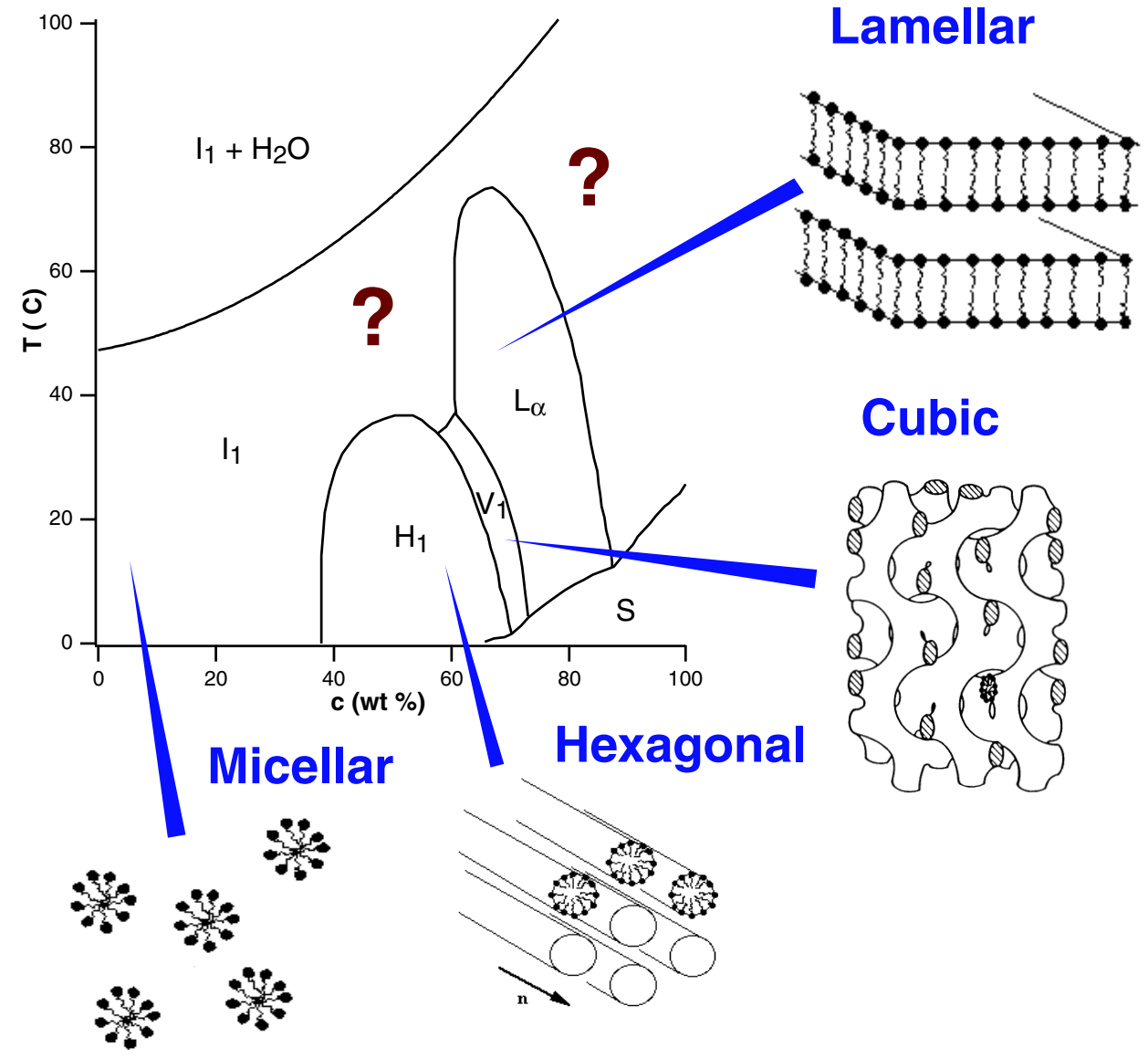
↓ interaction

Macroscopique : phases thermodynamiques (*I*, *H*, *L*, *C*)

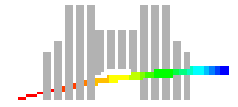
Diagramme de phase



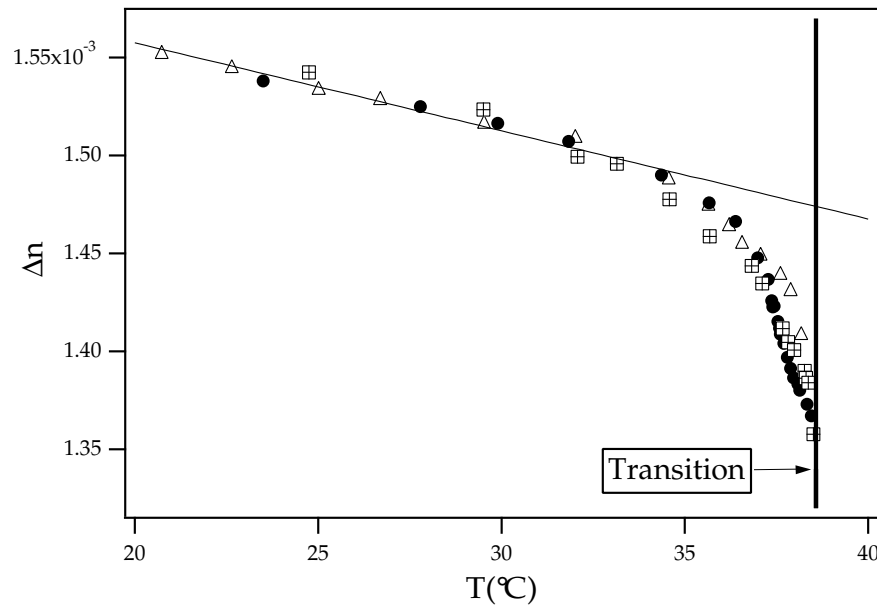
- Mésophases
 - Structures connues
 - Différentes topologies
- Phase isotrope
 - Toute la gamme de concentration
 - Changement de structure ?



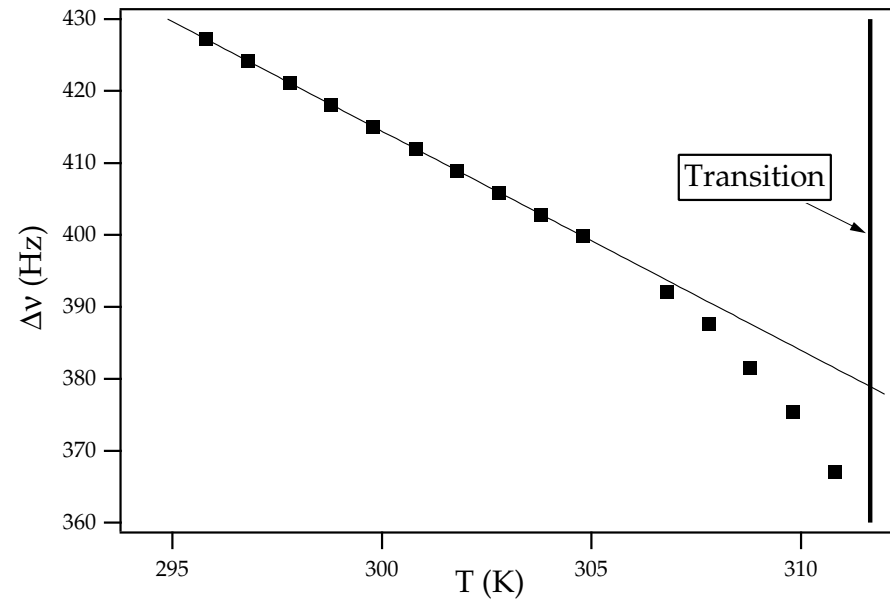
Défauts – phase hexagonale



Biréfringence



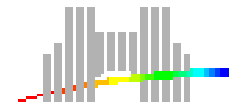
Splitting RMN



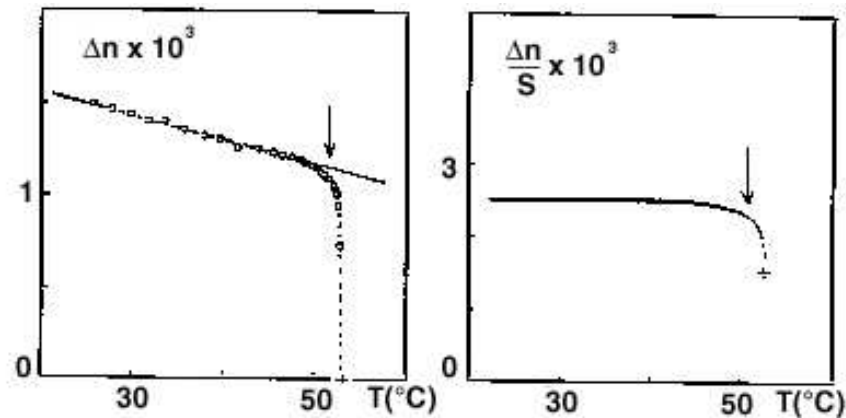
Chute de l'anisotropie $\sim 5^{\circ}\text{C}$ avant la transition

L. Sallen, P. Sotta and P. Oswald *J. Phys. Chem. B* **101**, 4875 (1997)

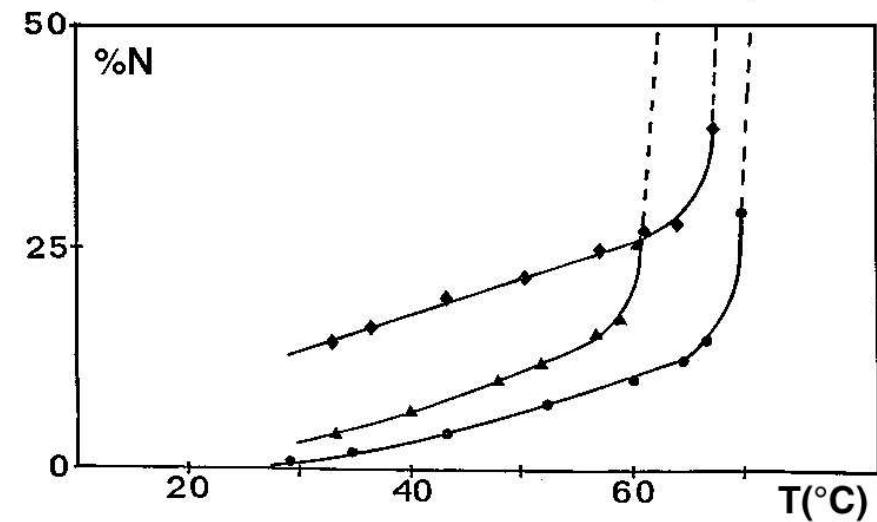
Défauts – phase lamellaire



Biréfringence



RPE

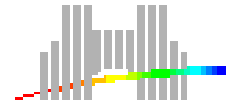


Chute de l'anisotropie → prolifération de défauts

M. Allain, P. Oswald and J.-M. di Meglio *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **162B**, 161 (1988)

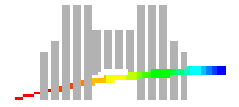
L. Paz *et al. J. Phys. Chem.* **88**, 3415 (1984)

Motivation



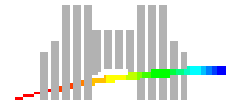
- Défauts dans les phases ordonnées
 - Mise en évidence expérimentale (RMN, biréfringence)
 - Quelle est leur topologie ?
 - Renseignements sur la structure de la phase isotrope ?
- Phase isotrope
 - Comment évolue la connectivité (avec c et T) ?
 - Quel est le lien connectivité – dynamique (rhéologie) ?
 - Influence de l'ordre local (système concentré) ?

Phase hexagonale

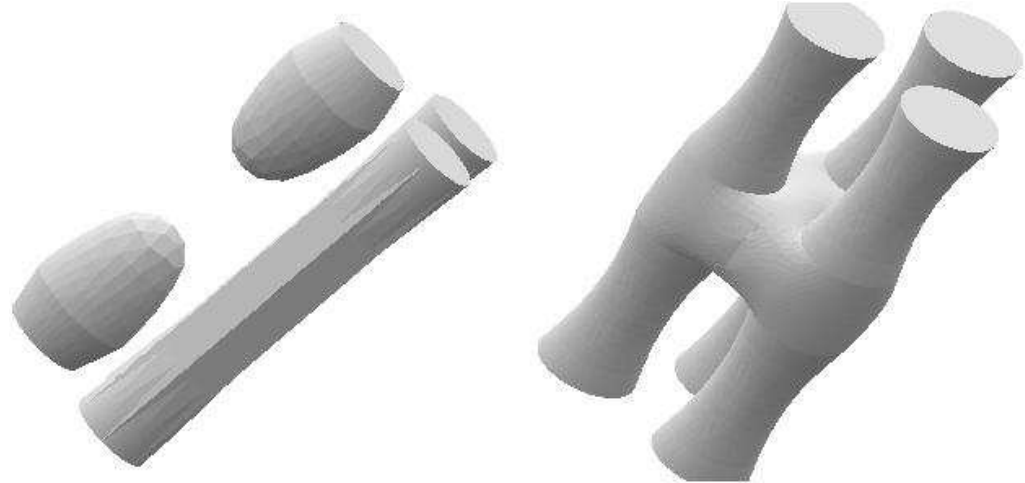


- Apparition de défauts proche de la phase isotrope
 - Méthodes indirectes (biréfringence, RMN)
 - Structure **inconnue** (coupures ? ponts ?)
- La méthode doit être :
 - Sensible à la **topologie** des défauts
 - Suffisamment précise
- Motivation
 - Renseignements sur la transition
 - Structure de la phase **isotrope**

Structure des défauts



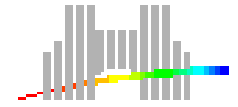
- Deux topologies possibles



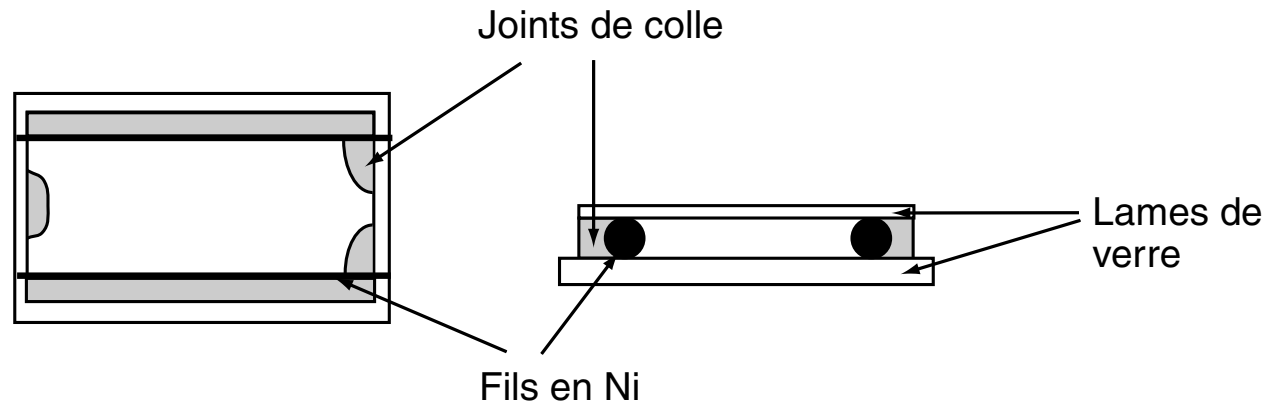
Coefficients de diffusion d'une sonde hydrophobe

- **Coupures** → réduction de D_{\parallel}
- **Ponts** → augmentation de D_{\perp}

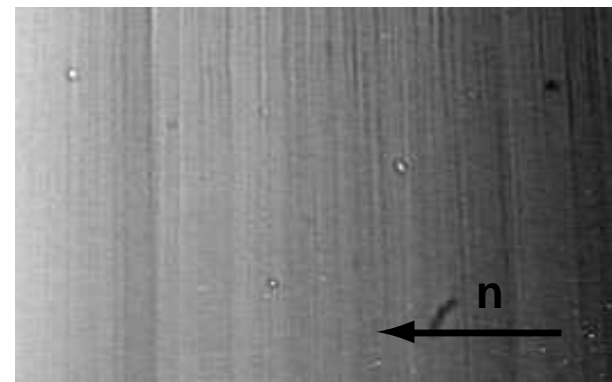
Il nous faut des domaines parfaitement orientés !



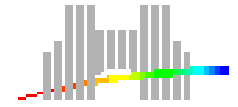
- Préparation des échantillons



- Orientation en croissance directionnelle

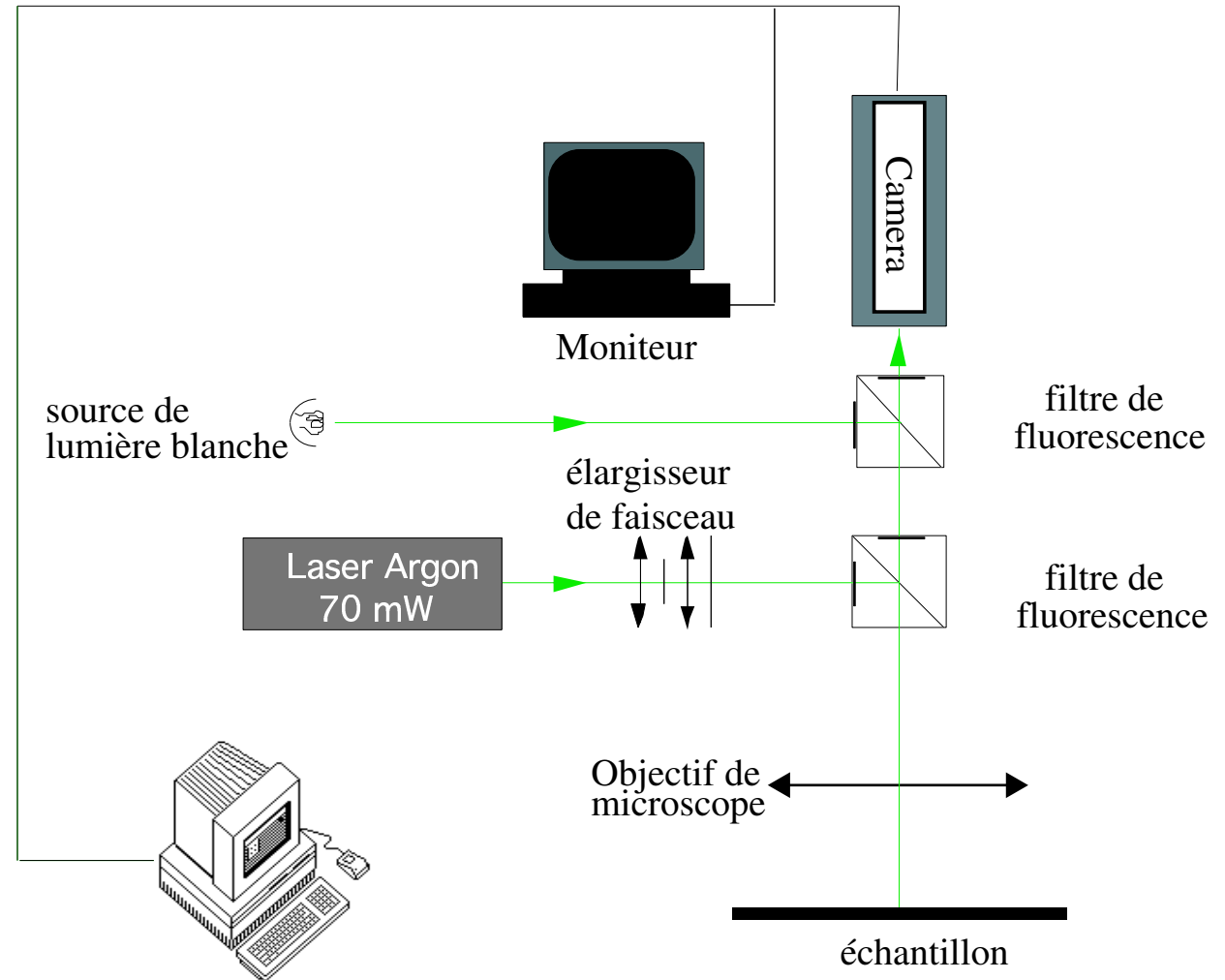


Méthode expérimentale

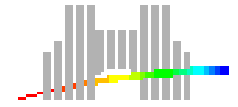


Fluorescence
Recovery
After
Photobleaching

Diffusion
d'une sonde
fluorescente
blanchie par
le laser



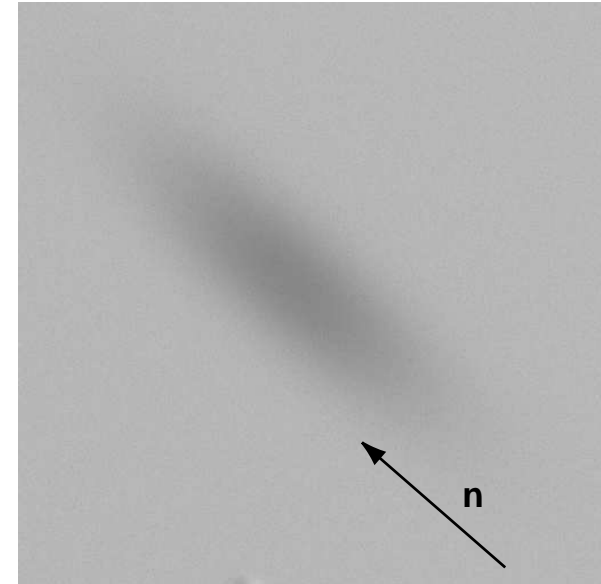
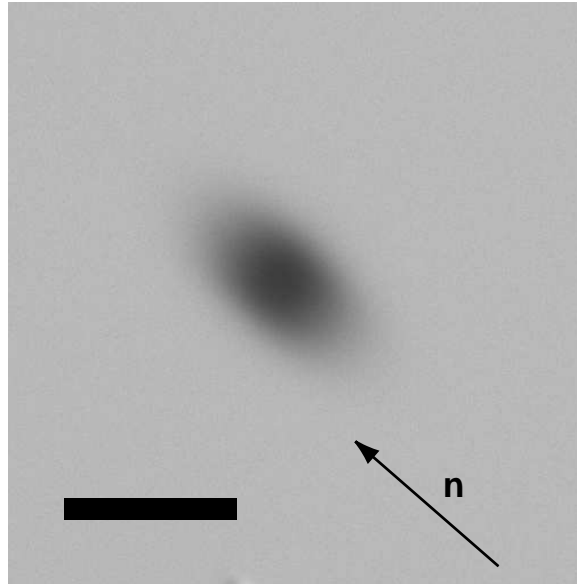
Photoblanchiment



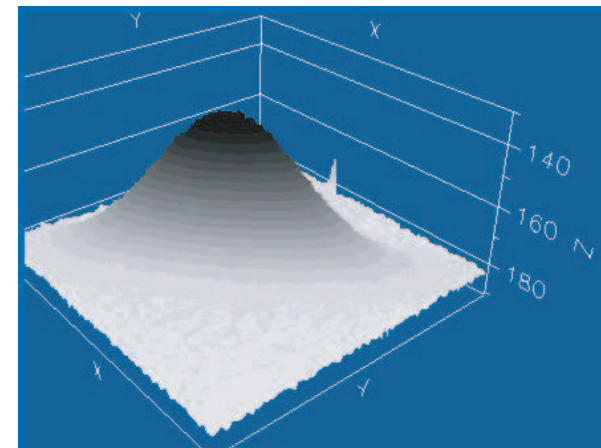
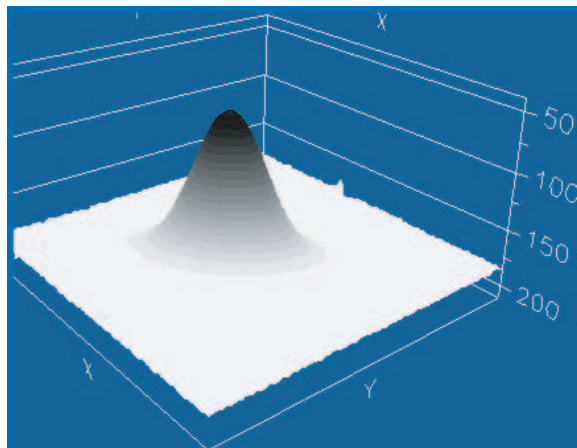
Evolution
de la tache
blanchie



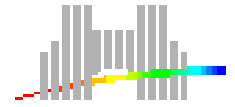
Anisotropie
marquée



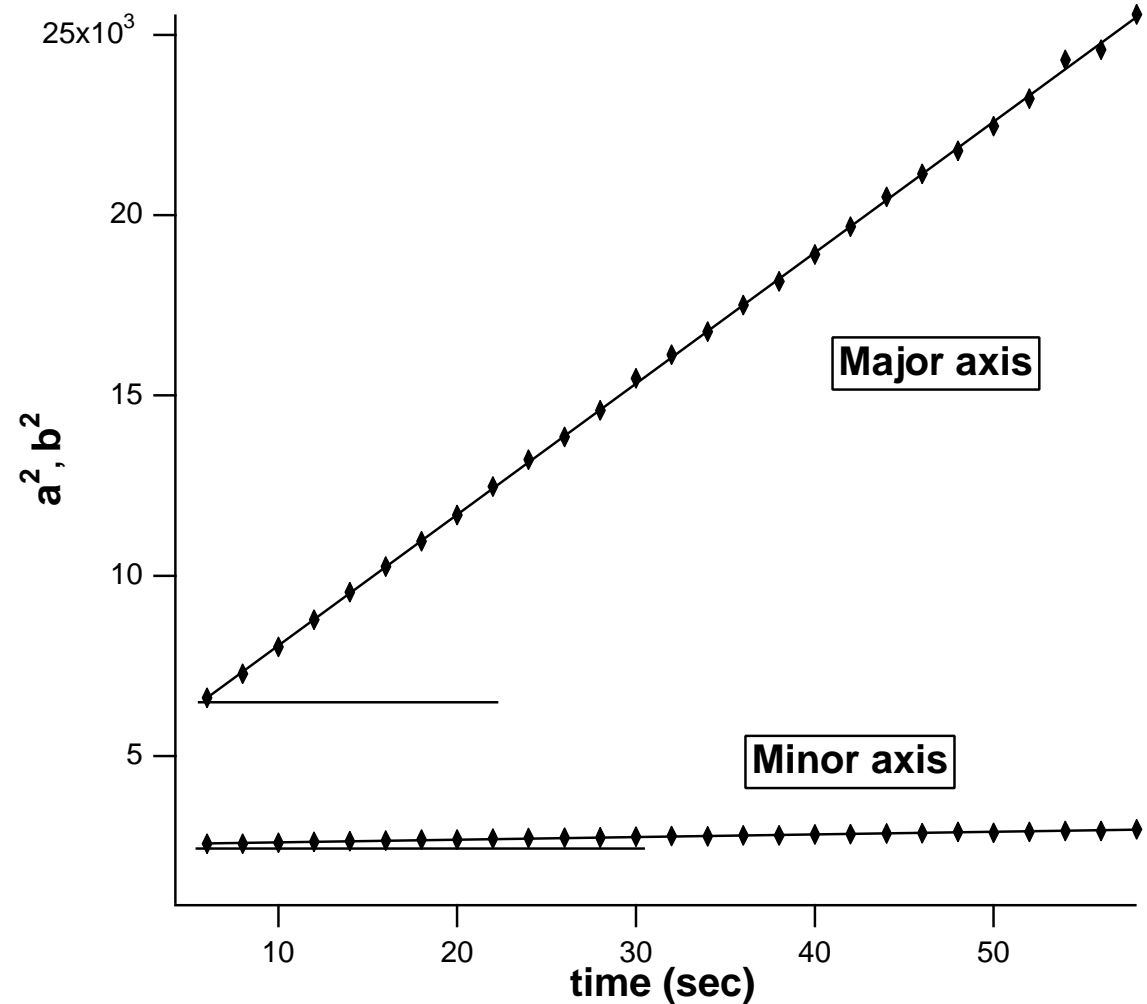
Profil
gaussien



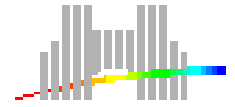
Coefficients de diffusion



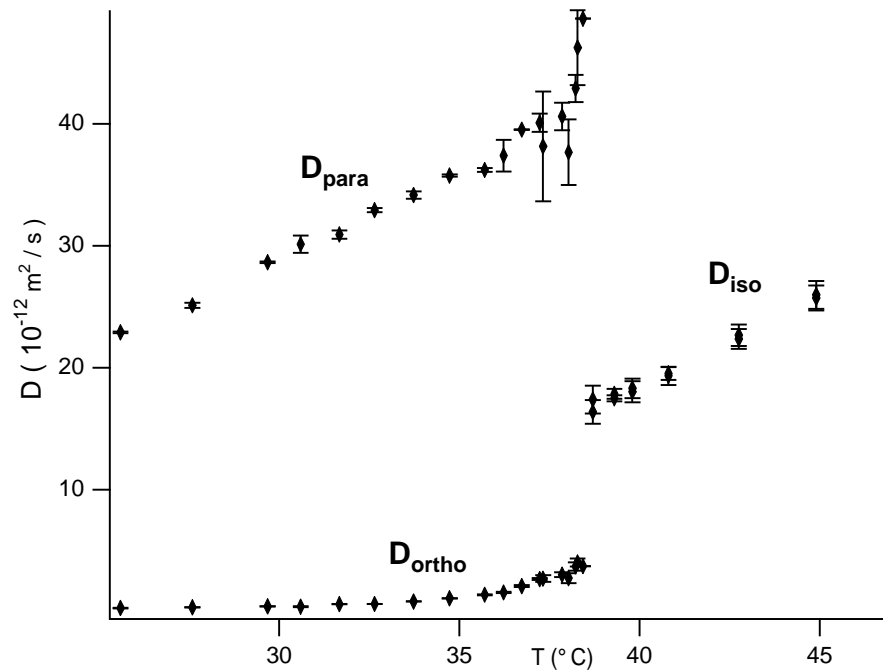
- Evolution diffusive
- Forte anisotropie
- Bonne précision



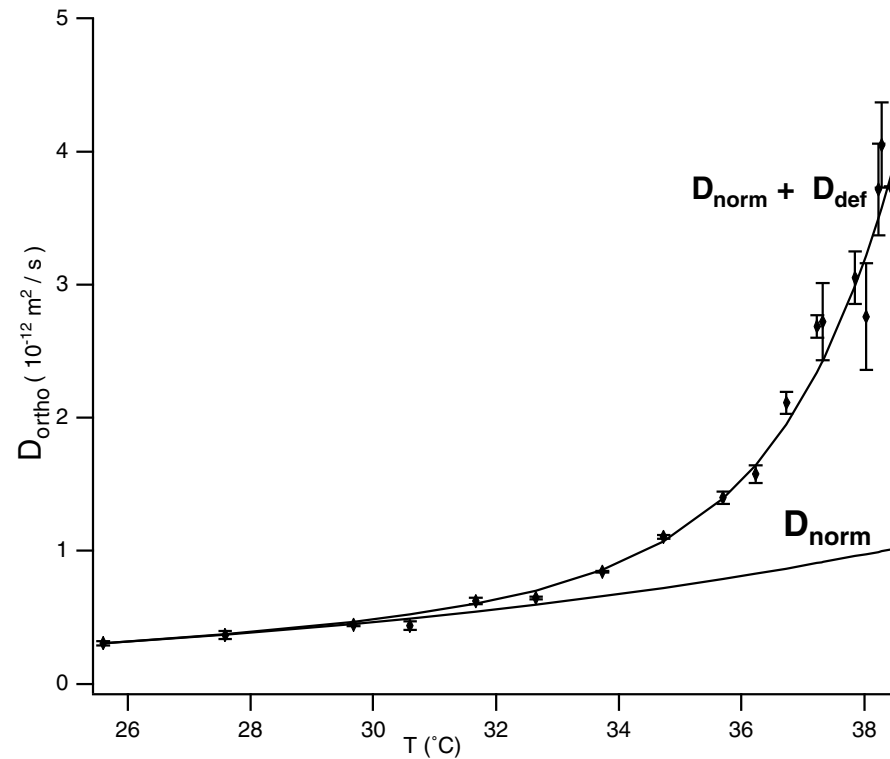
Résultats



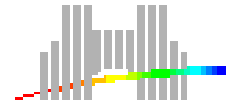
D_{\parallel} , D_{\perp} et D_I



D_{\perp} – détail



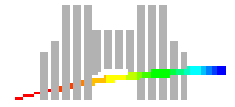
$D_{def} = D_{\perp} - D_{norm}$ augmente exponentiellement !



Comment relier la variation de D_{\perp} à la densité des défauts ?

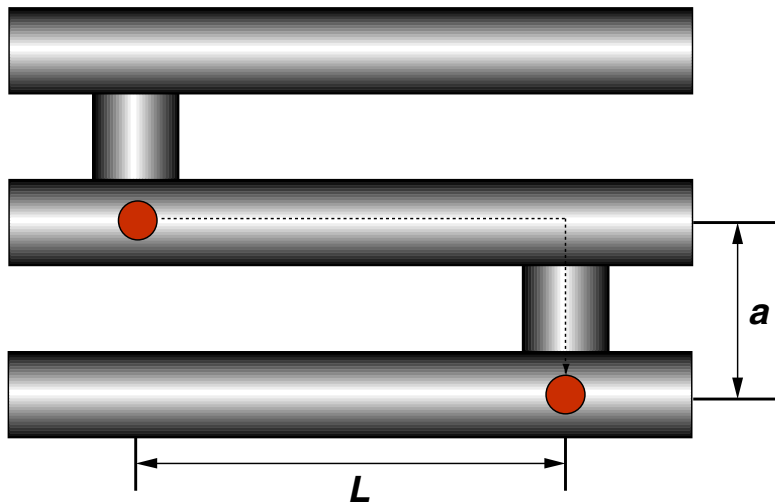
- Grandeurs adimensionnées
 - Densité des défauts : $x = \frac{a}{L}$
 - Coefficient de diffusion transverse : $r = \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}}$
- **Paramètre important** : Le temps de vie des défauts

Temps de vie



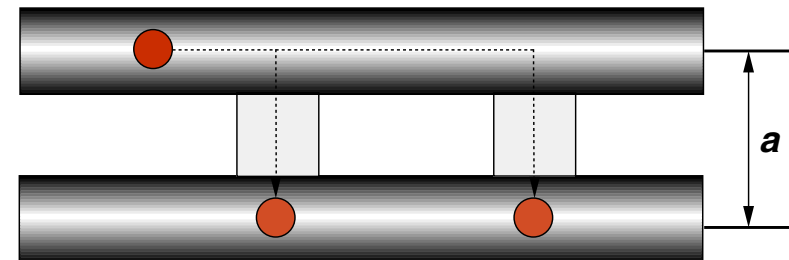
Influence sur la valeur de D_{\perp}

Défauts fixes



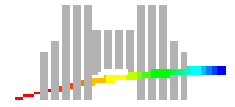
$$\frac{a^2}{D_{\perp}} = t_{\text{saut}} \sim \frac{L^2}{D_{\parallel}} \Rightarrow \frac{D_{\perp}}{D_{\parallel}} \sim \left(\frac{a}{L}\right)^2 \Rightarrow r \sim x^2$$

Défauts transitoires



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

Simulation

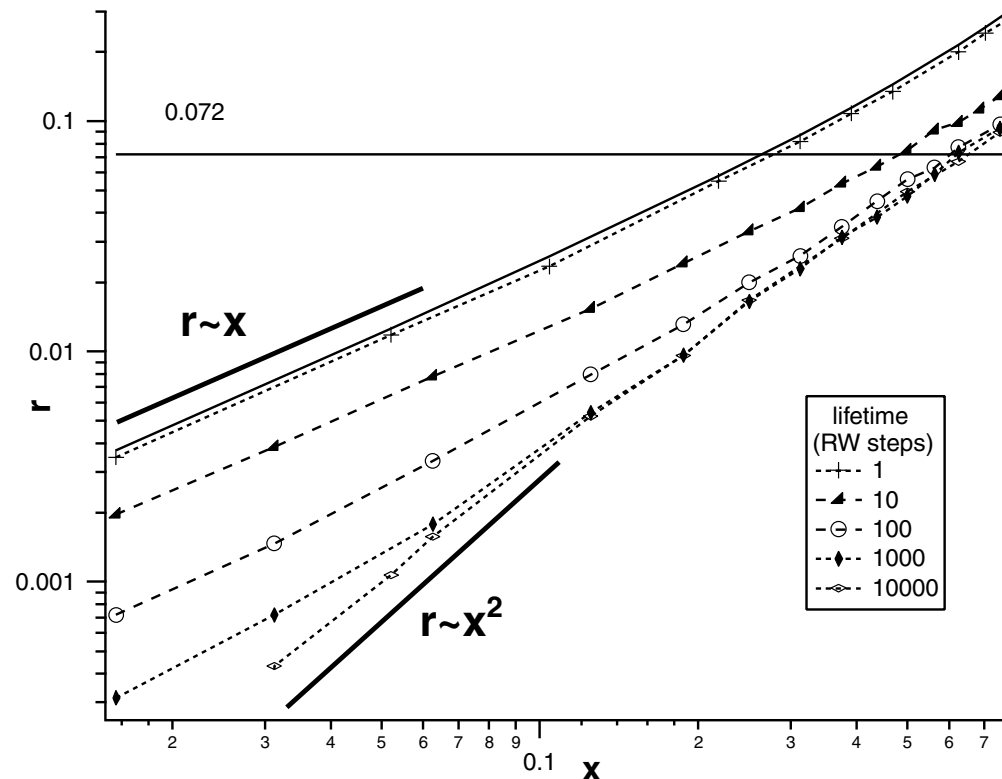


Influence du temps de vie

Simulation
numérique

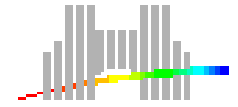
- Défauts fixes
 $r \propto x^2$
- Défauts transitoires

$$r = \frac{2}{3\sqrt{2}} \frac{x/2}{1-x/2}$$



Défauts transitoires avec $L \simeq 4a$ (à la transition)

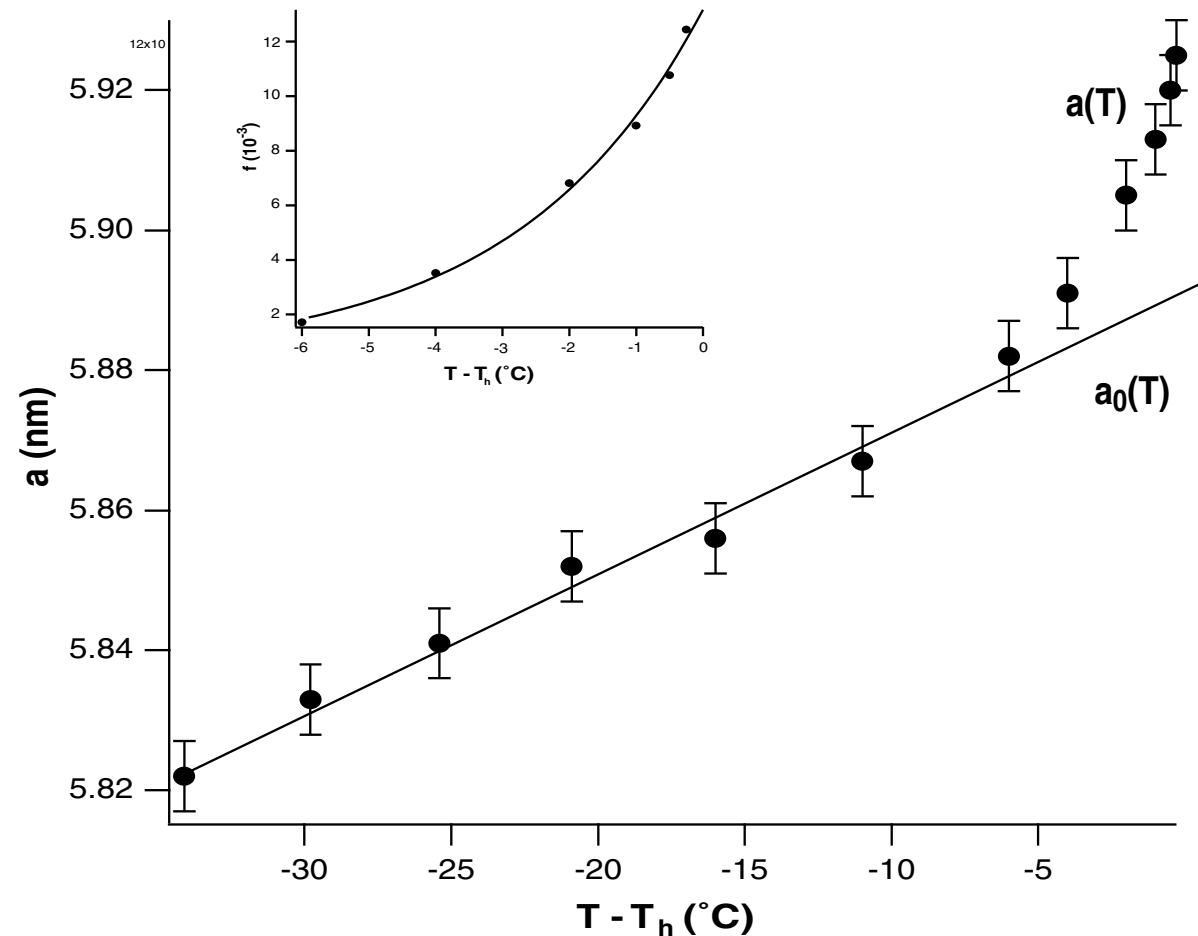
Rayons X (hexagonale)



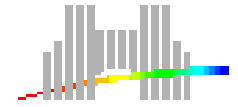
Paramètre de maille

Conservation de la matière

- Un taux f de molécules dans les défauts
- $1 - f$ dans les cylindres
- $a(T) = \frac{a_0(T)}{\sqrt{1-f(T)}}$



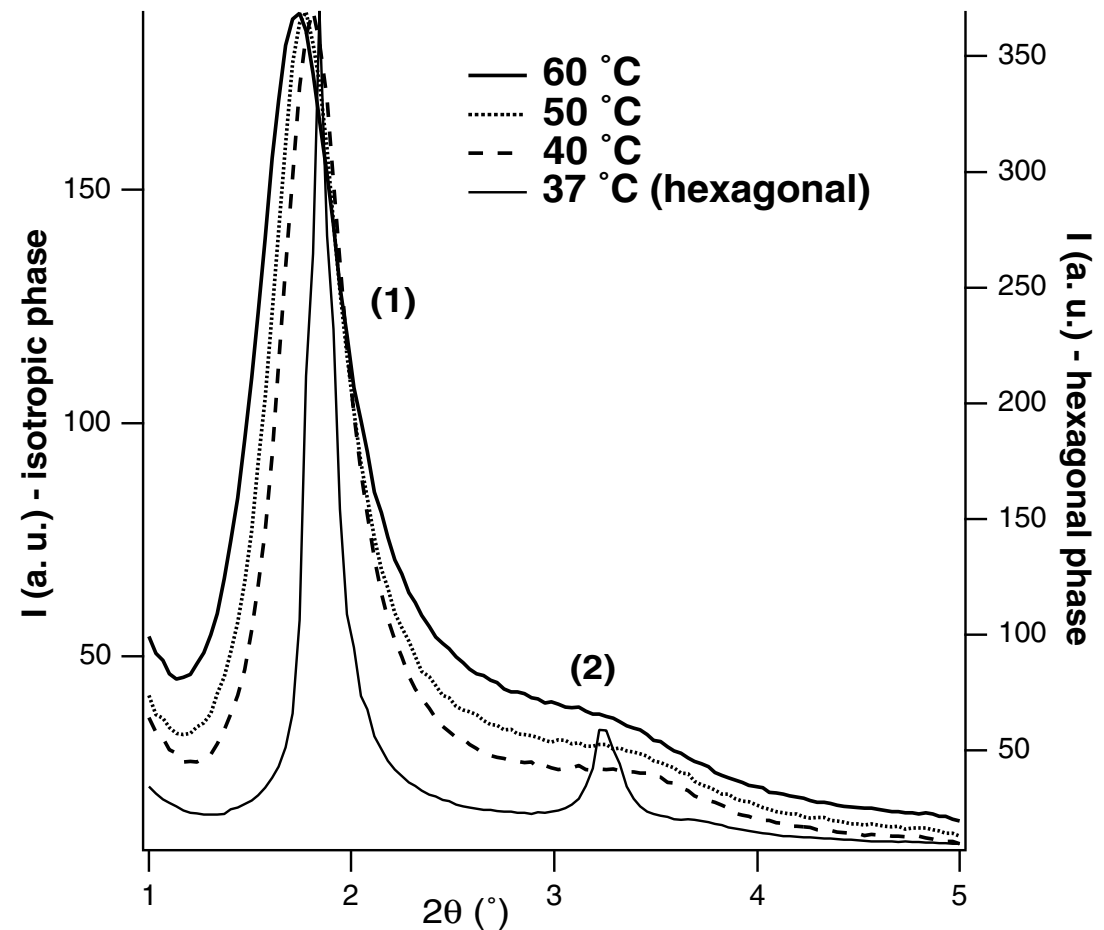
Rayons X (isotrope)



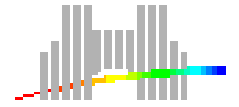
1. Pic fin
2. Épaulement



- Structure localement hexagonale
- **Ordre local** sur $d \simeq 7a$

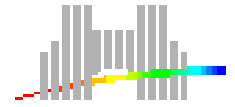


Conclusion

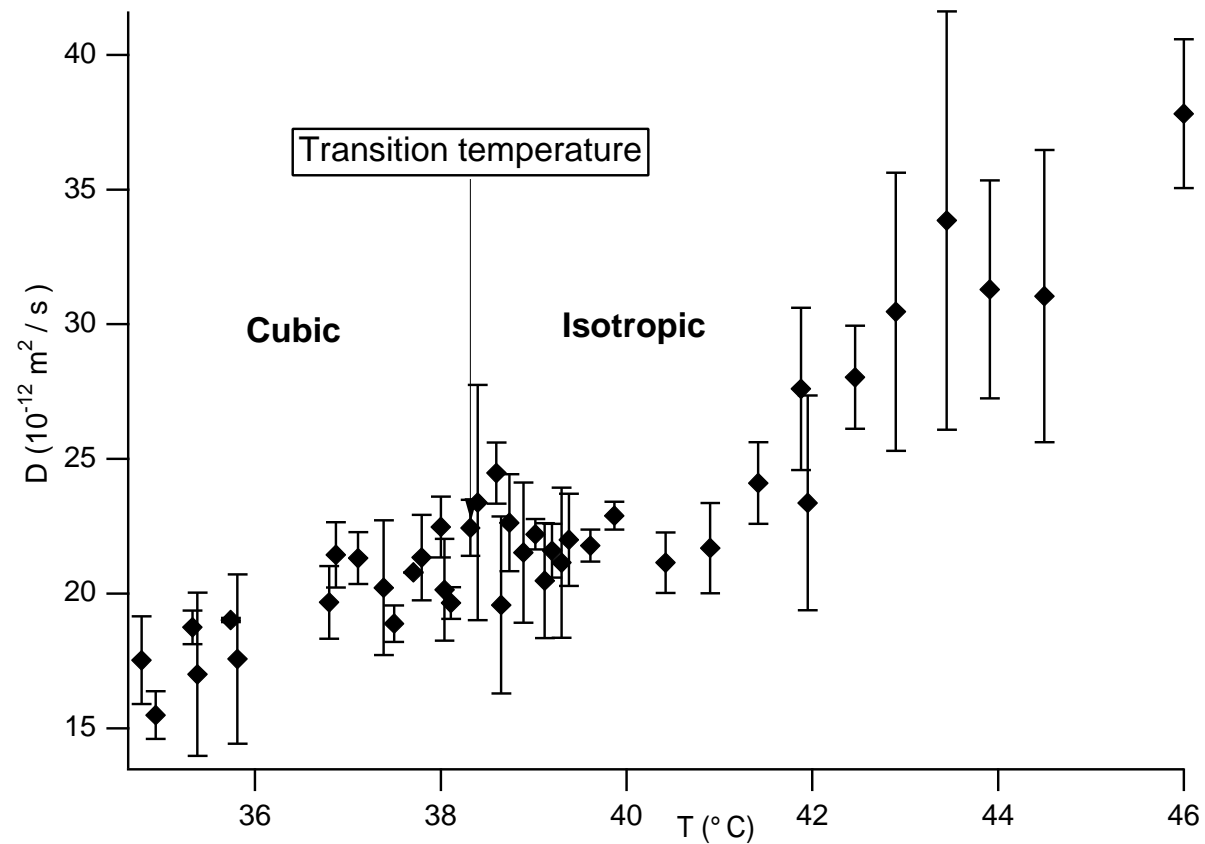


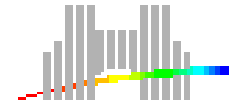
- Méthode
 - Mesure précise des coefficients de diffusion
 - Mise en évidence des **changements topologiques**
- Défauts
 - **Connexions**, et non pas coupures
 - Densité importante : $L \simeq 4a$ à la transition
- Phase isotrope
 - Structure **très** connectée
 - Rayons X : **ordre local**
 - **Propriétés dynamiques ?**

Transition cubique–isotrope

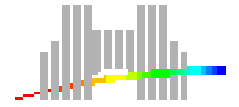


Évolution du coefficient de diffusion



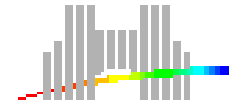


Défauts dans la phase lamellaire

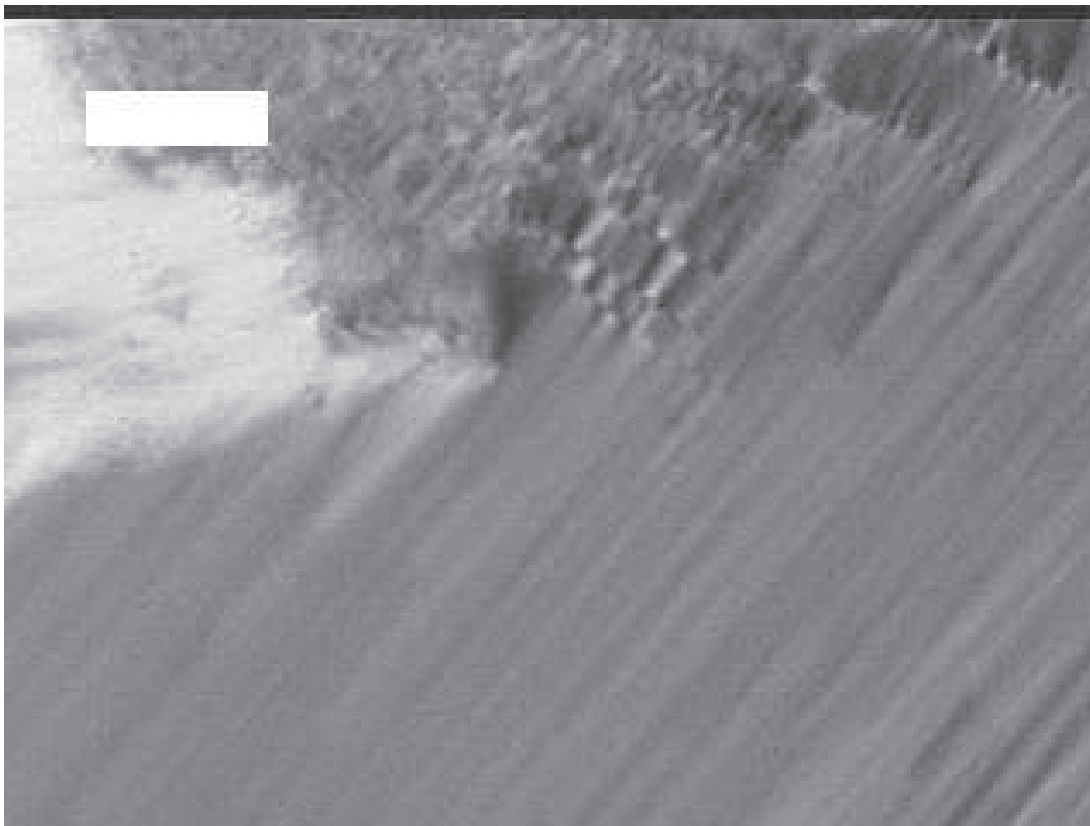


- Signature expérimentale
 - Biréfringence (M. Allain '88), RPE (L. Paz '84)
 - Observation directe de dislocations vis en cryofracture (M. Allain '86)
- Mesurer simultanément D_{\parallel} et D_{\perp}
 - Technique de FRAP
 - Augmentation de la diffusion **transverse**
 - **Deux** milieux avec la même topologie
 - Obtenir des monodomains **planaires** de grande taille !

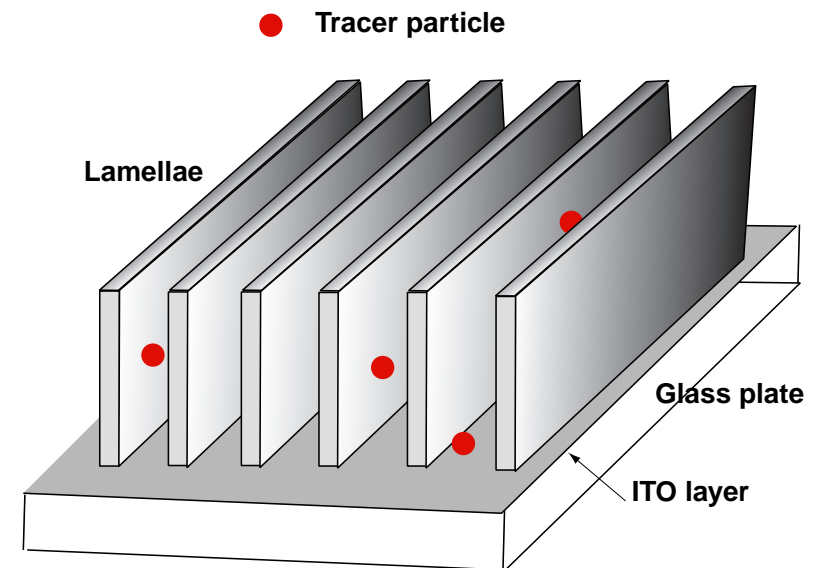
Ancrage planaire



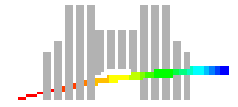
Orientation planaire



Schéma



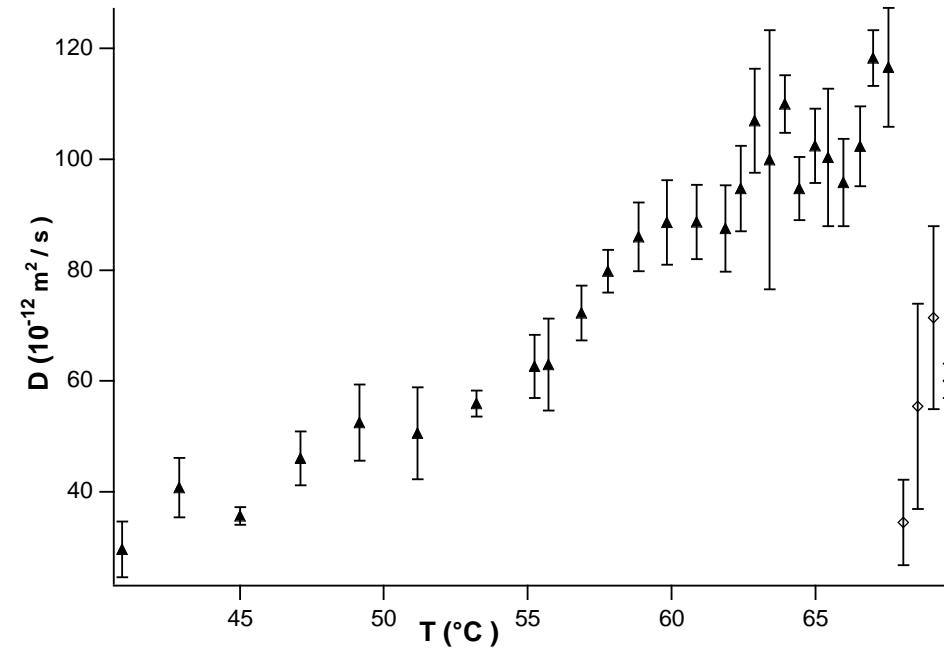
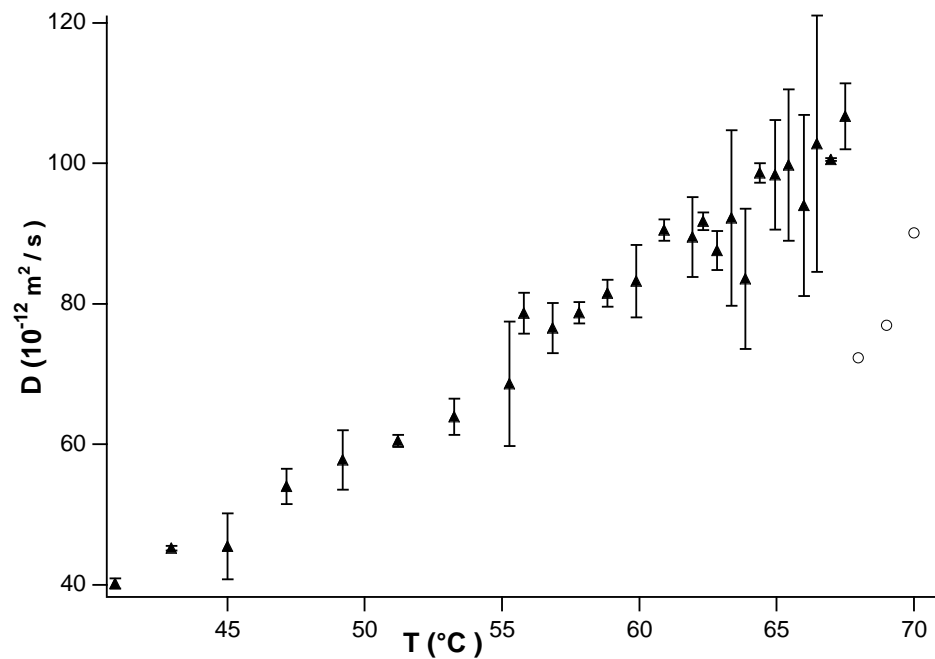
Résultats 1



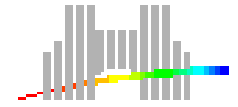
Dans le plan des couches

Dans le surfactant

Dans l'eau

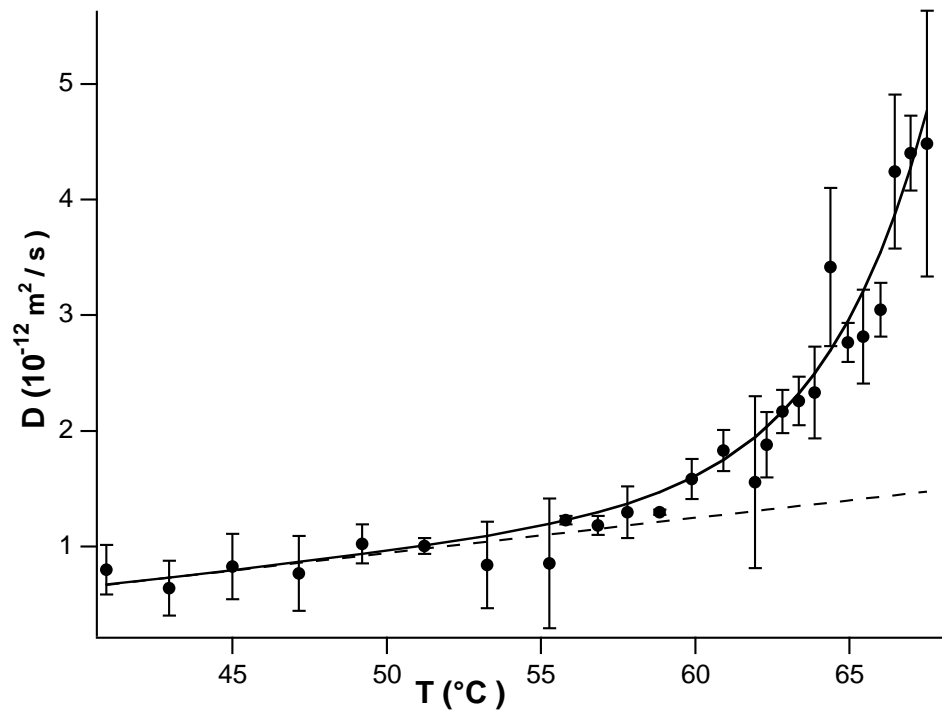


Résultats 2

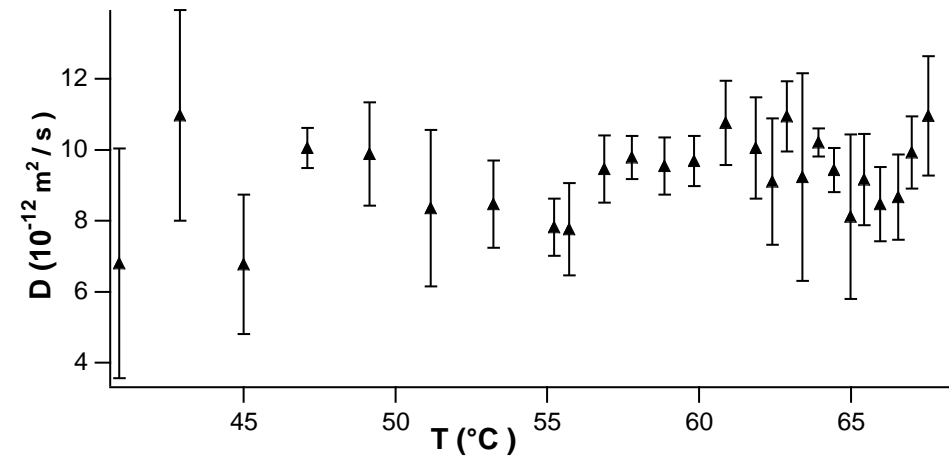


À travers les couches

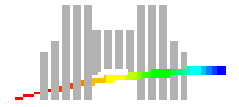
Dans le surfactant



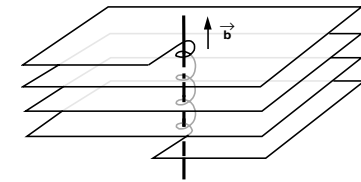
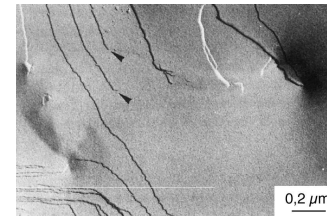
Dans l'eau



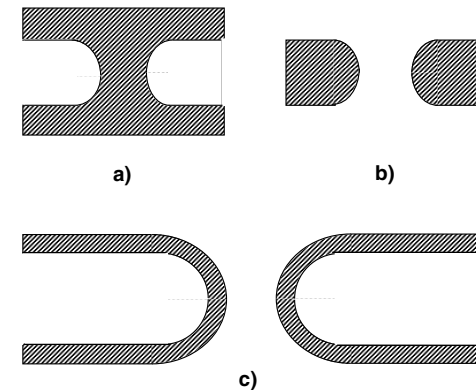
Interprétation



- Dislocations vis
 - Densité insuffisante
 - Connectent les deux milieux

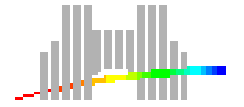


- Défauts ponctuels
 - Plusieurs topologies possibles
 - Réduction de l'ordre (RPE)
 - $D_{\text{def}} \sim D_{\text{plan}} n_{\text{def}}$

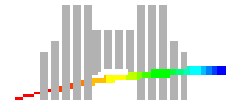


Ponts entre les couches de surfactant $n_{\text{def}} \simeq 1600 \mu\text{m}^{-2}$

D. Constantin et P. Oswald *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4297, (2000)



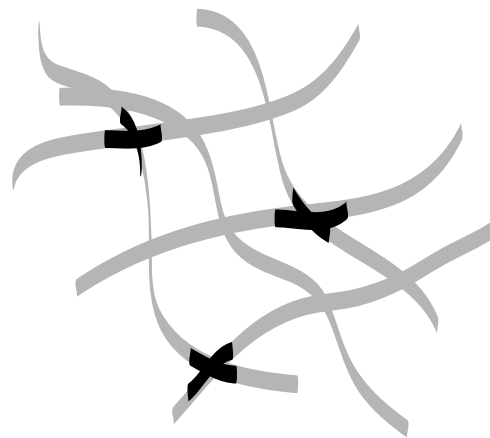
Dynamique de la phase isotrope



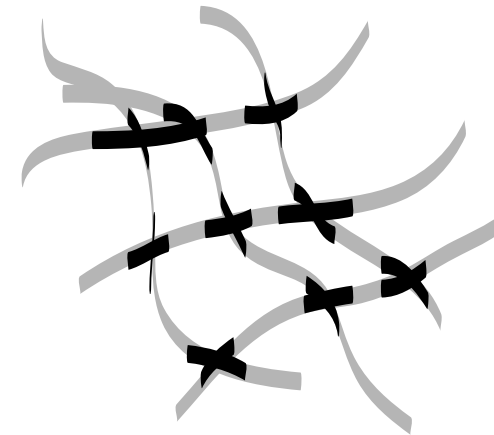
Connexions dans une phase micellaire



sans connexions

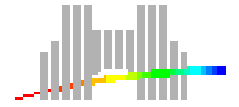


peu de connexions



totalément connectée

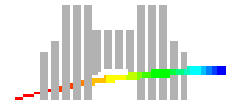
Notre système est **totalément connecté**



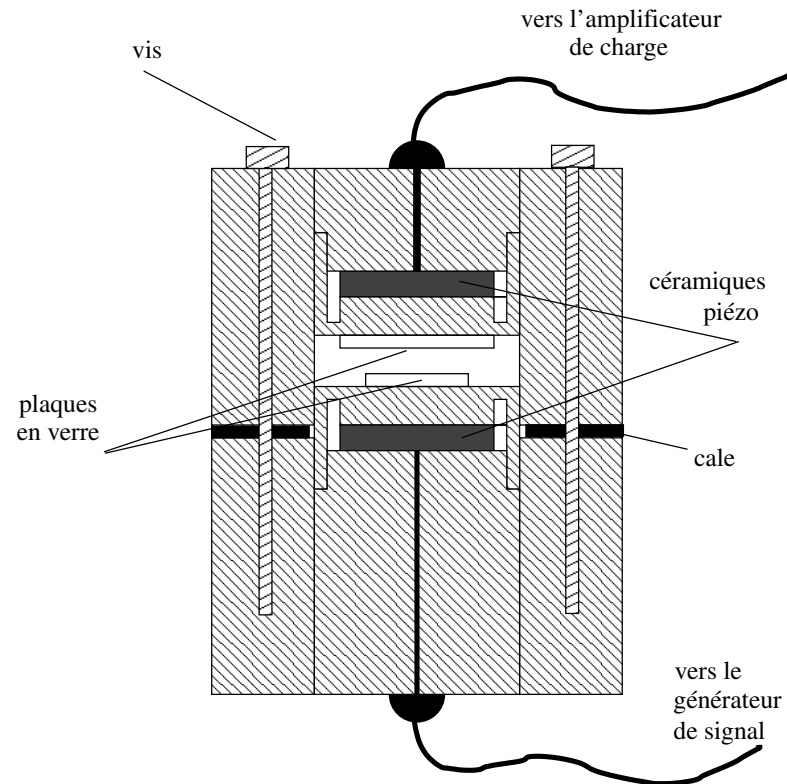
Quelle est la dynamique d'une phase micellaire
totalelement connectée ?

- Micelles enchevêtrées
 - Modes de relaxation de type polymère (reptation)
 - Temps de relaxation très longs (0.01 – 0.1 s)
- Rôle des connexions (Lequeux '92, Cates '96)
 - Accélèrent la reptation (en facilitant la diffusion)
 - Dans la limite fortement connectée, le point de vue "polymère" n'est plus valable.

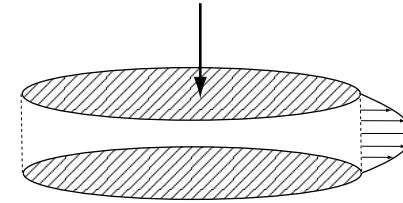
Principe de la mesure



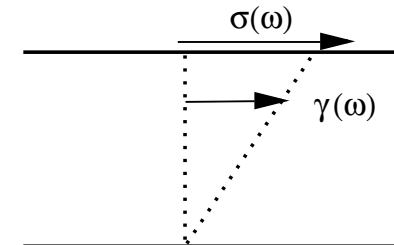
Piezorhéomètre



Cisaillement

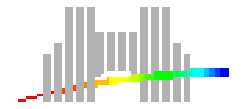


Fonction de réponse

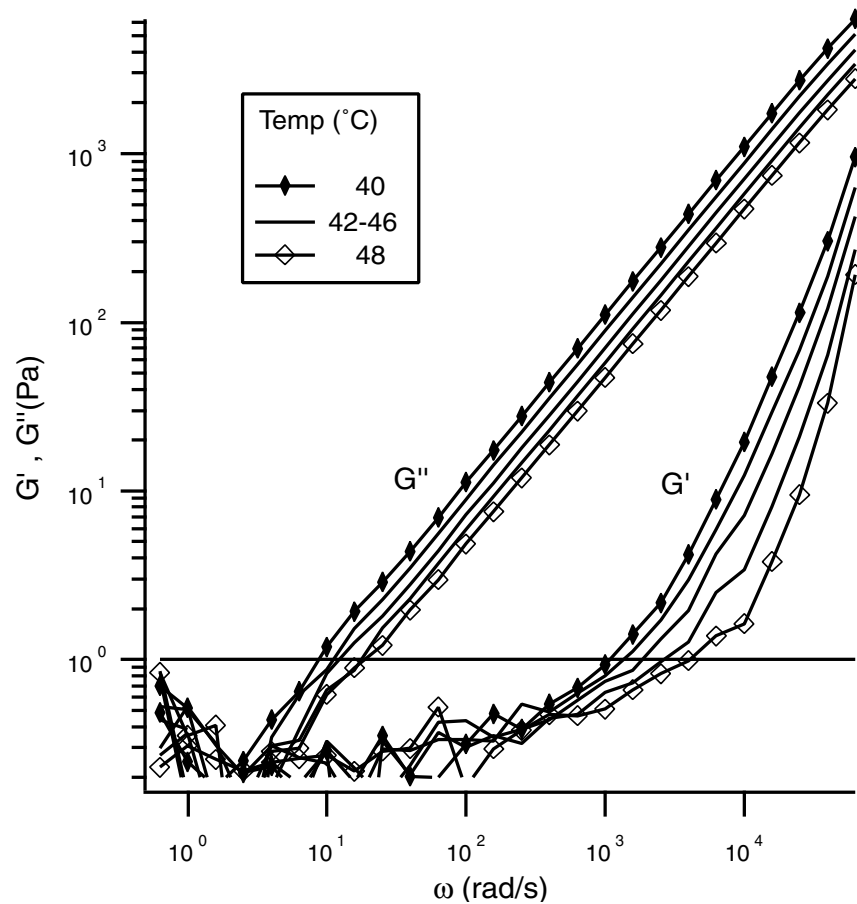


$$G^*(\omega) = \frac{\sigma(\omega)}{\gamma(\omega)}$$

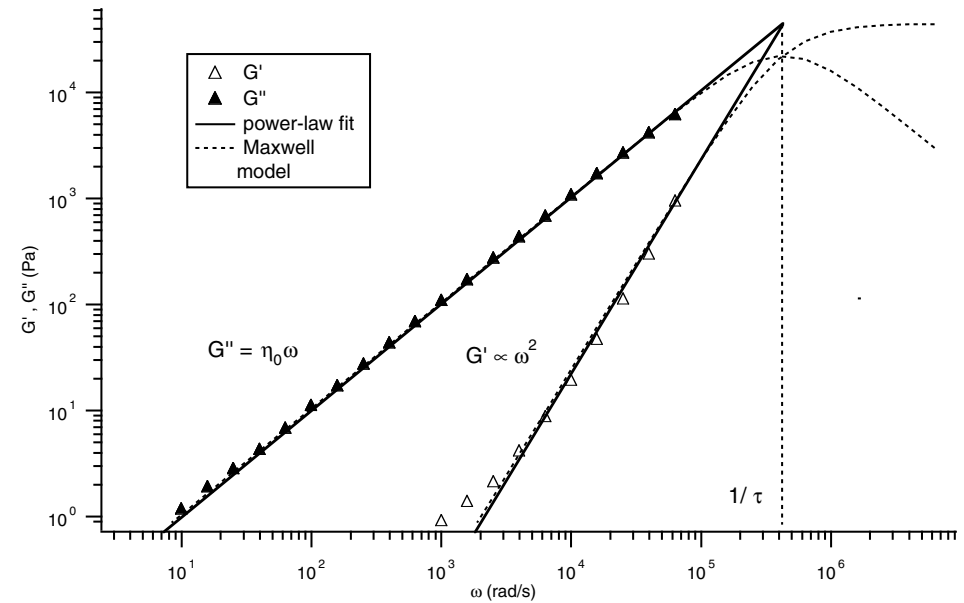
Rhéologie ($c = 50\%$)



G' et $G''(\omega)$

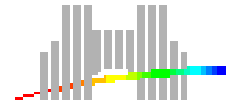


Modèle de Maxwell

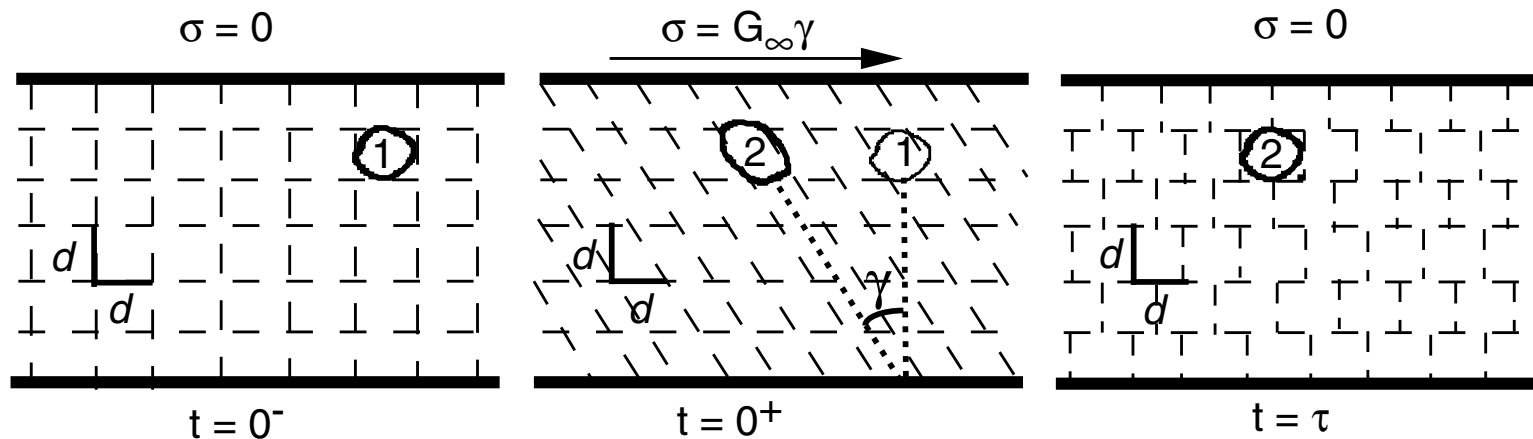


$$\tau \sim \text{qq. } \mu\text{s,}$$

$$G_\infty \sim \text{qq. } 10^4 \text{ Pa}$$



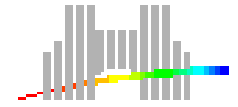
Dynamique donnée par l'ordre local



- Temps de relaxation : réarrangement local $\tau = d^2 / D_{\text{coll}}$
- Module élastique : celui de la phase hexagonale

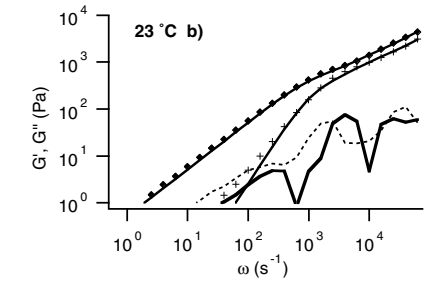
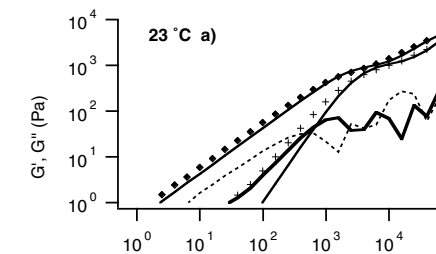
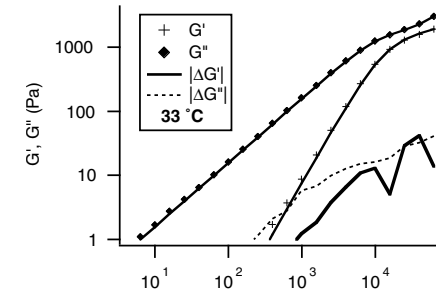
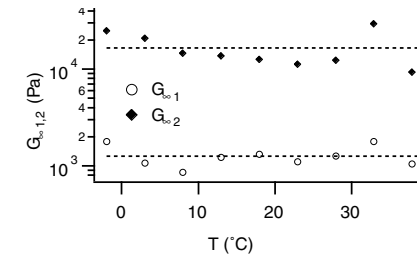
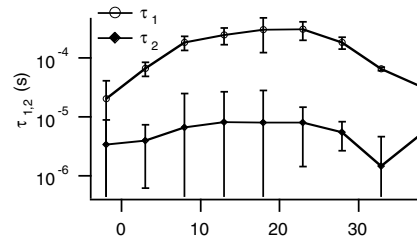
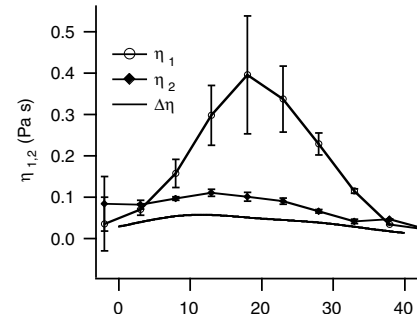
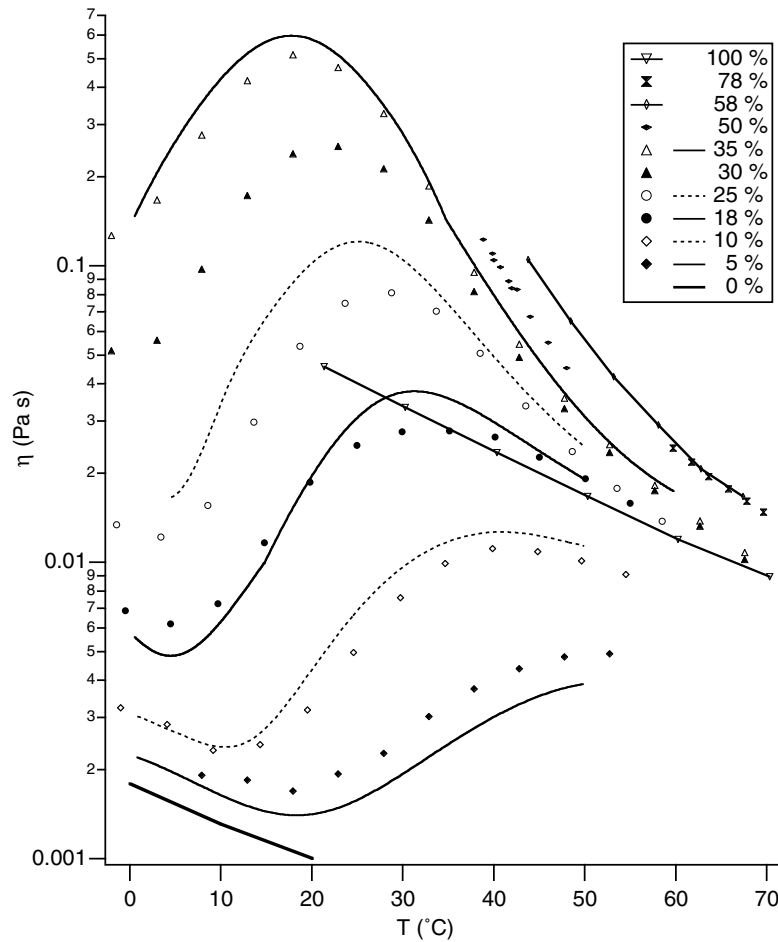
D. Constantin, J.-F. Palierne, E. Freyssingeas et P. Oswald *Europhys. Lett.* **58**, 236, (2002)

Basse concentration



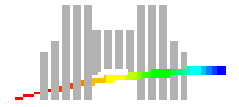
Viscosité $\eta(c, T)$

$G', G''(\omega)$ à $c = 35\%$



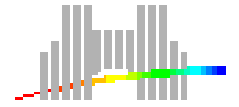
D. Constantin, E. Freyssingas, J.-F. Palierne et P. Oswald – *Langmuir* **19**, 2554, (2003)

Conclusion générale



- Coefficients de diffusion → **topologie**
- Défauts dans les mésophases
 - Apparaissent en chauffant (densité importante)
 - La connectivité du surfactant **augmente**
 - Temps de vie **très court**
- Structure et dynamique de la phase isotrope
 - Fortement connectée (haute concentration)
 - Modes lents - évolution en température
 - Importance de l'**ordre local**

Perspectives



- Informations sur la structure
 - Directement (**cryofracture**)
 - Indirectement (**Rayons X, neutrons**)
- Développement du modèle
 - Evolution des modes "polymère"
 - **Couplage** fluctuations de c – élasticité
- Applicable à des systèmes différents
 - Propriétés **générales** des systèmes concentrés
 - Solutions de lécithine – relaxation **très lente**

(Schchipunov *et al.* 1998)