



HAL
open science

Diffusion, solubilisation et propriétés interfaciales dans les solutions isotropes d'amphiphiles

Didier Chatenay

► **To cite this version:**

Didier Chatenay. Diffusion, solubilisation et propriétés interfaciales dans les solutions isotropes d'amphiphiles. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1987. Français. NNT: . tel-00011858

HAL Id: tel-00011858

<https://theses.hal.science/tel-00011858>

Submitted on 9 Mar 2006

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

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

ORSAY
n° d'ordre

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE
SUPÉRIEURE



THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques

présentée à

l'Université de PARIS-SUD

par.

Didier CHATENAY

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

Sujet de la thèse :

"DIFFUSION, SOLUBILISATION ET PHENOMENES INTERFACIAUX
DANS LES SOLUTIONS ISOTROPES D'AMPHIPHILES"

Soutenu le 30 Septembre 1987 devant la Commission d'examen

MM. E. GUYON

Président

J. CHARVOLIN

R. ZANA

MINSSIEUX

M. WAKS

Examineurs

Mmes A.M. CÂZABAT

D. LANGEVIN

UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

THESE DE DOCTORAT D'ETAT
ès Sciences Physiques
présentée à
l'Université de PARIS-SUD

par

Didier CHATENAY

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"DIFFUSION, SOLUBILISATION ET PHENOMENES INTERFACIAUX
DANS LES SOLUTIONS ISOTROPES D'AMPHIPHILES"

Soutenue le 30 Septembre 1987 devant la Commission d'examen

| | | |
|------|--------------|--------------|
| MM. | E. GUYON | Président |
| | J. CHARVOLIN |) Examineurs |
| | R. ZANA | |
| | MINSSIEUX | |
| | M. WAKS | |
| Mmes | A.M. CAZABAT | |
| | D. LANGEVIN | |

REMERCIEMENTS

Je remercie vivement Monsieur le Professeur J. BROSSEL et Monsieur J. DUPONT-ROC de m'avoir chaleureusement accueilli dans leur laboratoire.

Madame D. Langevin et Monsieur J. Meunier ont encadré tout ce travail et m'ont fait profiter de leurs très grandes compétences scientifiques ainsi que de leurs non moins grandes qualités humaines.

Je remercie Messieurs Guyon, Zana, Charvolin, Waks, Minssieux et Madame A.M. Cazabat d'avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur Minssieux et l'Institut Français du Pétrole de m'avoir fait bénéficier d'une bourse de thèse durant les premières années de ce travail.

J'ai eu le plaisir durant tout ce travail de côtoyer un grand nombre de collègues que je tiens à remercier ici : A. Pouchelon, P.H. Guering, D. Guest, O. Sorba, C. Stenvot, V. Thominet, R. Messenger, O. Abillon, B. Binks. Tous ont contribué à la bonne ambiance régnant au sein du groupe.

Une mention spéciale doit être décernée à A.M. Cazabat et W. Urbach avec lesquels j'ai partagé les joies et les peines inhérentes à ce type de travail. Tous deux ont fait preuve à mon égard d'une infinie patience et d'une disponibilité à toute épreuve.

J'ai également grand plaisir à remercier mes collègues du Collège de France avec lesquels j'ai souvent eu de longues et fructueuses discussions : D. Ausserré, J.M. Di Meglio, P. Favre, L. Auvray, G. Guyot ; L. Léger m'a prodigué avec beaucoup de gentillesse, de nombreux conseils lors de la mise au point de l'expérience de fluorescence : qu'elle en soit très sincèrement remerciée ici.

Je tiens également à remercier tous les chercheurs du laboratoire de Spectroscopie Hertzienne au côté desquels j'ai passé de si bons moments, ainsi que tous les chercheurs du GRECO Microémulsions.

C'est peu de dire que je remercie l'ensemble du personnel technique du laboratoire qui m'ont tous fait, à un moment ou à un autre, profiter de leur gentillesse, compétence et savoir-faire : A. Clouqueur, B. Legaut, B. Giron, J.C. Bernard, B. Laisne pour l'électronique ; J.P. Cassou, J.C. Guillaume J. Lagadec pour la mécanique ainsi que P. Bouniol, I. Brodschi, C. Emo pour le secrétariat.

Enfin un grand coup de chapeau à Mesdames Emo, Audoin et Monsieur Manceau pour la frappe, le tirage et la reliure de ce manuscrit.

I N T R O D U C T I O N

INTRODUCTION

La physique des solutions d'amphiphiles est un exemple d'interactions profitables entre recherche appliquée et fondamentale ; en effet ce n'est que sous l'impulsion des compagnies pétrolières, intéressées par l'application de ces systèmes à la récupération assistée du pétrole, qu'un vaste effort de recherche fondamentale s'est dessiné sur ce thème.

Si l'intérêt initial s'est fixé sur les mécanismes d'obtention de basses tensions interfaciales dans les mélanges eau-huile-amphiphiles, les travaux réalisés depuis ont fait apparaître un monde d'une grande richesse. En effet de tels mélanges donnent lieu à un grand nombre d'équilibres de phases (isotropes ou cristal liquide). Chacune de ces phases est alors un défi lancé à l'imagination des structuralistes. Un gros effort théorique a été fait en vue de rendre compte des diagrammes de phase observés. On a également vu apparaître dans ce thème des concepts liés à la physique des cristaux liquides et des phénomènes critiques.

En ce qui nous concerne, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'aspect système colloïdal des solutions d'amphiphiles. En effet dans un certain nombre de cas de tels systèmes peuvent être décrits comme une dispersion d'objets plus ou moins identiques. On peut alors les utiliser en tant que systèmes modèles aussi bien pour des études de type statique, telles que celles effectuées en diffusion de neutrons, ou dynamiques telles que celles effectuées en diffusion quasi-élastique de la lumière. C'est à ce dernier aspect que nous nous sommes plus particulièrement attachés. En effet si on dispose maintenant d'outils théoriques satisfaisants pour décrire les propriétés d'équilibres statiques des solutions colloïdales (fonction de distribution de paires ou facteur de structure), les propriétés dynamiques quant à elles sont bien plus difficiles à traiter : dans ces systèmes outre les interactions directes entre colloïdes, utilisées pour

décrire les propriétés d'équilibre statiques, apparaissent également des interactions hydrodynamiques qui sont à l'origine des difficultés d'un traitement théorique des propriétés d'équilibre dynamique. Si de gros efforts tant théoriques qu'expérimentaux ont été consacrés à l'étude des modes collectifs de fluctuation de concentration, tels qu'on peut les mesurer par diffusion quasi-élastique de la lumière, il n'en demeure pas moins que la situation n'est parfaitement comprise que pour les systèmes dilués ; par ailleurs un gros travail reste à faire en vue de l'étude des mécanismes d'auto-diffusion dans ces systèmes.

Nous nous sommes donc attachés, dans la première partie du travail présenté ici, à étudier ces propriétés dynamiques d'équilibre des solutions colloïdales en utilisant deux techniques optiques. La première de ces techniques est la diffusion quasi-élastique de la lumière qui permet d'avoir accès au mode collectif de fluctuation de concentration ; la seconde, plus originale, est le Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment qui permet d'avoir accès au mode d'auto-diffusion. Nous montrerons comment ces deux modes sont affectés par les interactions directes entre particules en solution et par la concentration de ces particules. Nous verrons comment les résultats expérimentaux obtenus permettent de clairement séparer les propriétés de ces deux mécanismes au sujet desquels a régné jusque là une certaine confusion dans la littérature.

Les résultats obtenus ne représentent toutefois que l'aspect colloïdal "classique" des solutions d'amphiphiles. Or ces colloïdes sont d'un type particulier puisqu'ils sont formés d'agrégats de molécules ; ceci se traduit par un ensemble de phénomènes étrangers au monde des colloïdes usuels, tels que les échanges des constituants des agrégats ou bien de possibles évolutions structurales obtenues en concentrant la phase dispersée. Nous verrons comment cet aspect particulier de nos systèmes peut se manifester dans les mécanismes d'auto-diffusion.

Dans la deuxième partie de ce mémoire, nous montrerons que les outils expérimentaux utilisés dans le cadre de l'étude décrite ci-dessus peuvent apporter quelques informations dans un domaine de recherche récent consistant à utiliser les solutions d'amphiphiles comme systèmes biomimétiques. En effet de tels systèmes offrent à des molécules biologiques

(ici des protéines) un environnement proche du leur dans les systèmes biologiques. Il est ainsi possible de solubiliser dans ces solutions des protéines qui seraient dénaturées, voire même insolubles, dans tout autre solvant. Se posent alors les problèmes de localisation de ces protéines dans les agrégats et bien évidemment de la structure de ces agrégats en présence de protéines solubilisées. C'est à ce type de problèmes que nous nous sommes intéressés dans le cadre de ce travail.

Enfin dans une dernière partie nous aborderons ce qui, historiquement, a constitué notre premier centre d'intérêt à savoir l'origine des basses tensions interfaciales dans les équilibres multiphasiques observées dans les mélanges eau-huile-amphiphiles.

SYSTEMES ETUDIES

CHAPITRE A

LES AMPHIPHILES

I - INTRODUCTION

Les systèmes étudiés ici, s'ils relèvent par certains aspects des théories utilisées habituellement pour les colloïdes, constituent néanmoins une famille particulière en ce sens qu'ils sont formés d'agrégats de molécules. Pour comprendre l'origine de ces phénomènes d'agrégation, il est nécessaire dans un premier temps de préciser des notions telles que : caractère hydrophile, hydrophobe et amphiphile. Ces notions étant relatives à des molécules solubilisées dans l'eau, il sera nécessaire auparavant de faire quelques rappels sur la structure de l'eau.

II - HYDROPHILICITE - HYDROPHOBICITE

1) L'eau

Il est bien connu que l'eau présente un certain nombre de propriétés inhabituelles (hautes températures de fusion et d'ébullition, densité du solide inférieure à celle du liquide) dues à la présence de "liaisons" hydrogène entre les molécules d'eau [1]. Ce type de liaison est relativement bien connu et on sait en particulier qu'elles sont de nature anisotrope. Par ailleurs on sait également que les interactions responsables de ces liaisons sont, du point de vue des énergies mises en jeu, intermédiaires entre les liaisons covalentes et les interactions de type Van der Waals [2]. De plus ces interactions dépendent fortement de l'orientation, sont responsables de la structure locale de l'eau (coordination tétraédrale).

2) Hydrophobicité

Si on tente de solubiliser dans l'eau des molécules non polaires qui ne peuvent pas former de liaison hydrogène, les molécules d'eau vont tenter de se réorganiser localement autour de cette molécule. Cette réorganisation est entropiquement très défavorable puisqu'elle suppose que l'on casse la structure locale de l'eau pour former autour de la molécule hôte une structure plus ordonnée. C'est l'origine de la très faible solubilité des molécules non polaires (telles que les hydrocarbures et les fluorocarbures) dans l'eau. On dit alors que de telles substances sont hydrophobes. De telles considérations sont également utilisées pour décrire l'interaction hydrophobe, fortement attractive, observée entre molécules non polaires solubilisées dans l'eau [3, 4].

3) Hydrophilicité

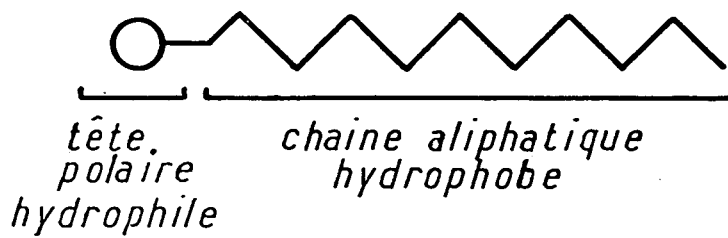
On a vu plus haut que deux molécules hydrophobes solubilisées dans l'eau s'attirent fortement. Il existe un autre type de molécules qui ont un comportement tout à fait différent : elles sont très solubles dans l'eau et cette fois-ci se repoussent très fortement [3]. De telles molécules (ou groupements chimiques) sont alors qualifiées d'hydrophiles; elles sont par ailleurs souvent hygroscopiques (i.e. adsorbent des molécules d'eau en provenance de la phase vapeur). Appartiennent à cette classe de molécules les ions hydratés ; certaines molécules non polaires peuvent même être hydrophiles si elles ont la bonne géométrie et si elles contiennent des atomes électronégatifs pouvant former des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau (cas des atomes d'oxygène des alcools et oxydes de polyéthylène, des atomes d'azote dans les amines).

III - AMPHIPHILES

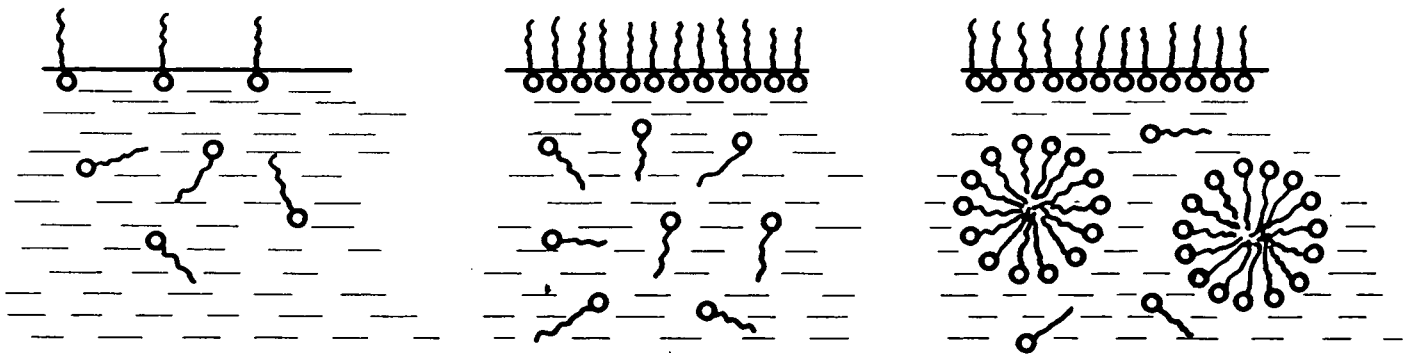
Il existe, outre les deux catégories vues ci-dessus, un troisième type de molécules présentant simultanément un caractère hydrophile et hydrophobe: de telles molécules sont alors dites amphiphiles. Elles sont

Fig. A1

Une molécule amphiphile



Amphiphiles dans l'eau



Solution diluée

*Saturation
de la
surface*

*Formation
de
micelles*

formées de deux groupements chimiques, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe, liés par une liaison covalente [3].

Si on essaye de solubiliser dans l'eau de telles molécules on peut aisément imaginer la suite des événements que l'on observera en augmentant progressivement la concentration (cf Fig A-1).

- *A très faible concentration les molécules resteront sous forme de monomères dissous et iront se placer à l'interface eau-air, ce qui représente une façon pour l'eau d'expulser les parties hydrophobes des amphiphiles (cette solution étant plus favorable du point de vue entropique que l'agrégation). Si on continue à augmenter la concentration en amphiphiles, l'interface finira par se saturer, puis les molécules s'agrégeront ce qui est la seule solution restante pour éviter le contact eau-partie hydrophobe. On définit ainsi la concentration micellaire critique (c.m.c).*

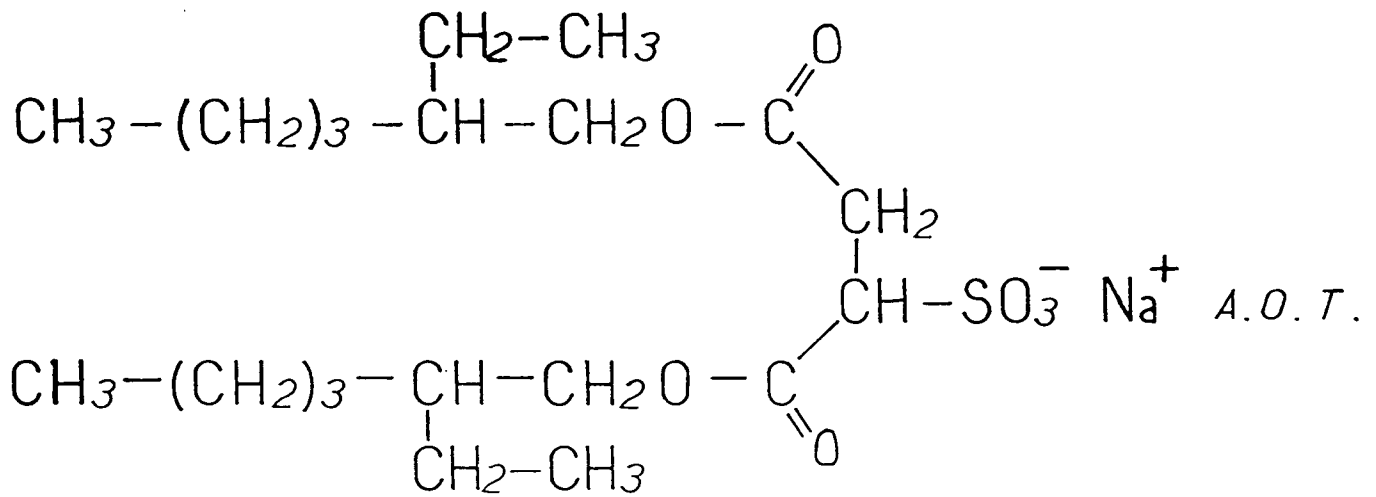
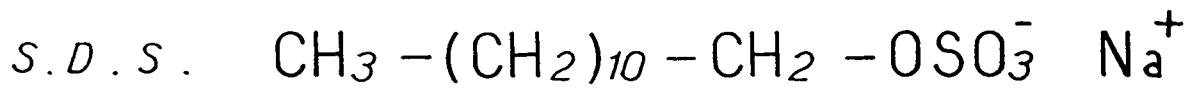
L'adsorption des molécules amphiphiles aura pour conséquence de modifier les propriétés de surface de la solution [5] ; c'est pour cette raison que de telles molécules seront aussi qualifiées de tensio-actives. Dans ce manuscrit on utilisera indifféremment les deux appellations : amphiphiles ou tensio-actifs.

On distingue généralement deux grandes classes de molécules amphiphiles suivant la nature de leurs têtes polaires.

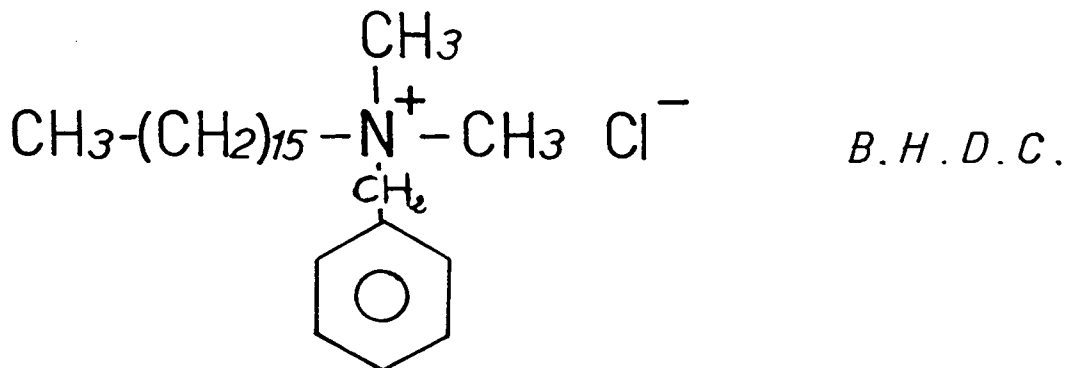
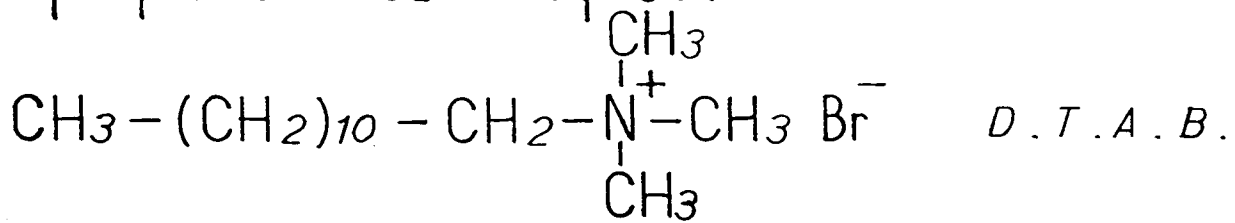
- *Les amphiphiles ioniques dont le groupement hydrophile est un ion (cationique si l'ion est chargé positivement, anionique dans le cas contraire). Dans ce cas le groupement hydrophile a très souvent un encombrement très petit par rapport au groupement hydrophobe. On utilise alors pour désigner ce groupement le terme de tête polaire. Toujours dans ce cas, il faut noter que les interactions entre têtes polaires sont de nature électrostatique : elles seront donc très sensibles à la présence de sel rajouté (qui permet d'écranter plus ou moins ces interactions). Les propriétés des tensio-actifs ioniques*

Fig. A2

Amphiphiles anioniques:



Amphiphiles cationiques:

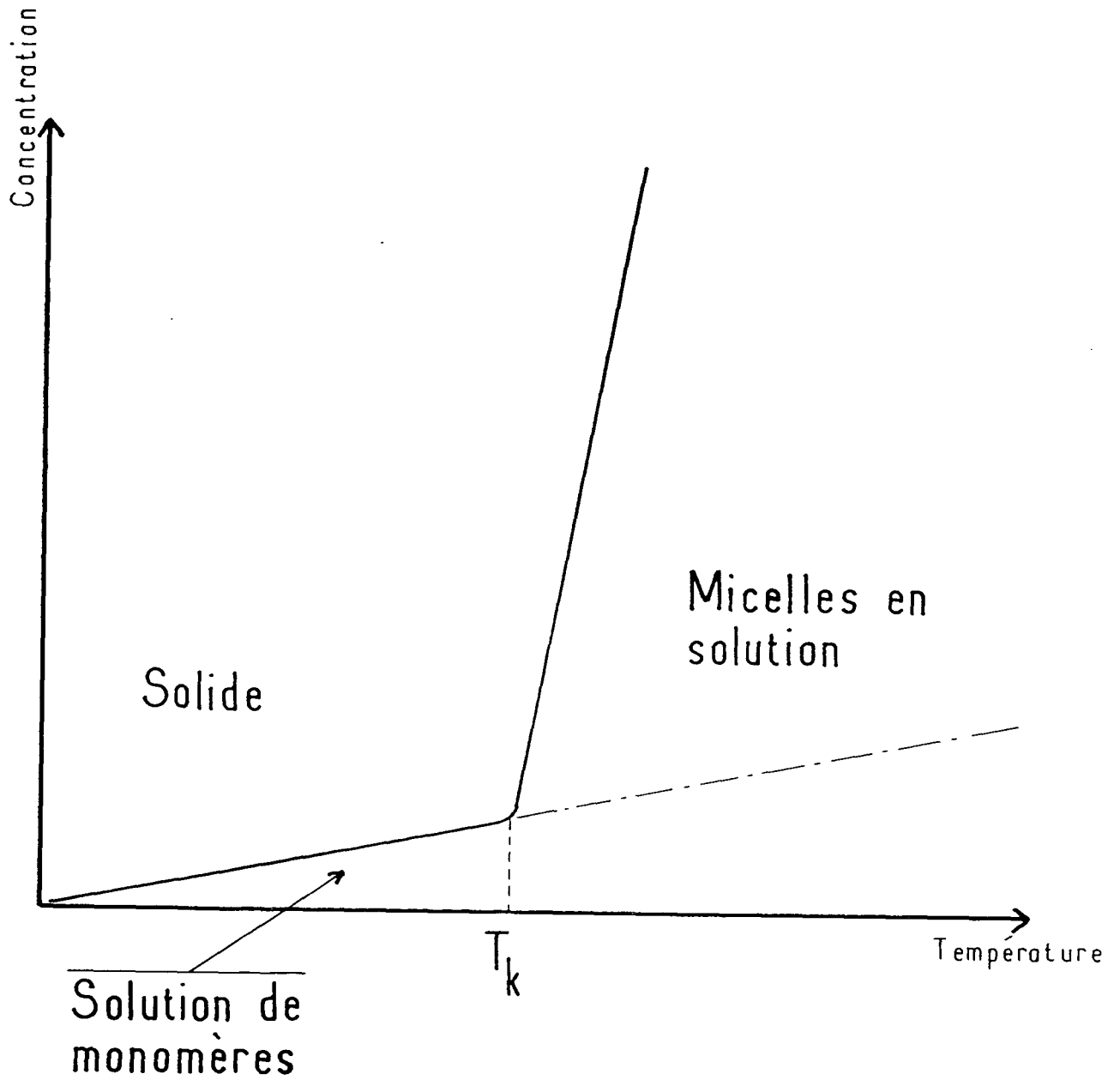


seront donc très sensibles à la présence (voire même à la nature) de tout sel rajouté. Elles seront par contre peu sensibles à la température.

- *Les amphiphiles non-ioniques dont le groupement hydrophile est un groupement du type oxyde d'éthylène. Dans ce cas le paramètre essentiel de contrôle des interactions entre groupements hydrophiles est la température. Les propriétés de tels tensio-actifs seront donc très sensibles à la température mais peu sensibles à la présence de sel ajouté.*

Dans pratiquement tous les cas, le groupement hydrophobe est constitué d'une (ou deux) chaînes aliphatiques du type $(CH_2)_n$. Quelques exemples d'amphiphiles sont donnés en figure A-2.

Fig.B1



T_k = Température de Kraft

CHAPITRE B

MICELLES

I - INTRODUCTION

On ne s'intéressera ici qu'à des systèmes à trois composants : eau, tensioactif et sel.

Dans de tels systèmes, on peut définir un certain nombre de quantités telles que :

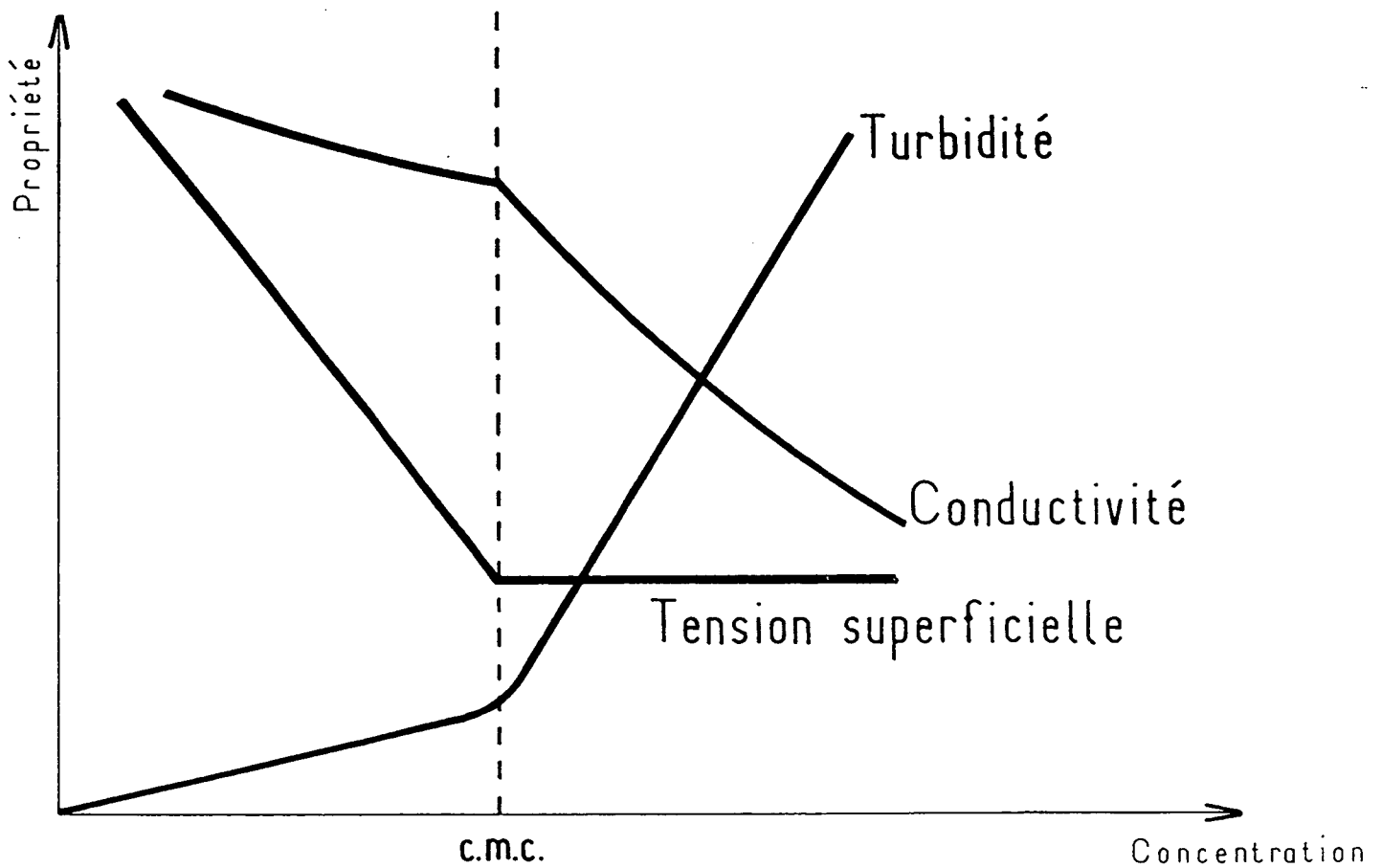
- *le point de Kraft* : c'est la température au dessus de laquelle la solubilité d'un amphiphile croît très rapidement (cf. figure B-1)
- *la concentration micellaire critique (c.m.c)* : c'est (à une température supérieure à la température de Kraft), la concentration au delà de laquelle il y a agrégation des molécules d'amphiphiles (et donc formation de micelles).

De nombreuses propriétés macroscopiques présentent une rupture de variation à cette valeur de la concentration (cf fig. B2) : généralement la valeur adoptée pour la c.m.c. dépend de la grandeur macroscopique mesurée.

Il existe quelques règles permettant de comprendre les variations de la c.m.c. pour différents tensioactifs.

- *dans une série homologue (i.e. même tête polaire) la c.m.c. décroît quand la chaîne s'allonge, ce qui s'explique par une meilleure solubilité des molécules amphiphiles à chaîne courte.*
- *pour une même longueur de chaîne la c.m.c. est beaucoup*

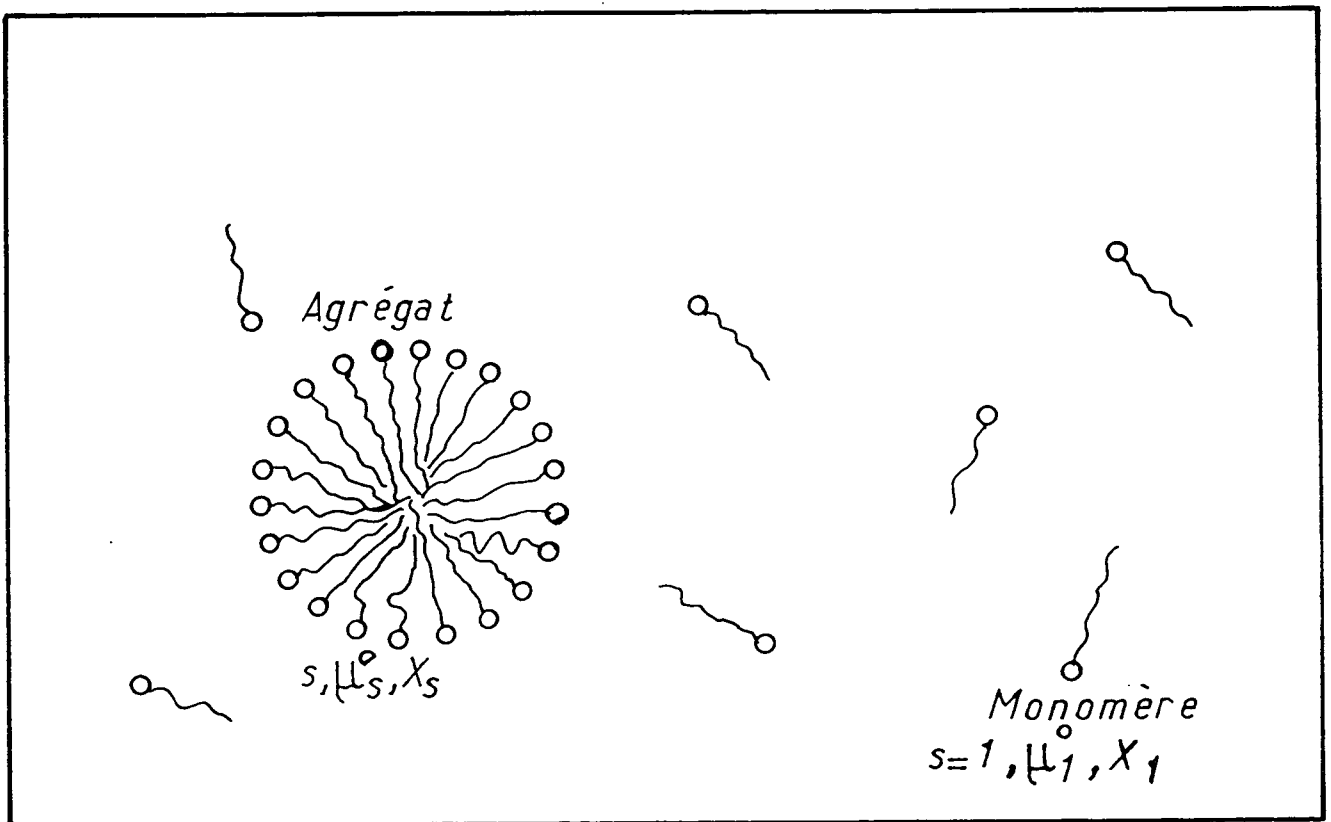
Fig.B2



Variation de quelques propriétés macroscopiques d'une solution d'amphiphiles autour de la c.m.c.

Fig. B 3

Le modèle d'équilibre multiple



plus basse pour une molécule à tête polaire non ionique que pour une molécule à tête polaire ionique (en effet l'absence d'interactions électrostatiques entre têtes polaires favorise la micellisation). Pour la même raison, l'adjonction de sel dans une solution d'amphiphiles ioniques abaisse la c.m.c. du fait de l'écrantage des interactions électrostatiques entre têtes polaires par le sel.

- *enfin la c.m.c. dépend peu de la température.*

Par ailleurs la structure des agrégats aux concentrations supérieures à la c.m.c. a fait l'objet de très nombreuses études en particulier par des techniques de diffusion de rayonnement. Ces études structurales ont permis de mettre en évidence de nombreuses possibilités quant à la structure des agrégats : sphères, ellipsoïdes de révolution allongés ou aplatis, cylindres, phases lamellaires, etc. D'un point de vue théorique, plusieurs approches microscopiques [3][6] ont été développées afin de rendre compte de ce polymorphisme. Plus récemment a été développée une approche plus géométrique afin de classifier toutes les formes possibles [7].

Dans ce qui suit, nous présenterons un modèle thermodynamique simplifié de l'agrégation.

II - MODELE THERMODYNAMIQUE DE L'AGREGATION

II-1) Le modèle d'équilibre multiple [3][4]

On considère le système schématisé sur la figure B.3, à savoir une solution de molécules amphiphiles (fraction molaire X) où on a équilibre entre des agrégats constitués de s molécules (s étant quelconque et pouvant valoir 1, 2, . . . , N,). Le cas s = 1 correspond aux monomères en solution. On supposera la solution idéale, i.e. on néglige les interactions interagrégats (cas des solutions diluées). Soit μ_s le potentiel chimique d'une molécule amphiphile dans un agrégat de taille s. A l'équilibre on a donc :

$$\mu_s = \text{constante} \quad s = 1, 2, \dots, N, \dots \quad (1)$$

Or μ_s peut s'écrire :

$$\mu_s = \mu_s^o + \frac{kT}{s} \ln \frac{X_s}{s} \quad (2)$$

où μ_s^o désigne l'énergie libre moyenne d'une molécule dans un agrégat de taille s et le second membre du terme de droite représente la contribution entropique au potentiel chimique, X_s étant la fraction molaire de monomères contenus dans des agrégats de taille s .

La solution du problème est alors donnée par le système d'équations :

$$X_s = s \left[X_1 e^{\frac{\mu_1^o - \mu_s^o}{kT}} \right]^s \quad (3)$$

$$X = \sum_s X_s$$

où la seconde des deux équations représente la conservation de la quantité totale de molécules amphiphiles.

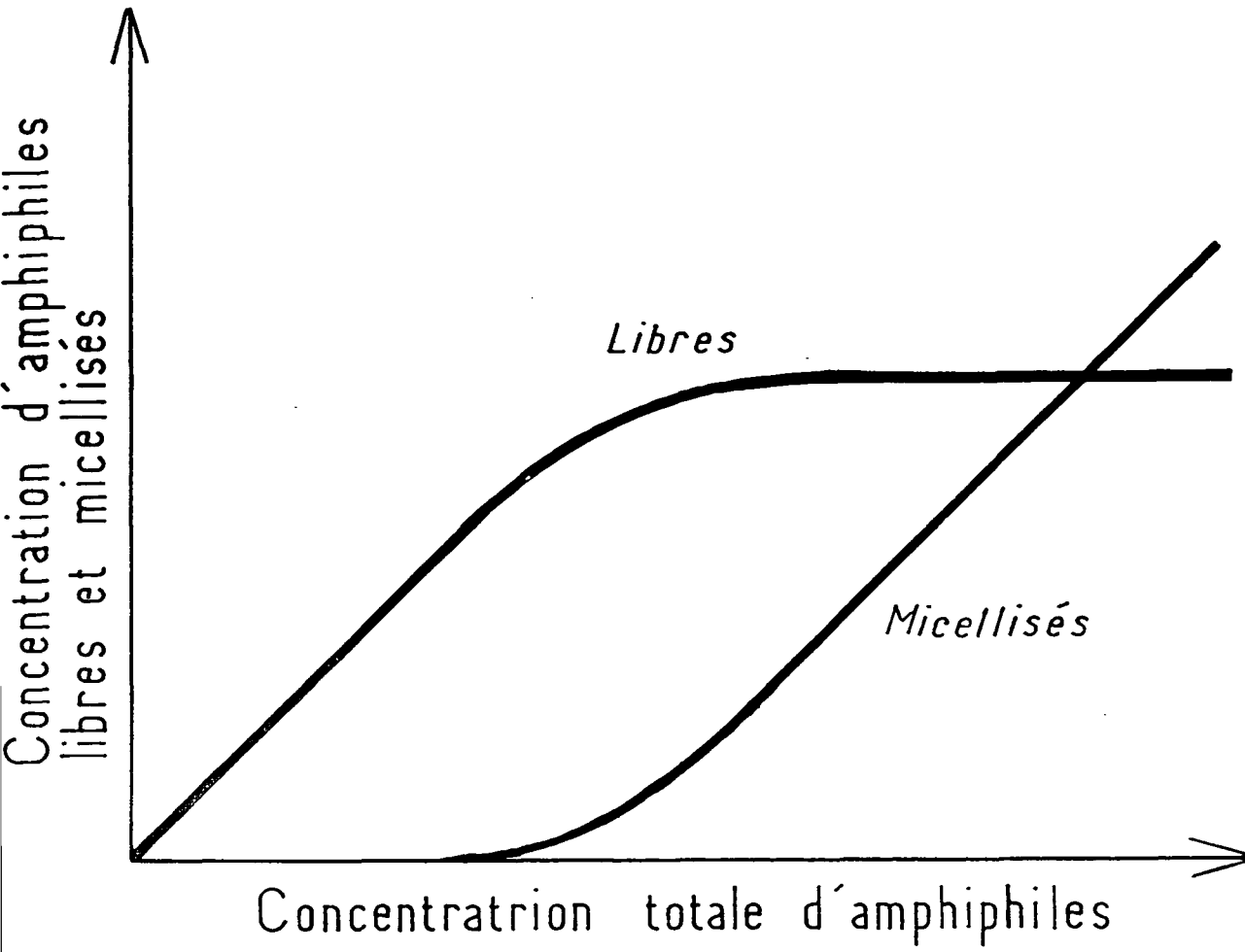
Sur la première de ces équations, on constate qu'une condition nécessaire pour la formation d'agrégats de grande taille est que μ_s^o soit une fonction décroissante de s , ou du moins présente un minimum. Pour de faibles concentrations en monomères X_1 , telles que :

$$X_1 e^{\frac{\mu_1^o - \mu_s^o}{kT}} \ll 1$$

on obtient $X_1 > X_2 > X_3 \dots$. Ainsi aux faibles concentrations la plupart des molécules sont en solution sous forme de monomères isolés. Néanmoins puisque X_s ne peut dépasser 1, lorsque,

$$X_1 e^{\frac{\mu_1^o - \mu_s^o}{kT}}$$

Fig. B 4



s'approche de 1, cette quantité devient constante. En particulier si l'association est coopérative (i.e. si μ_s^0 présente un minimum bien marqué ou une discontinuité pour une certaine valeur s_0 de s), on pourra alors définir la concentration micellaire critique (c.m.c) par :

$$\text{c.m.c} = e^{-\frac{|\mu_1^0 - \mu_{s_0}^0|}{kT}}$$

Dans un tel cas les fractions molaires de monomères libres ou micellisés varieront avec la concentration totale d'amphiphiles comme le montrent les courbes de la figure B.4.

A ce stade pour pouvoir discuter des différentes formes possibles des micelles, il est nécessaire de préciser la forme des μ_s^0 pour les différentes géométries envisagées. C'est ce que nous ferons dans le paragraphe suivant en nous limitant à 2 cas simples : les micelles sphériques et les micelles cylindriques.

11-2) Modèle simplifié pour les μ_s^0

Afin de calculer les μ_s^0 il est nécessaire de connaître les interactions entre molécules amphiphiles dans les agrégats et celles entre molécules amphiphiles et solvant (ici l'eau).

On suppose généralement que dans un agrégat on peut distinguer deux contributions à μ_s^0 :

- une contribution de surface due à l'interaction hydrophobe, la répulsion coulombienne (tensioactifs ioniques) ou dipôle-dipôle (non ioniques) entre têtes polaires, l'hydratation des têtes polaires, l'interaction entre têtes polaires et contre-ions.
- une contribution du coeur aliphatique due aux interactions de Van der Waals entre chaînes et à l'entropie de configuration des chaînes confinées dans le coeur des agrégats.

Dans le modèle simplifié dû à Tanford [4] présenté ici, on suppose que le coeur hydrophobe est liquide et n'intervient que par des contraintes géométriques : volume (v) et longueur (l_C) d'une chaîne aliphatique. En ce qui concerne l'énergie de surface, on l'exprime sous la forme de deux termes de tendances opposées : un premier terme prend en compte le contact eau-coeur hydrophobe et tend donc à diminuer l'aire de contact (a), un second terme prenant en compte les interactions entre têtes polaires qui tend à augmenter cette même aire. Dans le cadre de ce modèle, on écrit donc :

$$\mu_s^o = \gamma a + \frac{C}{a} \quad (4)$$

où γ est typiquement de l'ordre de grandeur d'une tension interfaciale eau-huile ($\gamma \sim 50$ dyn/cm) ; on peut calculer explicitement C dans un modèle de capacité sphérique pour des tensioactifs ioniques. Il apparaît ainsi naturellement une aire par tête polaire optimale a_o donnée par :

$$a_o = \sqrt{\frac{C}{\gamma}} \quad (5)$$

dont l'ordre de grandeur est de quelques dizaines d'Å². On peut alors réécrire (4) sous la forme :

$$\mu_s^o = 2\gamma a_o + \frac{\gamma}{a} (a - a_o)^2 \quad (6)$$

Ainsi la géométrie micellaire optimale est celle pour laquelle on satisfait à la fois $a \approx a_o$ et $l < l_C$.

On peut alors utiliser le nombre sans dimension $v/a_o l_C$ pour déterminer si l'on obtient :

- des agrégats sphériques ($\frac{v}{a_o l_C} < \frac{1}{3}$)

- des agrégats non sphériques de type cylindrique ($\frac{1}{3} < \frac{v}{a l} < \frac{1}{2}$)

- des agrégats de type lamellaire ($\frac{1}{2} < \frac{v}{a_o l_C} < 1$)

Chacune de ces structures correspond à un agrégat de taille minimale où toutes les molécules amphiphiles ont une énergie libre minimale, i. e. $a \approx a_0$.

Nous examinerons dans ce qui suit le cas des micelles sphériques et cylindriques qui nous concernent plus particulièrement.

II-3) Micelles sphériques

Dans ce cas on a :

$$\frac{v}{a_0 t_c} < \frac{1}{3}$$

Soit alors s_0 le nombre d'agrégation correspondant au minimum de l'énergie libre et R_0 le rayon micellaire associé

$$s_0 = \frac{4\pi R_0^2}{a_0}$$

En utilisant le modèle d'équilibre multiple on a :

$$X_S = s \left[\frac{X_{S_0}}{s_0} e^{s_0 \frac{\mu_{S_0}^0 - \mu_S^0}{kT}} \right]^{s/s_0}$$

ce qui permet d'exprimer la loi de distribution des tailles des micelles : en utilisant (6), (avec $s \sim s_0$ et $s = 4\pi R^2/a$)

$$X_s = s \left[\frac{X_{s_0}}{s_0} e^{-\frac{\gamma a_0}{9kTs_0} (s - s_0)^2} \right]^{s/s_0}$$

On obtient ainsi une loi de répartition approximativement gaussienne au

voisinage de s_0 dont la largeur est :

$$\Delta s = \sqrt{\frac{9kT}{2\gamma a_0}} \sqrt{s_0}$$

Si on prend $\gamma \sim 50$ dyn/cm et $a_0 \sim 60A^2$, on obtient :

$$\Delta s \sim \sqrt{s_0}$$

ce qui donne pour $s_0 \sim 60$, $\Delta s \sim 8$. On constate donc que dans ce cas la loi de distribution des nombres d'agrégation est relativement étroite. Par ailleurs s est proportionnelle au cube du rayon micellaire, on obtient ainsi :

$$\frac{\Delta R}{R} \sim \frac{1}{3} \frac{\Delta s}{s} \sim 4\%$$

Dans le cas de micelles sphériques, on a donc une dispersion de taille très étroite.

II-4) Micelles cylindriques

Dans ce cas on a :

$$\frac{1}{3} < \frac{v}{a_0 l_c} < \frac{1}{2}$$

Dans une telle géométrie, il faut noter qu'il existe des effets d'extrémité importants: en effet, il est nécessaire de refermer les extrémités du cylindre en plaçant des molécules dans des calottes sphériques (ce qui représente un coût énergétique important). Par ailleurs on comprend intuitivement que pour une telle géométrie la longueur des cylindres soit a priori moins bien définie que le rayon des micelles sphériques, résultat que l'on peut obtenir à partir du modèle d'équilibre multiple décrit plus haut. Ce même modèle prévoit également la loi d'accroissement du nombre d'agrégation moyen $\langle s \rangle$ avec la concentration totale de molécules amphiphiles X :

$$\langle s \rangle \propto \sqrt{X}$$

loi valable bien évidemment au-delà de la c.m.c.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de ces micelles cylindriques :

- *étude de la transition micelles sphériques-micelles cylindriques* [8] [9]
- *étude de la flexibilité des micelles cylindriques géantes* [8].
- *mise en évidence, par diffusion quasi-élastique de la lumière, d'une analogie de comportement entre ces systèmes de micelles géantes et les solutions de polymères en régime semi-dilué* [10].

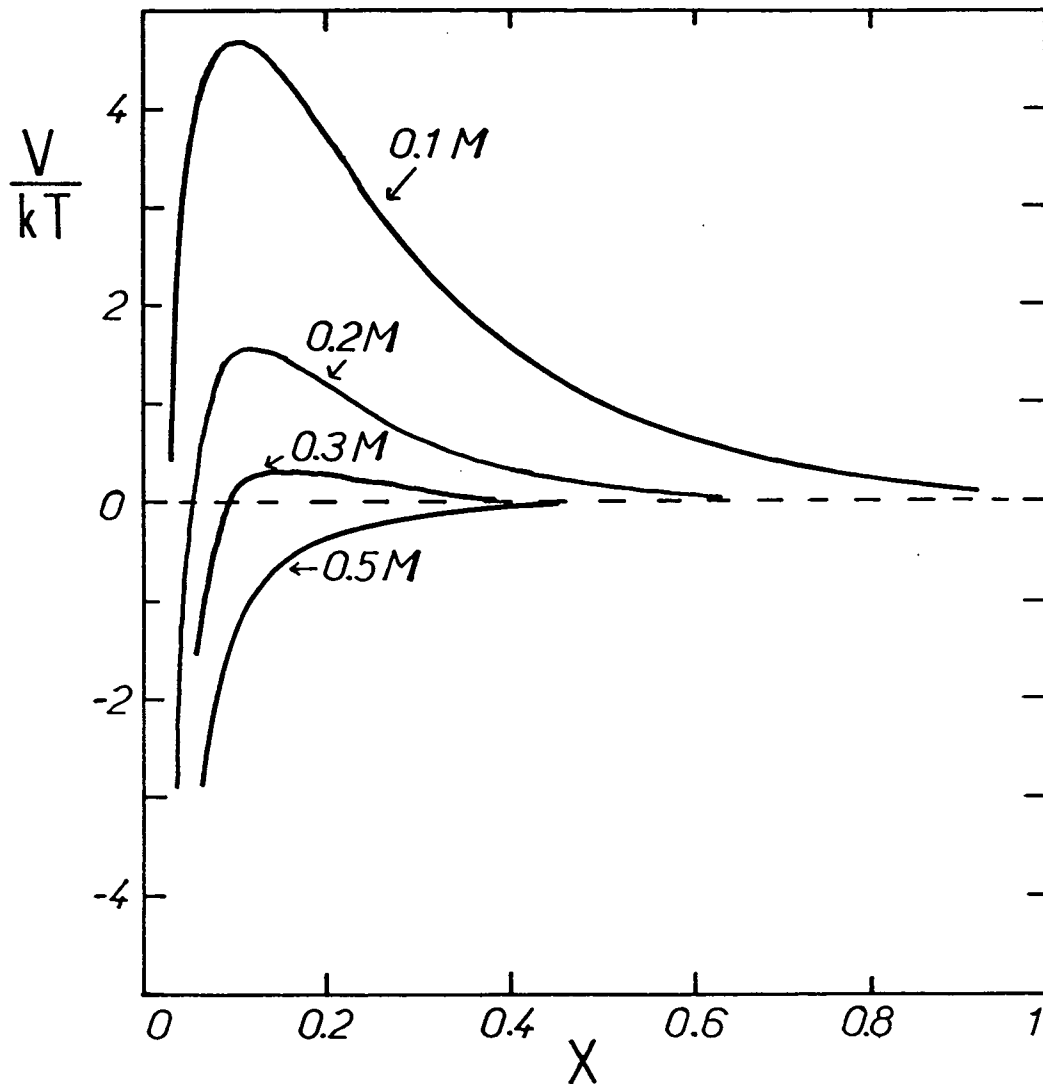
11-5) Quelques remarques

Le modèle exposé ci-dessus ne prend pas en compte un certain nombre de phénomènes couramment observés dans les systèmes micellaires. Même dans le cadre de l'approximation de solutions idéales, il est bien connu que l'effet du sel ne se réduit pas à l'effet d'écrantage des interactions électrostatiques entre têtes polaires. En effet pour une même molécule amphiphile l'addition de certains sels peut induire l'allongement des micelles [11]. Il est donc nécessaire d'envisager des processus d'adsorption spécifique des contre-ions sur la surface micellaire. La quantité de contre-ions adsorbés est alors déterminée par un équilibre de type chimique dont la constante dépend de la nature du contre-ion [8].

Par ailleurs l'approximation de solution idéale ne peut rendre compte des évolutions structurales observées en concentrant la solution en molécules amphiphiles, et en particulier de l'apparition de phases du type cristal liquide [12]. Par exemple, en présence de forces électrostatiques répulsives à longue portée, des micelles sphériques ne peuvent s'éloigner indéfiniment les unes des autres. Par contre, les molécules amphiphiles peuvent se réorganiser pour former un réseau de cylindres dont les surfaces seront plus éloignées, ou même former un empilement de bicouches ce qui est encore plus favorable.

Nous discutons brièvement le problème des interactions dans les solutions micellaires sphériques dans le chapitre ci-dessous.

Fig. B 5



Potentiel d'interaction intermicellaire pour diverses quantités de sel ajoutées. (ref. 13)

$$X = \frac{r - 2a}{2a}$$

r = distance des centres des micelles
 a = diamètre des micelles

III - INTERACTIONS MICELLAIRES

On s'intéressera ici au cas d'une solution micellaire, à amphiphiles ioniques, dont les agrégats ont une forme sphérique (rayon R, nombre d'agrégation s), en présence de sel rajouté. On supposera ici que les micelles se comportent comme des particules sphériques rigides permanentes portant une charge Q donnée par :

$$Q = \alpha s$$

où α est le degré d'ionisation de la surface micellaire. On suppose par ailleurs que cette charge Q est uniformément répartie à la surface de la micelle. L'approche la plus simple consiste à traiter le solvant et les ions qu'ils contiennent comme un continuum, caractérisé par l'inverse de la longueur d'écran de Debye Hückel donnée par :

$$\kappa = \left(\frac{8\pi I e^2}{\epsilon kT} \right)^{1/2}$$

où I est la force ionique de la solution (ions/cm³) reflétant la présence du sel rajouté et la contribution en contre-ions des molécules amphiphiles, e la charge de l'électron et ϵ la constante diélectrique du solvant.

Les interactions micellaires sont alors décrites [13] par un potentiel d'interaction de paires identique à celui utilisé dans le cadre de la théorie DLVO expliquant la stabilité des solutions colloïdales [14]. Ce potentiel d'interaction est la somme d'une partie répulsive (V_R) due aux forces électrostatiques écrantées et d'une partie attractive (V_A) dues aux forces de Van der Waals. Les expressions explicites des potentiels utilisés dans le cadre de cette théorie sont données dans l'article consacré aux mesures d'auto diffusion dans les systèmes micellaires. L'allure typique des potentiels d'interaction obtenues est donnée sur la figure B5.

Il faut noter que le potentiel utilisé dans une telle approche présente

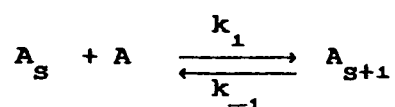
un puits infiniment profond au contact de deux micelles. Si on essaye d'utiliser un tel potentiel pour interpréter les données de diffusion de la lumière, il sera nécessaire d'introduire une distance minimale d'approche non nulle entre deux micelles, afin d'éviter des divergences dans les diverses intégrales utilisées. S'il semble clair que cette distance d'approche a une origine physique (couche d'hydratation, couche de Stern), il est clair qu'à de telles distances, qui sont de l'ordre de quelques Angströms, il est illusoire d'utiliser les potentiels dont il a été question plus haut. En effet, il a été démontré qu'à de telles distances interviennent des forces répulsives d'un type nouveau, dites forces d'hydratation, d'une portée d'environ 20 à 30 Angströms. Ces forces ont été mises en évidence expérimentalement, mais on ne dispose pas à l'heure actuelle d'une théorie satisfaisante permettant de les intégrer dans une théorie de type DLVO.

IV - DYNAMIQUE DES SYSTEMES MICELLAIRES

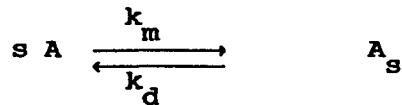
Dans la mesure où les micelles sont des colloïdes d'association, il n'est évidemment pas toujours possible de les considérer comme des objets permanents au même titre que les billes de silice ou de latex. Ceci est particulièrement important dans le cas d'expériences telles que la diffusion de lumière dans lesquelles on a accès à la dynamique de ces systèmes. De nombreuses techniques expérimentales (absorption ultrasonore, saut de température, saut de pression) ont permis de caractériser les processus dynamiques dans les systèmes micellaires. L'image résultant de ces études est brièvement résumée ci-dessous.

La formation de micelles est analysée en termes de réactions chimiques et on distingue deux processus essentiels, de constantes de temps différentes [15] [16].

Le premier processus est rapide et peut être décrit par la réaction:



où A désigne une molécule amphiphile et A_s un agrégat de s molécules. Le temps caractéristique (τ_1) associé à cet équilibre est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-6} sec. La valeur exacte de ce temps dépend bien évidemment de la molécule considérée et de la concentration de l'amphiphile : Ce temps caractéristique est par exemple d'autant plus court que la chaîne aliphatique de la molécule d'amphiphile est courte. Le deuxième processus est lent et est décrit par l'équilibre de micellisation dissolution :



Ce processus assure l'équilibre entre la concentration totale en monomères et la concentration globale en nombre de micelles. Le temps caractéristique (τ_2) associé à cet équilibre est dans la zone $10^{-3} - 1$ sec. Là encore la valeur exacte de ce temps est fonction de la nature de la molécule amphiphile considérée et de sa concentration.

CHAPITRE C

LES AMPHIPHILES AUX INTERFACES

I - INTRODUCTION

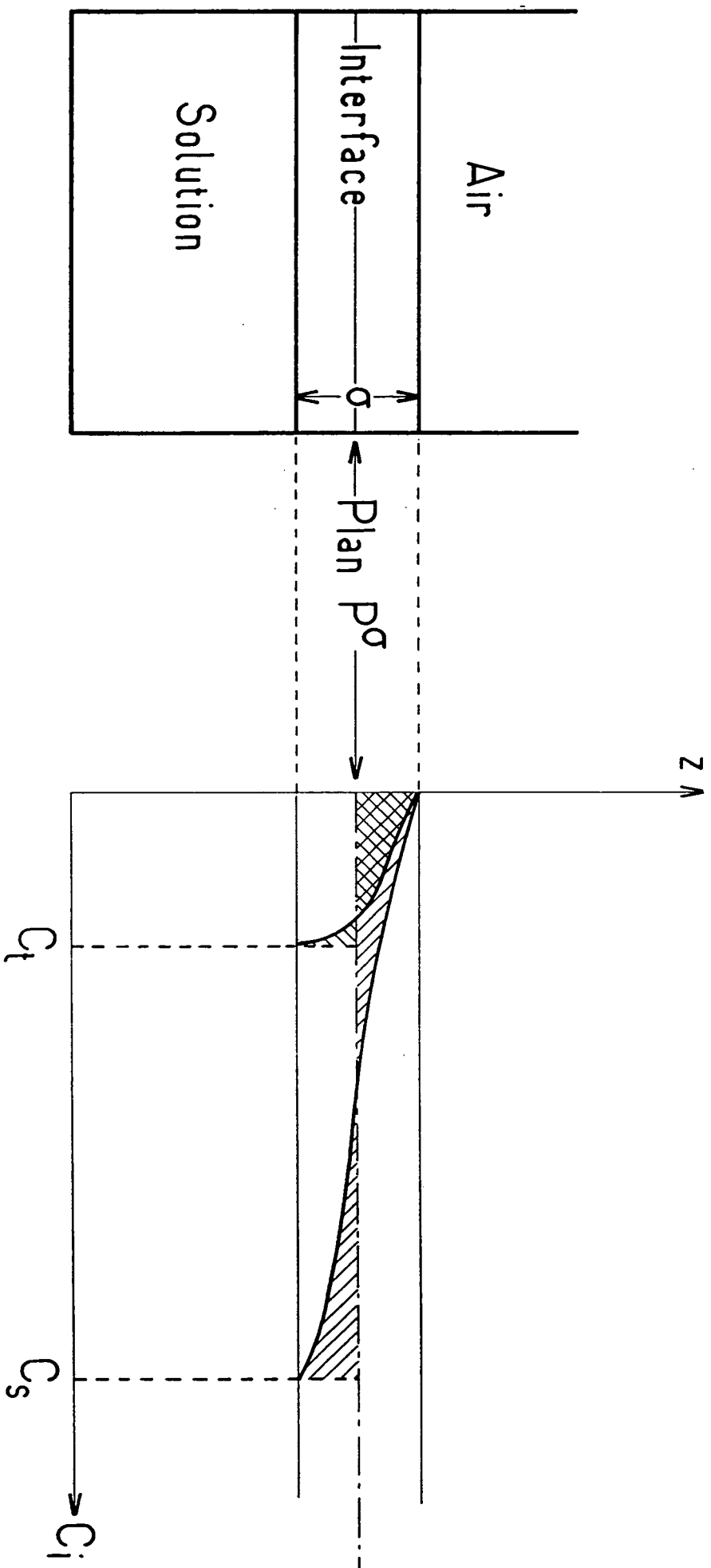
Nous avons vu dans le chapitre précédent quelques aspects du comportement des amphiphiles en solution aqueuse; cela ne constitue que l'une des facettes des propriétés de telles molécules. Une autre facette est constituée par leur comportement d'agent de surface. En effet, comme nous l'avons dit dans le chapitre de présentation de ces molécules, les amphiphiles s'adsorbent aux interfaces (eau/air ou eau/huile) et modifient donc les propriétés superficielles ou interfaciales des liquides où ils sont solubilisés. C'est à cet aspect que nous nous intéresserons dans ce chapitre. Notons que c'est l'un des aspects essentiels à la compréhension de la formation des microémulsions que nous décrirons dans le chapitre suivant.

II - TENSION SUPERFICIELLE OU INTERFACIALE DES SOLUTIONS D'AMPHIPHILES

II-a) Définition

L'augmentation isotherme de dA de l'aire d'une surface libre d'un liquide ou de l'interface entre deux liquides, nécessite un travail δW , proportionnel à dA . Le coefficient de proportionnalité γ est par définition la tension superficielle ou interfaciale du système. Dans notre travail, nous n'étudions que des interfaces fluide/fluide. Il existe bien sûr des tensions interfaciales gaz/solide ou liquide/solide. Une tension de surface a la dimension d'une énergie par unité de surface. L'unité internationale en est le N/m, cependant, nous emploierons le plus souvent le système d'unités

Fig.C1



CGS, dans lequel les tensions de surface s'expriment en dyn/cm (1 dyn/cm équivaut à 1mN/m).

Considérons un système constitué de deux phases 1 et 2 en équilibre, séparées par un interface plan, d'aire A. Nous retrouverons plus loin l'idée que l'on peut d'ores et déjà souligner ici, que le passage de la phase 1 à la phase 2 ne se fait pas de façon brusque, mais sur une certaine épaisseur σ (Fig C-1). On peut donc définir un certain volume V^σ de l'interface, égal à σA . Notons G_i , P_i , V_i , T_i , S_i respectivement, les enthalpie libre, pression, volume, température, et entropie de la phase i , i pouvant prendre les valeurs 1 et 2 ou pouvant devenir l'indice σ caractérisant la zone intermédiaire.

$$G = G_1 + G_2 + G^\sigma$$

$$V = V_1 + V_2 + V^\sigma \quad S = S_1 + S_2 + S^\sigma$$

Le système étant à l'équilibre, les grandeurs intensives pression et température s'homogénéisent dans le système :

$$P_1 = P_2 = P^\sigma = P \text{ et } T_1 = T_2 = T^\sigma = T.$$

On a ainsi, par différentiation :

$$dG = VdP - SdT + \gamma dA.$$

$$= V_1 dP - S_1 dT + V_2 dP - S_2 dT + V^\sigma dP - S^\sigma dT + \gamma dA$$

d'où :

$$dG^\sigma = V^\sigma dP - S^\sigma dT + \gamma dA$$

On déduit de ce qui précède que :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^\sigma}{\partial A} \right)_{P, T}$$

De même, en notant F l'énergie libre du système, on aurait pu démontrer que :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F^\sigma}{\partial A} \right)_{V, T}$$

Dans cette première introduction, nous avons supposé que le nombre de molécules des divers constituants dans chaque phase ne change pas. Nous lèverons cette hypothèse par la suite. En effet, après avoir obtenu l'ordre de grandeur des tensions interfaciales eau/huile grâce à un modèle approché, nous étudierons l'influence de l'adsorption de molécules tensio-actives sur la tension de surface.

II-b) Modèle simplifié pour le calcul de la tension interfaciale entre deux liquides simples

Considérons deux liquides A et B :

- Représentons le volume disponible aux liquides A et B par un réseau de maille a , dont chaque molécule occupe un noeud. On néglige ici les fluctuations thermiques des molécules, a est donc une taille moléculaire, que l'on prend ici identique pour les molécules A et B. On note z le nombre de plus proches sites voisins d'un site donné dans ce réseau.
- On note E_{aa} , E_{bb} , E_{ab} , les énergies potentielles d'interaction d'une paire de molécules voisines de type respectivement AA, BB, AB. Dans un tel modèle, l'enthalpie de mélange de N_A molécules A et N_B molécules B, a la forme [17]

$$G_m = NkT [\phi_A \text{ Log } \phi_A + \phi_B \text{ Log } \phi_B + \chi \phi_A \phi_B]$$
 où $N = N_A + N_B$ est le nombre total de sites du réseau.

$$\phi_A \text{ (resp } \phi_B \text{)} = \frac{N_A}{N} \text{ (resp } \frac{N_B}{N} \text{)}$$

$$\chi = \frac{z}{kT} [E_{ab} - \frac{1}{2} (E_{aa} + E_{bb})]$$

La thermodynamique montre que χ caractérise complètement la miscibilité des deux liquides.

Si χ est < 2 , le mélange est stable. Les liquides A et B sont entièrement miscibles. Nous avons modélisé une solution strictement régulière.

Si χ est > 2 , le mélange n'est pas stable : il y a démixtion en deux solutions de concentration ϕ'_A et ϕ''_A en A, telles que $\phi'_A + \phi''_A = 1$. Plus χ est grand, plus ϕ'_A et ϕ''_A diffèrent de 1 et moins les liquides sont miscibles.

$Nk [\phi_A \text{ Log } \phi_A + \phi_B \text{ Log } \phi_B]$ représente l'entropie de mélange, alors que $NkT \chi \phi_A \phi_B$ correspond à l'énergie interne de mélange positive. (La phase étant condensée, on confond l'enthalpie et énergie libre de mélange). Dans le cas où les liquides ne sont pas du tout miscibles ($\chi \gg 2$), il y a création d'un interface entre les liquides A et B purs. Augmenter l'aire A de l'interface de $\delta A = a^2$, nécessite d'amener une molécule A et une molécule B du volume où elles n'étaient entourées que de molécules identiques, à la surface où elles sont en contact l'une avec l'autre. Cela nécessite un travail δW où :

$$\delta W = E_{AB} + (z-1) \frac{E_{AA}}{2} + (z-1) \frac{E_{BB}}{2} - z \frac{E_{AA}}{2} - z \frac{E_{BB}}{2} =$$

$$E_{AB} - \frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) = \frac{kT\chi}{z}$$

D'autre part $\delta W = \gamma a^2$ d'où $\gamma = kT\chi/za^2 > 0$

Ce modèle conduit à un ordre de grandeur tout à fait représentatif de la réalité; en effet :

en prenant $T \sim 300\text{K}$, $kT/a^2 \sim 50 \cdot 10^{-3} \cdot \text{Nm}^{-1} = 50 \text{ dyn/cm}$
 $a \sim 3\text{\AA}$

alors qu'on mesure à 20°C

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{eau/n-octane}} &= 50,8 \text{ dyn/cm} \\ \gamma_{\text{eau/n-hexane}} &= 51,1 \text{ dyn/cm} \\ \gamma_{\text{eau/benzene}} &= 35 \text{ dyn/cm} \end{aligned}$$

Dans le cas où il y a miscibilité partielle, δW est inférieure à kT/z car l'environnement initial des molécules A et B que l'on rapproche pour augmenter l'aire de l'interface de a^2 est moins différent que dans le cas précédent. Plus les liquides en contact sont miscibles et plus la tension interfaciale est faible. Par exemple $\gamma_{\text{eau/butanol}} = 1,8 \text{ dyn/cm}$. On prévoit donc ici un premier cas où la tension interfaciale devient extrêmement basse: quand le système s'approche d'un point critique, γ chute suivant la loi $\gamma = \gamma_0(1 - T/T_C)^\mu$ où T_C est la température critique et μ , l'exposant critique de la tension interfaciale : $\mu = 1,26$ est la valeur prévue par les théories de renormalisation [18].

II-C) Thermodynamique de l'adsorption

L'adsorption de molécules tensioactives à la surface libre d'un liquide où à l'interface entre deux liquides fait chuter de façon radicale la tension superficielle ou interfaciale. A titre d'ordre de grandeur, la tension interfaciale $\gamma_{\text{eau/huile}}$ tombe d'environ de 50 dyn/cm à 1 dyn/cm en présence d'un film de tensioactif. Il s'agit ici de relier les valeurs de γ à l'adsorption. Dans ce qui suit, nous allons définir les notions de pression de surface, et d'excès de surface pour une surface libre. Elles se généralisent au cas d'une interface. On se limitera au cas d'un tensioactif soluble et on notera γ_0 la tension superficielle en l'absence de tensioactif, et γ la tension superficielle en présence du film de molécules de tensioactif adsorbées.

Considérons une solution d'un tensioactif T dans un solvant S. La surface libre de cette solution n'est pas infiniment fine. Elle a en fait une certaine épaisseur σ . De même les profils de concentration des constituants (ici S et T) sont continus. (Fig C-1)

On note C_i la concentration molaire du constituant i ($i=T$ ou S). On choisit de façon arbitraire un plan P^σ de séparation entre l'air et la solution; ce plan permet de définir des nombres de moles d'excès n_i^σ de chaque constituant : n_i^σ est la différence entre le nombre réel de moles du constituant i dans la zone interfaciale d'épaisseur σ (donné par le profil de

concentration en trait plein sur la fig (C-1), et le nombre de moles de I qu'il y aurait dans la zone interfaciale si le profil de concentration était discontinu et défini par le plan P^σ (Indiqué en pointillés sur la fig. (C-1)). Si on note A l'aire totale de la surface, on définit aussi l'excès de surface $\Gamma_i^\sigma = n_i^\sigma/A$. Les nombres de moles d'excès n_i^σ , et Γ_i^σ dépendent du choix de P^σ . [19]

Dans le cas simple où le soluté (ici le tensioactif T) est en concentration très inférieure à celle du solvant (S), on choisit par convention le plan P^σ tel que $n_S^\sigma = 0$, ce qui correspond à des aires hachurées égales pour le solvant (Fig C1). Nous nous placerons dans ce cas ($C_T \ll C_S$). On peut, une fois les définitions posées, continuer le traitement thermodynamique de l'adsorption. Soient U : l'énergie interne, S : l'entropie, V : le volume, P : la pression, T : la température, μ_i : le potentiel chimique du constituant i. L'énergie interne de surface s'écrit :

$$\mu^\sigma = TS^\sigma - PV^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma$$

où l'indice σ indique que la grandeur considérée est prise pour la surface.

L'équation de Gibbs s'écrit alors :

$$S^\sigma dT - V^\sigma dP + A d\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0$$

De l'équation de Gibbs, on déduit :

$$\Gamma_i^\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, P, \mu_{j \neq i}}$$

Dans le cas $C_T \ll C_S$ on a, grâce au choix privilégié de P^σ .

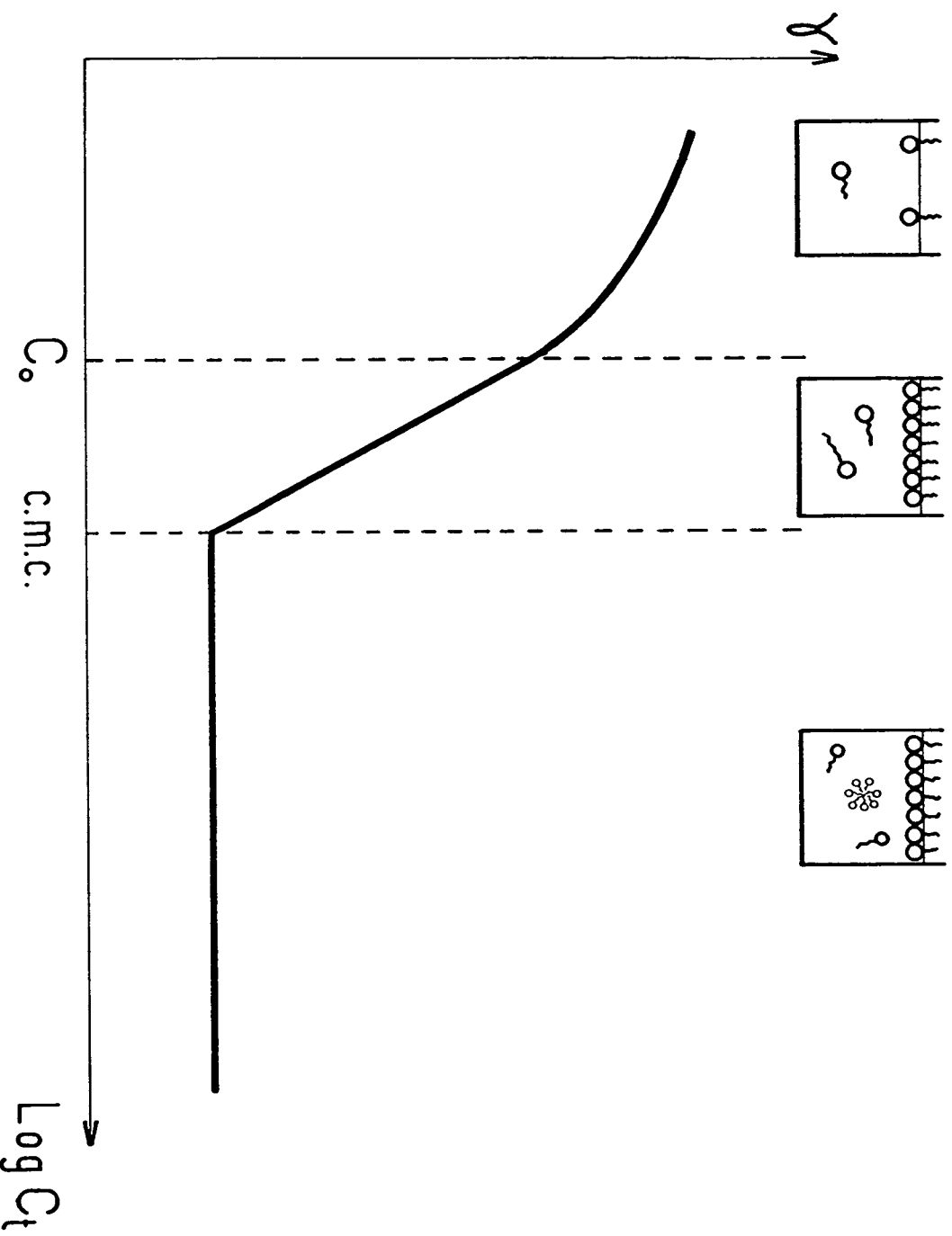
$$\Gamma_S^\sigma = 0 \quad \text{et} \quad \Gamma_T^\sigma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_T} \right)_{T, P,}$$

$\mu_T = \mu_T^\circ + RT \text{ Log } \alpha_T C_T$ où α_T est le coefficient d'activité du tensioactif, qui vérifie

$$\text{Lim } \alpha_T = 1$$

$$C_T \rightarrow 0$$

Fig. C 2



Variation de la tension superficielle d'une solution aqueuse d'amphiphiles

L'équation de Gibbs fournit donc la relation entre l'adsorption du tensioactif et la tension de surface :

$$\Gamma_T^\sigma = - \frac{C_T}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial C_T} \right)_{T,P} = - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_T} \right)_{T,P}$$

si $\alpha_T \sim 1$.

Quand il y a adsorption, γ est une fonction décroissante de C_T . De même qu'on définit la pression osmotique d'une solution comme la différence entre la pression dans la solution et la pression dans le solvant pur à température donnée, on définit la pression de surface par la différence entre la tension superficielle du solvant pur, et la tension superficielle de la solution, donc en présence du film de tensioactif, c'est-à-dire $\Pi = \gamma_0 - \gamma$. L'inversion de signe vient de ce que les termes PV et γA ne sont pas affectés du même signe dans l'énergie interne : la pression tend à augmenter le volume, tandis que la tension superficielle tend à faire diminuer l'aire de la surface.

L'équation de Gibbs peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \ln C_T} \right)_{T,P} = \frac{RT n_T^\sigma}{A} = \frac{kT}{\Sigma}$$

où Σ est l'aire par molécule tensioactive.

L'équation de Gibbs reste valable dans le cas d'un interface entre deux liquides.

II-d) Cas des solutions d'amphiphiles

Tout en supposant C_T suffisamment faible pour garder $\alpha_T \sim 1$, on observe en général trois zones différentes dans le domaine de variation de C_T . Ces trois zones correspondent à des lois de variations différentes de γ en fonction de C_T (fig C-2).

Lorsque $C < C_0$, les molécules tensioactives du film n'interagissent pas. La pression de surface Π suit la loi des gaz parfaits. $\Pi\Sigma = kT$, qui s'écrit aussi $\gamma_0 - \gamma = RT \Gamma_T^\sigma = - (\partial\gamma/\partial\ln C_T)_{T,P}$ et qui correspond à une variation linéaire de γ avec C_T . Lorsque $C_0 < C < \text{c.m.c}$, γ varie linéairement en fonction de $\text{Log } C_T$, donc Γ_T^σ est constant et le film est saturé en molécules tensioactives. Quand C augmente de C_0 à la c.m.c. la concentration des molécules tensioactives isolées dans le volume augmente.

Enfin, lorsque C_T augmente à partir de la c.m.c, l'équation de Gibbs écrite ci-dessus reste valable à condition que C_T ne représente plus la concentration totale des molécules tensioactives dans le volume, mais, uniquement la concentration de celles qui restent sous forme de monomères non agrégés dans la solution. Cette dernière concentration reste quasiment constante et égale à la c.m.c, tandis que les molécules tensioactives ajoutées forment des micelles. Quand $C_T > \text{c.m.c}$, le film reste saturé, et γ reste constante. On peut noter qu'on a trouvé une seconde cause d'abaissement de la tension de surface : la présence d'un film de tensioactif adsorbé sur la surface. Rappelons que la première cause rencontrée, était l'approche d'un point critique.

CHAPITRE D

MICROEMULSIONS

I-INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre précédent le comportement des amphiphiles aux interfaces eau-air ou eau-huile. Il est toujours tentant, lorsqu'on a entre les mains un tube à essai contenant de l'eau, de l'huile et des amphiphiles, d'agiter ce tube et d'observer ce qui va se passer.

Dans les systèmes très concentrés en amphiphiles, on obtient ainsi très souvent une grande variété de phases de type cristal liquide (qui peuvent selon la composition du mélange coexister entre elles).

Dans les systèmes où l'eau et l'huile sont les composants majoritaires, on peut observer une variété de comportements, déterminés essentiellement par les propriétés du film d'amphiphiles aux interfaces eau-huile.

Si la tension interfaciale eau-huile est faible mais finie (de l'ordre de 1 dyn/cm), on peut obtenir une émulsion qui est une dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau ; la taille caractéristique de ces gouttelettes dépend de l'énergie déployée dans l'agitation mais un bon ordre de grandeur est le micron. Si on attend suffisamment longtemps l'eau et l'huile se sépareront et on reviendra à la situation initiale. Une émulsion n'est donc pas un système thermodynamiquement stable et cela se comprend aisément. En effet même si les amphiphiles présents dans la solution abaissent la tension interfaciale eau-huile de 50 dyne/cm à 1 dyne/cm , l'émulsification crée une énorme surface de contact entre l'eau et l'huile (par exemple pour un mélange de 10% en volume d'un liquide 1 dans un liquide 2 et des gouttelettes de 1 micron, on obtient ainsi

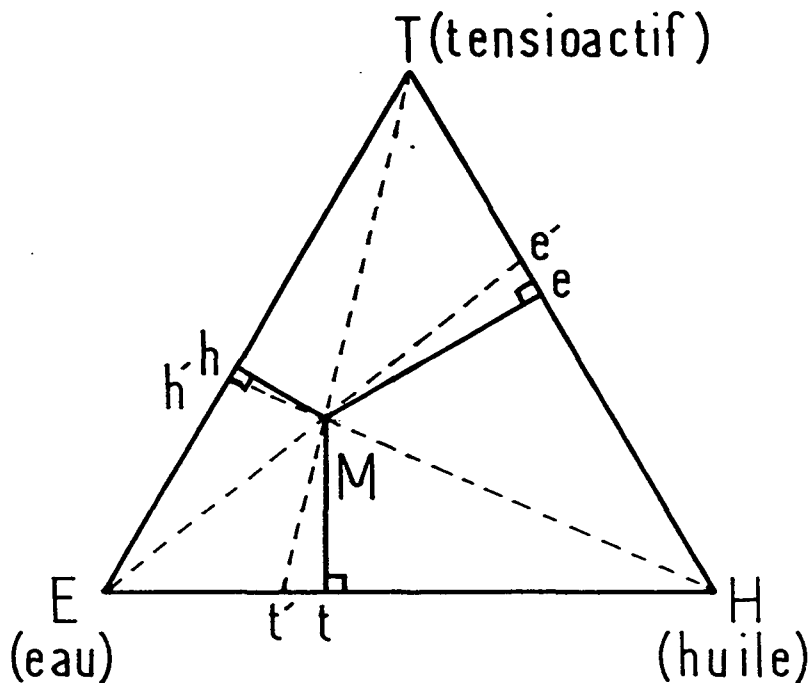
une surface de $0,3\text{m}^2$ par cm^3 de solution); ainsi la diminution d'énergie libre due à l'entropie de dispersion ne suffit pas à compenser l'augmentation due à la création d'une grande surface de contact.

Dans quelques cas cependant, il est possible d'obtenir une microémulsion eau dans huile ou huile dans eau. Il s'agit d'une dispersion liquide peu visqueuse, isotrope constituée par des gouttelettes d'eau (ou d'huile) dans l'huile (ou l'eau) dont la taille caractéristique est de 100\AA . Si on reprend l'exemple donné plus haut, on obtient dans ce cas une aire de contact de 30 m^2 pour un volume de 1cm^3 de solution. On voit donc qu'il faut se placer dans des conditions où la tension interfaciale eau-huile doit être inférieure à 10^{-2} dyn/cm ; dans le cas d'une microémulsion, l'entropie de dispersion est un facteur important dans la mesure où on obtient alors un état très finement divisé. Notons qu'il est également possible d'obtenir dans ces conditions des phases de type cristal liquide. On voit donc ici qu'une condition nécessaire pour obtenir une microémulsion est d'utiliser un tensio-actif donnant de basses tensions interfaciales eau-huile. Ce n'est néanmoins pas la seule condition puisqu'il est alors également possible d'obtenir des phases anisotropes. En fait si on suppose que le comportement de tels systèmes est essentiellement lié aux propriétés du film interfacial eau-huile, il faut introduire un nouveau paramètre décrivant l'état de ce film. Le paramètre ainsi introduit est lié au fait qu'un amphiphile situé à une interface eau-huile peut présenter des affinités différentes pour l'eau et l'huile; il apparaît ainsi une courbure spontanée. Pour décrire les écarts par rapport à cette courbure, il faut introduire une élasticité de courbure. On comprend alors, au moins qualitativement, les conditions nécessaires à l'obtention d'une microémulsion. Comme nous l'avons dit plus haut, il faut utiliser un tensioactif donnant une basse tension interfaciale eau-huile, et de plus ce tensio-actif doit former des films très flexibles à cet interface. Si le film est trop rigide on obtiendra des phases de type cristal liquide.

Notons enfin que cette vue des microémulsions est largement idéalisée. En effet, il est assez rare d'obtenir le type de comportement décrit ci-dessus avec un vrai mélange ternaire; dans les faits il n'y a guère que les tensioactifs non ioniques et quelques ioniques (tels que l'AOT) qui permettent d'obtenir des microémulsions de cette façon. Avec pratiquement

Fig. D1

Principe des diagrammes de phase ternaires



Les concentrations en E, T et H sont respectivement proportionnelles à M_e , M_t et M_h .

Les rapports T/H , E/H et E/T sont constants le long Ee' , Tt' et Hh' .

Pour des systèmes quaternaires on trace un diagramme pseudoternaire en imposant une relation entre les concentrations des 4 constituants.

tous les autres tensio-actifs, il est nécessaire d'utiliser ce que l'on appelle un co-tensioactif. Ce co-tensioactif doit s'adsorber aux interfaces eau-huile et être légèrement soluble à la fois dans l'eau et dans l'huile ce qui permet d'abaisser la tension interfaciale eau-huile. La présence de ce co-tensioactif permet également de diminuer la rigidité du film interfacial et de modifier sa courbure spontanée. Très souvent ce sera un alcool (tel que le propanol, le butanol, le pentanol ou l'hexanol).

II- DIAGRAMMES DE PHASES

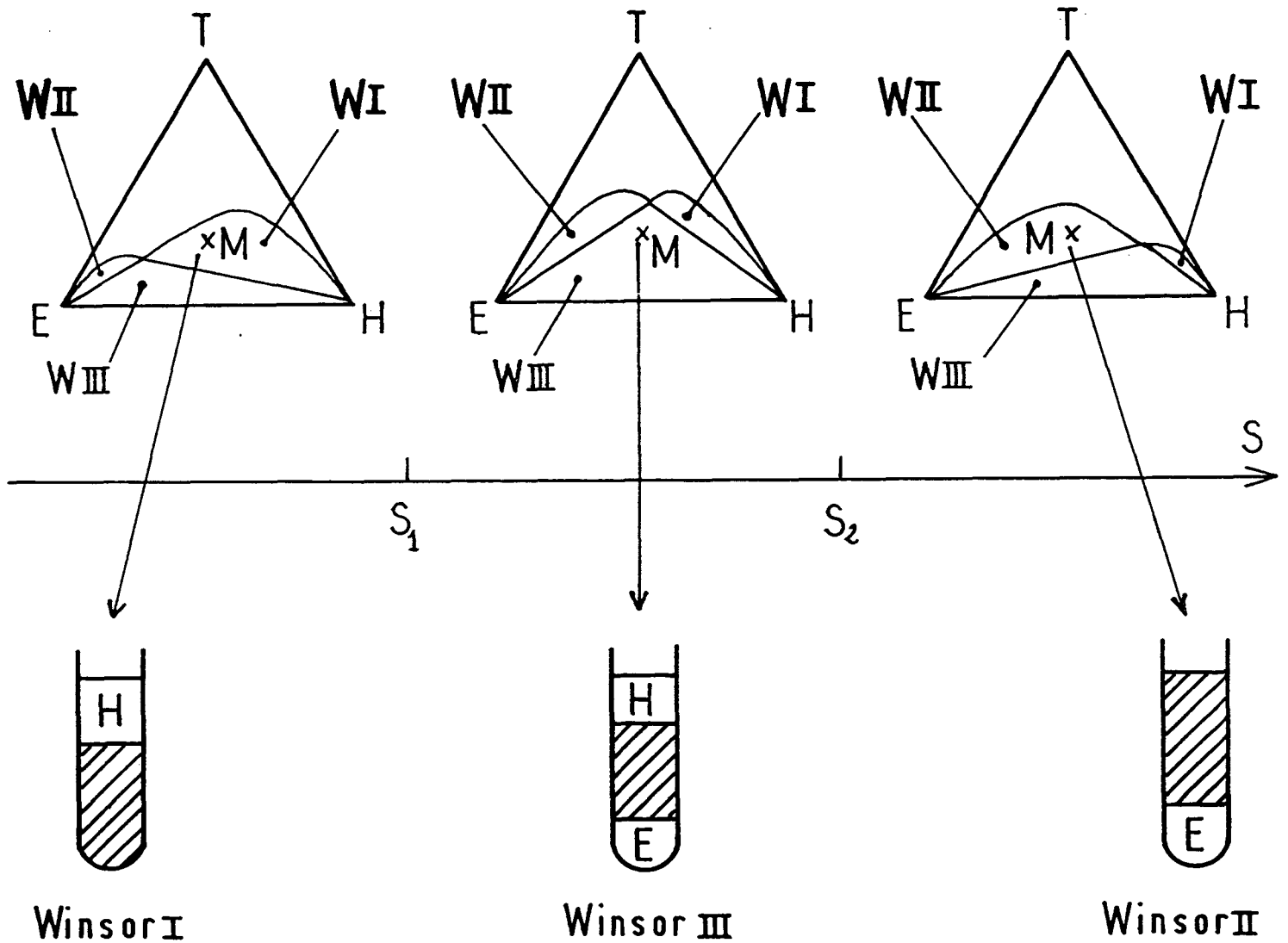
Des diagrammes de phases simplifiés des mélanges d'eau, d'huile, et de tensioactif ont été proposés par Winsor (Fig D1). D'après Winsor, pour des mélanges contenant de l'eau et de l'huile en quantités équivalentes et une faible quantité de tensioactif, trois types d'équilibre de phases sont possibles suivant les solubilités relatives du tensioactif dans l'eau et l'huile : ces trois types d'équilibre sont appelés Winsor I, II et III.

- L'équilibre Winsor I est un équilibre entre une phase microémulsion et de l'huile en excès.
- L'équilibre Winsor II est un équilibre entre une phase microémulsion et de l'eau en excès.
- L'équilibre Winsor III est un équilibre triphasique entre une phase microémulsion et de l'eau et de l'huile en excès.

Dans le cas de l'équilibre Winsor I, le tensioactif est plus hydrophile qu'hydrophobe, et donc plus soluble dans l'eau que dans l'huile. La situation est inversée dans le cas d'un équilibre de type Winsor II, alors que le tensioactif a des affinités comparables pour l'eau et l'huile dans le cas d'un équilibre Winsor III. Le système peut passer continûment de la situation Winsor I à la situation Winsor II, en passant par un équilibre Winsor III, à condition de changer continûment aussi, les affinités relatives du tensioactif pour l'eau et l'huile. Si le tensioactif est ionique, un moyen est de faire varier la force ionique du milieu aqueux, en utilisant de l'eau salée. En effet, plus l'eau est salée, plus le caractère hydrophile du tensioactif diminue : le sel par les ions qu'il apporte en solution écrante les interactions électrostatiques entre les têtes polaires et les molécules d'eau :

Fig.D 1 bis

Diagrammes modèles de Winsor



Salinité de l'eau = S

Point représentatif du mélange = M ($E/H=1$, $T \ll E$)

 = Phase Microémulsion

dans ce cas deux salinités S_1 et S_2 définissent trois domaines où l'équilibre est Winsor I pour $S < S_1$, Winsor II pour $S > S_2$, Winsor III pour $S_1 < S < S_2$. (Fig D1 et D1 bis). Si on emploie un tensioactif non ionique, la température peut être le paramètre sensible à la place de la salinité de l'eau. On peut remarquer que le passage continu d'un équilibre Winsor I à un équilibre Winsor III, puis Winsor II, s'accompagne de la transformation de la phase microémulsion : en effet, de microémulsion à faible teneur en huile (cas Winsor I) elle devient microémulsion à faible teneur en eau (cas Winsor II). La courbure moyenne des interfaces eau/huile change de signe sans discontinuité dans cette évolution.

Dans la réalité, les diagrammes de phases des mélanges ternaires sont loin d'être aussi simples et on peut observer d'autres types d'équilibre entre phases, par exemple entre une phase microémulsion et une phase de cristaux liquides, ou entre deux phases microémulsions. Des points critiques apparaissent alors dans les diagrammes de phases [20].

La situation est en outre rendue plus complexe quand on rajoute un alcool comme cotensioactif, car le tensioactif et le cotensioactif ne peuvent pas être traités comme un constituant unique. En général l'alcool est plus soluble que le tensioactif dans l'eau et dans l'huile, et ne se partage pas de la même façon que lui, entre les différentes phases d'un équilibre.

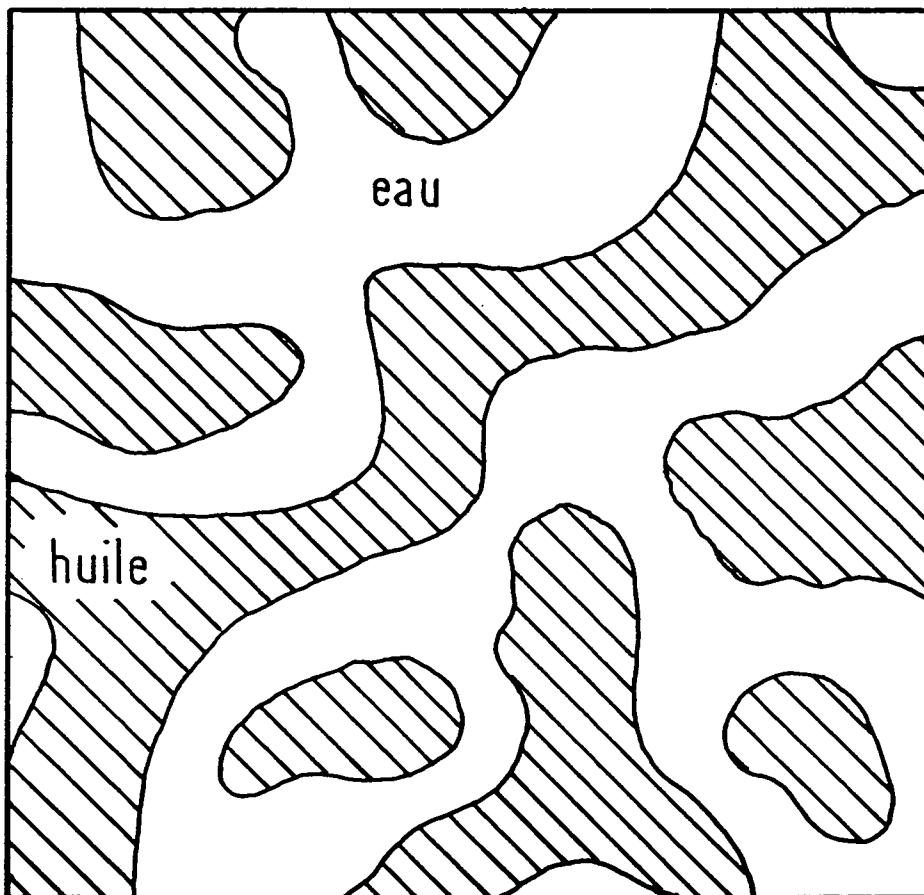
III-STRUCTURE ET STABILITE

III-a) Quelques faits expérimentaux à propos de la structure

Avant de décrire les modèles théoriques permettant de comprendre la stabilité des microémulsions et les diagrammes de phases présentés plus haut, il est bon de rappeler quelques faits expérimentaux concernant la structure des microémulsions. Lorsque l'un des constituants (eau ou huile) est largement majoritaire, de nombreuses études par diffusion de neutrons [21] ou de lumière [22] ont permis de valider un modèle d'objets dispersés dans une phase continue : ces objets peuvent être, selon les cas, des sphères mono-dispersées (cas le plus courant pour les microémulsions eau dans huile), des ellipsoïdes allongés ou aplatis (cas des microémulsions

Fig.D 2

Structure de type bi-continue



huile dans eau [23]). Si on augmente la quantité de phase dispersée, il existe de nombreuses évidences expérimentales de phénomènes d'agrégation de ces objets : l'une de ces évidences la plus spectaculaire réside dans les phénomènes de percolation électrique dans les microémulsions eau dans huile, qui traduit l'apparition d'agrégats macroscopiques dans le système [25]. Ces phénomènes d'agrégation ont également été mis en évidence par diffusion de neutrons [21] et par biréfringence électrique [26]. Ces types de structure sont ceux observés dans le cas des microémulsions obtenues dans les équilibres de type Winsor I et II.

Lorsque l'eau et l'huile sont présentes en quantité comparable, la structure des microémulsions ainsi obtenues a longtemps fait l'objet de spéculations. Friberg [27] et Scriven [28] ont proposé une structure de type bi-continue ou éponge (fig. D-2). Cette hypothèse a reçu une confirmation indirecte par mesure du coefficient d'auto-diffusion de l'eau et de l'huile par RMN [26], et plus directe par des expériences de rayons X et de neutrons [29]. Ce type de structure est celui des microémulsions obtenues dans les équilibres Winsor III (*) . Ce n'est néanmoins pas la seule possibilité d'inversion entre une microémulsion eau dans huile et une microémulsion huile dans eau : dans de nombreux systèmes cette transition n'est pas continue et s'effectue avec la formation d'une phase cristal liquide lamellaire. Là encore ce sont les propriétés élastiques du film interfacial eau-huile qui fixent le mode d'inversion.

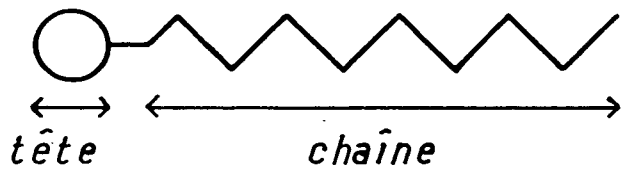
On peut alors résumer les conditions que doit remplir tout modèle théorique de microémulsions :

- expliquer la stabilité des phases peu concentrées (en huile ou en eau), prévoir des équilibres à trois phases
- expliquer la préférence de certains systèmes pour des structures bicontinues plutôt que pour des structures du type cristal liquide lamellaire.

(*) Notons qu'il existe quelques cas où il a été démontré que le modèle de gouttelettes est valide jusqu'à l'empilement compact. [30].

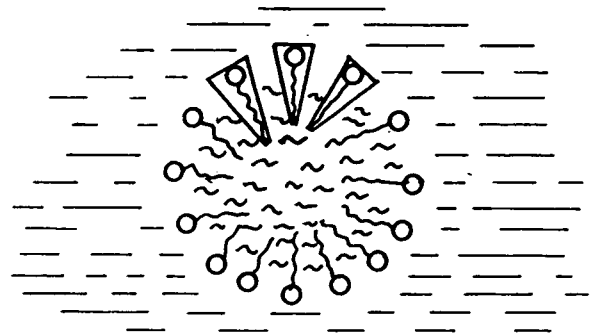
Fig. D3

Influence des paramètres géométriques du tensioactif sur la courbure des interfaces eau / huile

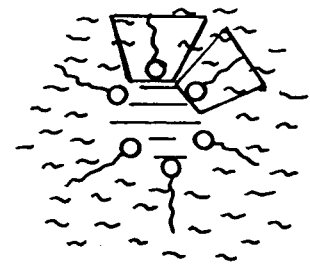


surface de la tête Σ
 longueur de la chaîne l_0
 volume total V

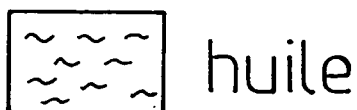
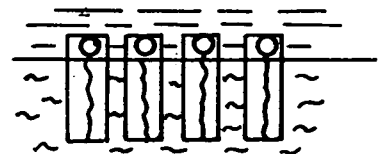
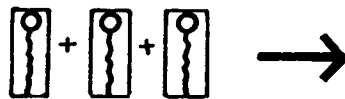
$$\frac{V}{\Sigma l_0} < 1$$



$$\frac{V}{\Sigma l_0} > 1$$



$$\frac{V}{\Sigma l_0} \sim 1$$



Avant de passer à la description des modèles structuraux et de discuter des problèmes de stabilité, nous présenterons dans ce qui suit quelques aspects des effets de courbure des films d'amphiphiles.

III-b Courbure des films d'amphiphiles

On peut présenter qualitativement l'origine des phénomènes de courbure des films d'amphiphiles de plusieurs manières, que nous exposerons successivement.

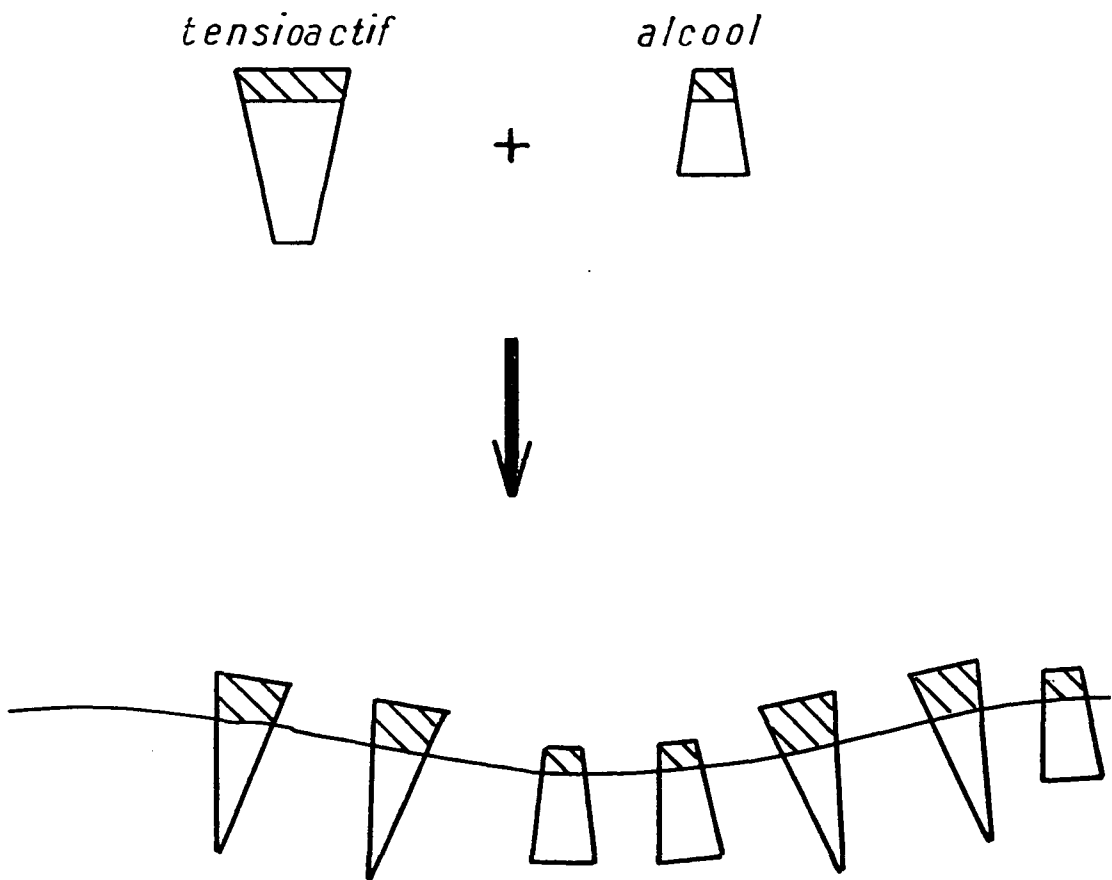
On peut par exemple considérer les contraintes tangentielles dans le film d'amphiphiles. Ces contraintes n'ayant aucune raison d'être identiques, à priori, dans les parties hydrophile et hydrophobe, le film se comportera comme un bi-lame et présentera une courbure spontanée, C_0 , prise positive si le film se courbe vers l'huile et négative dans le cas contraire. Dans le cas des tensioactifs ioniques on peut jouer sur ces contraintes par l'intermédiaire de sel rajouté qui écrante plus ou moins les interactions entre têtes polaires.

On peut également adapter au cas des microémulsions la règle que Bancroft avait trouvée pour les émulsions classiques [31] : le meilleur solvant du tensioactif doit se trouver à l'extérieur des gouttelettes et former la phase continue.

On peut enfin adapter une approche géométrique due à Mitchell et Ninham [32], similaire à celle décrite dans le chapitre consacré aux micelles. Dans cette approche on décrit un amphiphile par la surface de la tête polaire, Σ_0 , la longueur maximale de la chaîne aliphatique, l_C , et son volume v . Si $v/\Sigma_0 l_C$ est inférieur à 1, le film a tendance à se courber vers l'huile et à former des agrégats gonflés d'huile. La courbure est prise positive par convention. Le tensioactif est plus hydrophile qu'hydrophobe. Si $v/\Sigma_0 l_C$ est supérieur à 1, il se forme des agrégats gonflés d'eau. La courbure est négative. Le tensioactif est plus hydrophobe qu'hydrophile. Si $v/\Sigma_0 l_C$ est proche de 1, la courbure moyenne est pratiquement nulle. C'est la situation favorable aux phases bicontinues. Ceci est schématisé Fig D.3. Dans le cas des tensioactifs ioniques, la salinité de l'eau influe sur le

Fig. D4

Illustration de l'effet de l'alcool sur les propriétés du film interfacial.



paramètre $v/\Sigma_0 l_C$. A faible salinité la répulsion électrostatique entre têtes polaires est forte, alors qu'elle est écrantée par les ions salins à haute salinité. Plus l'eau est salée, plus Σ_0 est petit, alors que ni v ni l_C ne sont modifiés. Cette théorie, qui ne prend en compte ni le cotensioactif, ni une éventuelle pénétration de l'huile dans le film, prévoit cependant l'existence d'une courbure optimale C_0 .

Tout écart de la courbure du film à sa courbure optimale se traduit par un coût en énergie libre. L'expression de cette énergie libre de courbure, déduite de celle obtenue dans le cas des doubles couches lipidiques, [33], est alors, par unité d'aire [34] :

$$F_c = \frac{K}{2} (C^2 - 2C C_0) = \frac{1}{2} K \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R_0} \right)^2 - \frac{1}{2} \frac{K}{R_0^2}$$

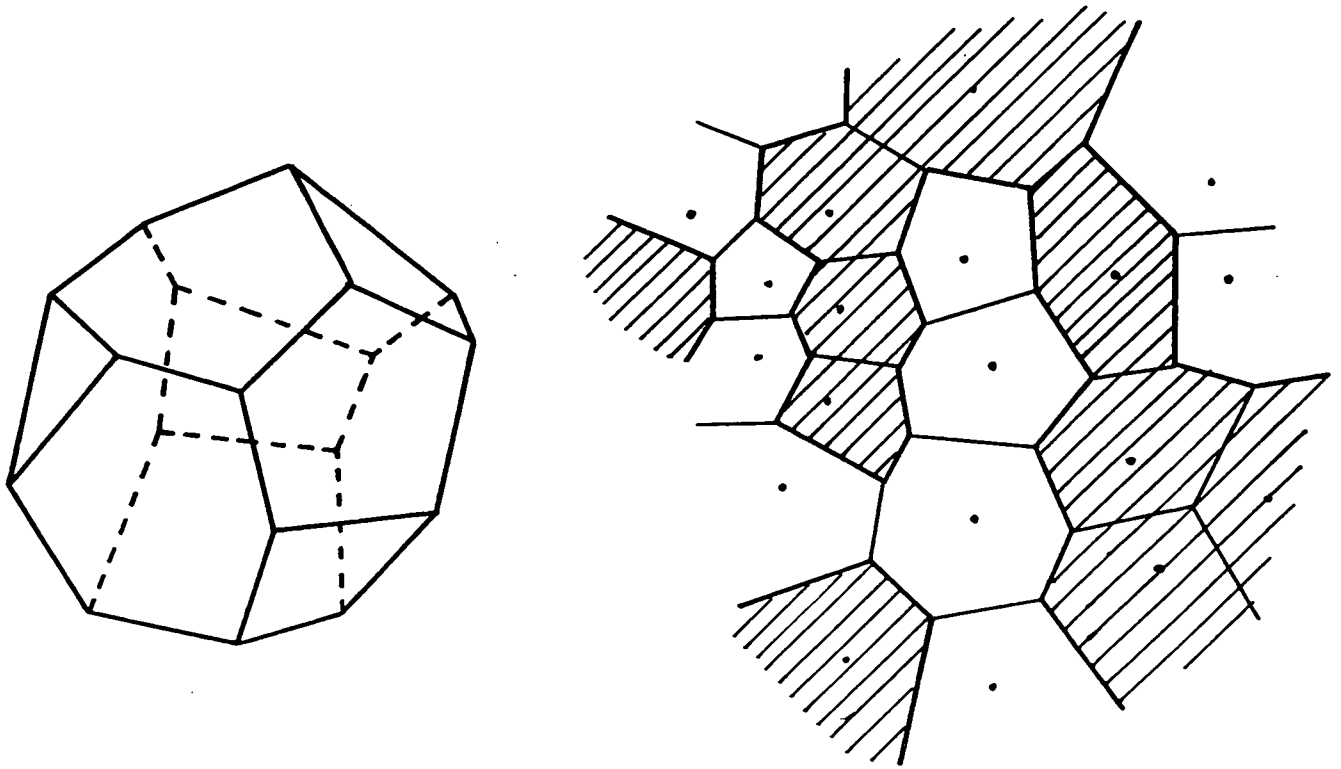
où $C_0 = 1/R_0$ (< 0 ou > 0 suivant la règle donnée plus haut), et $C = 1/2(1/R_1 + 1/R_2) = 1/R$, R_1 et R_2 étant les rayons de courbure principaux.

K a la dimension d'une énergie, et s'appelle la rigidité de l'interface.

Que se passe-t-il si un alcool est additionné comme cotensioactif au système ? Le cotensioactif agit à la fois sur la courbure optimale et sur K . Il agit sur R_0 en s'adsorbant au moins en partie sur l'interface. Il modifie a priori Σ_0 , l_C , v . Dans la réalité, Σ_0 est fort peu modifiée. C'est un effet d'occupation de l'interface. (Fig D.4). L'alcool agit sur K , car, pouvant se déplacer dans le film interfacial plus vite que le tensioactif, il augmente sa fluidité, ou diminue sa rigidité K [35].

La rigidité du film permet alors d'introduire une longueur caractéristique ζ_K dans le film, appelée longueur de persistance [34]. Cette longueur, reliée à K par $\zeta_K = a \exp(2\pi K/kT)$ où a est une longueur microscopique liée à la taille du tensioactif, définie comme étant la distance sur laquelle il y a perte des corrélations d'orientation de la normale au film. Pour des distances inférieures à ζ_K le film est rigide, pour des distances supérieures il est ondulé.

Fig.D 5



Découpage de l'espace en polyèdres de Voronoï :

A partir de N points répartis de façon aléatoire, on définit N polyèdres. Leurs faces sont définies par les plans équidistants des couples de points plus proches voisins.

III-c Modèles structuraux

L'un des premiers modèles structuraux permettant de rendre compte des différentes structures évoquées plus haut est du à Y. Talmon et S. Prager [36]. Ce modèle consiste en une répartition aléatoire de polyèdres de Voronoï remplis soit d'huile, soit d'eau (Fig D. 5). Ce modèle permet une transition continue d'une situation où l'eau est majoritaire à une situation où elle est minoritaire. Dans ce modèle, on suppose que le tensioactif se trouve uniquement aux interfaces eau/huile et on néglige son volume. Deux polyèdres adjacents remplis du même liquide n'ont pas d'interface entre eux. Ce modèle fait disparaître l'idée de structure monodisperse, en suspension dans une phase continue, en autorisant des regroupements finis ou infinis de polyèdres remplis du même liquide. Pratiquement, si l'huile par exemple est très majoritaire, les polyèdres pleins d'eau sont tous de taille finie. Si la quantité d'eau est plus importante on peut trouver un polyèdre infini, c'est-à-dire un chemin continu d'eau dans l'échantillon. Ceci se traduit par l'existence d'une fraction volumique limite $\phi_p = 0,185$. Si la fraction volumique d'eau ϕ_E est inférieure à ϕ_p , la phase organique est continue, et les polygones d'eau sont isolés ou forment des groupes finis isolés. C'est la représentation d'une dispersion de gouttelettes d'eau dans l'huile. Quand ϕ_E devient supérieure à ϕ_p , il se forme un chemin continu de polygones remplis d'eau joignant un bout à l'autre de l'échantillon. De même, tant que la fraction volumique d'huile ϕ_H reste inférieure à ϕ_p , la phase aqueuse continue isole des domaines d'huile finis. C'est le cas d'une microémulsion huile dans eau. Quand ϕ_H devient supérieure à ϕ_p , il existe un chemin continu d'huile à travers l'échantillon. Les phases aqueuse et organique sont simultanément continues pour ϕ_E et ϕ_H appartenant à $[\phi_p, 1-\phi_p]$. C'est la représentation bicontinue de la structure d'une microémulsion contenant des fractions volumiques d'eau et d'huile comparables. Les transitions à $\phi_E = \phi_p$ ou $\phi_H = \phi_p$ sont des phénomènes de percolation.

Partant de l'idée que les interfaces eau/huile doivent être plats à une échelle ξ_K , et qu'à une échelle supérieure à ζ_K leurs orientations sont incorréliées, P.G. De Gennes a proposé un modèle dérivé de celui de Talmon et Prager, mais plus simple [34]. Il a remplacé le découpage de l'échantillon en polyèdres de Voronoï, par un découpage cubique, de maille ζ_K . Les interfaces entre les cubes ont une aire ζ_K^2 , et chaque cube

est rempli soit d'eau, soit d'huile, avec la probabilité ϕ_E (respectivement ϕ_H). Ceci conduit [37] à l'expression de ξ_K en fonction de ϕ_E , ϕ_H , de l'aire par tête polaire de tensioactif Σ_0 , et du nombre C_T de molécules tensioactives par unité de volume de l'échantillon :

$$\xi_K = \frac{6\phi_E\phi_H}{\Sigma_0 C_T}$$

Ce modèle a l'avantage de simplifier les calculs de l'énergie libre sans modifier les caractéristiques essentielles de celui de Talmon et Prager.

III-d Stabilité

Dans les premiers modèles thermodynamiques de microémulsions, les effets d'entropie de dispersion, évoqués dans l'introduction, et de courbure étaient négligés. Dans ce cas, l'accroissement de surface nécessaire à la formation d'une microémulsion, ne serait possible qu'avec une tension interfaciale nulle entre l'eau et l'huile [38]. En effet, dans le cadre de ce modèle, l'énergie libre F a la forme $F = F_{vol} + \gamma A$ où F_{vol} est une énergie libre de volume indépendante des propriétés interfaciales; γ est la tension interfaciale eau/huile en présence du tensioactif. A est l'aire totale de l'interface eau/huile. On peut introduire aussi Σ l'aire par tête polaire de tensioactif, et n_T le nombre de molécules de tensioactif qu'on suppose réparti uniquement aux interfaces. A l'équilibre, Σ doit minimiser F donc :

$$\frac{\partial F}{\partial \Sigma} \Big|_{n_T} = \frac{\partial F}{\partial A} \Big|_{n_T} \times \frac{\partial A}{\partial \Sigma} \Big|_{n_T} = n_T \gamma = 0$$

Dans ce modèle, l'aire par tête polaire à l'équilibre Σ^* vérifie $\gamma_0 = \Pi(\Sigma^*)$ où γ_0 est la tension interfaciale eau/huile sans tensioactif et Π la pression de surface définie par $\gamma = \gamma_0 - \Pi$. C'est le critère de Schulman.

Revenons au modèle de Talmon et Prager-De Gennes et considérons successivement les termes négligés par Schulman.

1) Effets entropiques

Nous avons entrevu leur importance dans l'introduction. Notons ϕ_E (respectivement ϕ_H) la fraction volumique d'eau (respectivement d'huile). Puisque l'on néglige le volume du tensioactif, qui ne se situe qu'aux interfaces eau/huile, $\phi_E + \phi_H = 1$. Deux cubes adjacents remplis du même liquide n'ont pas d'interface entre eux, tandis que la surface mitoyenne de deux cubes adjacents remplis l'un d'eau, l'autre d'huile contribue à l'énergie libre interfaciale par le terme $\gamma \zeta_K^2$. L'énergie libre interfaciale par cube est $6\gamma \zeta_K^2 \phi(1-\phi)$ où $\phi = \phi_E$ ou ϕ_H . L'énergie libre interfaciale F_i pour tout l'échantillon est alors : $F_i = 6\gamma N \zeta_K^2 \phi(1-\phi)$, où N est le nombre de cubes dans l'échantillon. En fait, on retrouve l'expression de l'énergie interne de mélange d'une solution strictement régulière que l'on a rappelée au chapitre CII 2, si l'on remplace les molécules de type A ou B par les cubes remplis d'eau ou d'huile. Avec les mêmes notations, on a ici $E_{aa} = E_{bb} = 0$, et $E_{AB} = \gamma \zeta_K^2$, et on peut définir le paramètre $\chi = 6\gamma \zeta_K^2 / kT$. L'entropie de dispersion ou de mélange S_d de l'ensemble des cubes remplis d'eau et de l'ensemble des cubes remplis d'huile a pour expression

$S_d = -NK[\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi)]$. L'énergie libre totale de la microémulsion dans ce modèle est l'énergie libre de mélange des deux ensembles de cubes :

$$F = F_{\text{mél}} = NKT [\phi \ln \phi + (1-\phi) \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)]$$

La microémulsion n'est stable que si $\chi < \chi_C = 2$ où χ_C est une valeur critique de χ . En termes de tension interfaciale la condition de stabilité de la microémulsion se traduit par $\gamma < \gamma_C = 1/3 kT/\zeta_K^2$, c'est-à-dire que la microémulsion n'est stable que si l'augmentation d'énergie interfaciale due à la création de l'interface eau/huile d'aire ζ_K^2 est suffisamment inférieure à kT .

Dans ce modèle, la microémulsion peut cependant être stable même si γ est non nul. Pour des longueurs de persistance ζ_K de l'ordre de 100\AA , γ doit être de l'ordre de 10^{-2} ou inférieur à 10^{-2} dyn/cm. Cette valeur extrêmement faible n'est pas très éloignée du critère de Schulman. Pour atteindre de telles valeurs, un cotensioactif est souvent nécessaire.

La stabilité de la microémulsion résulte de l'équilibre entre l'énergie

interfaciale (défavorable à la stabilité), et l'entropie (favorable à la stabilité). Si la situation est défavorable, c'est-à-dire si $\gamma > \gamma_C$ (ce qui correspond au domaine pauvre en tensioactif dans le diagramme de phase), le mélange se sépare en deux microémulsions l'une de concentration en eau ϕ'_E , l'autre ϕ''_E telles que $\phi'_E + \phi''_E = 1$. La situation $\phi_E = \phi_H = 1/2$ correspond à un point critique.

Dans ce modèle, l'eau et l'huile jouent un rôle symétrique. Dans la réalité, il ne peut en être ainsi si le tensioactif, molécule amphiphile, n'a pas lui-même la même affinité pour l'eau et pour l'huile, c'est-à-dire si l'un de ses deux caractères, hydrophile et lipophile, prédomine sur l'autre. Le problème de la symétrie de l'eau et de l'huile provient en fait de ce que l'on a négligé jusqu'à présent l'énergie libre de courbure F_C . En général, elle est très inférieure à l'énergie interfaciale. Cependant, nous venons de voir que dans le cas d'une microémulsion, la tension interfaciale est extrêmement basse et F_C n'est pas négligeable devant F_i .

2) Effets de courbure:

On voit, d'après ce qui précède, que la tension interfaciale critique est déterminée par la rigidité du film d'amphiphiles puisque ζ_K est relié à K par $\zeta_K \propto e^{2\pi K/kT}$. On comprend mieux ainsi, comment une rigidité trop grande de l'interface empêche la stabilité d'une microémulsion. Si on prend pour K une valeur comparable à celle des cristaux liquides thermotropes, à savoir $K \sim 0,5 \times 10^{-13}$ erg, alors $2\pi K/kT$ est de l'ordre de 8. L'interface est très rigide ($\zeta_K \sim 2,5 \times 10^3 \text{Å}$).

Si K peut être diminué d'un facteur 5, par exemple par la présence d'un alcool court dans le film, alors ζ_K devient de l'ordre de 5Å et l'interface extrêmement ridé. La diminution de ζ_K par l'intermédiaire de K favorise les structures désordonnées par rapport aux structures ordonnées.

La courbure spontanée de l'interface $1/R_0$ influe aussi sur le diagramme de phases. En effet elle explique simplement [39] des équilibres de phases du type Winsor I ou Winsor II : supposons par exemple que la règle de Bancroft favorise des courbures > 0 , c'est-à-dire des gouttelettes d'huile dans une phase continue aqueuse : on peut augmenter la fraction

volumique d'huile, tant que les gouttelettes gardent un rayon $R < R_0$. Quand $R = R_0$, l'énergie de courbure F_C est minimisée, et l'huile ajoutée est rejetée comme phase en excès en équilibre avec la microémulsion ; c'est un équilibre Winsor I. Les équilibres du type Winsor III, où une microémulsion est en équilibre à la fois avec une phase huile en excès et une phase aqueuse en excès, correspondent pour la microémulsion à une courbure moyenne faible. Néanmoins ces équilibres ne sont pas obtenus dans le cadre du modèle présenté ci-dessus.

Plusieurs modifications ont été élaborées afin de reproduire ces équilibres à 3 phases. L'une d'elles, due à B. Widom [40], consiste à imposer un cut-off microscopique pour les tailles des cellules utilisées dans le modèle de De Gennes. Une autre approche, due à S. Safran [41] et al, a repris ce même modèle sur réseau en négligeant totalement l'énergie interfaciale mais en tenant compte des effets de renormalisation de la rigidité (la rigidité est plus petite à grande échelle qu'à petite échelle).

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE E

LES EXPERIENCES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE

I - INTRODUCTION

Les expériences de diffusion de la lumière constituent un outil de choix pour l'étude des suspensions colloïdales. Les développements des lasers et de l'électronique digitale durant ces 20 dernières années ont rendu cette technique pratiquement routinière et on peut considérer qu'un montage de diffusion de lumière fait maintenant partie de l'équipement standard de tout laboratoire concerné par les suspensions colloïdales.

La diffusion de la lumière (dans les gaz, les liquides et les suspensions colloïdales) est due aux fluctuations de la constante diélectrique du milieu; dans le cas d'une suspension colloïdale, ces fluctuations sont essentiellement dues aux fluctuations de concentrations des objets en suspension. Les expériences statiques de mesure de l'intensité diffusée donnent alors accès aux corrélations spatiales de ces fluctuations ; les expériences dynamiques (analyse spectrale de la lumière diffusée) donnent accès à leur dynamique de régression .

Dans ce qui suit, nous présenterons brièvement les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des expériences de diffusion de la lumière dans les systèmes colloïdaux, après quelques rappels de thermodynamique des solutions. Nous commencerons par l'étude de l'intensité de la lumière diffusée; nous examinerons ensuite le problème de la diffusion de lumière dynamique. Dans les deux cas, nous rappellerons les effets de la polydispersité du système étudié sur les résultats expérimentaux. Nous présenterons alors quelques particularités liées aux systèmes micellaires et nous conclurons par les aspects expérimentaux de ces techniques. Pour une description complète des aspects théoriques et expérimentaux ainsi que des applications de la diffusion de lumière, on pourra consulter les références [42] à [48].

II - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS

II-a) Pression osmotique

On considère la situation schématisée sur la figure E-1. Les deux parties I et II du récipient contiennent du solvant et sont séparées par une membrane semi-perméable; cette membrane est perméable au solvant mais imperméable à un soluté dissous dans la partie II du récipient. Il apparaît alors à l'équilibre, entre les deux récipients, une différence de pression Π appelée pression osmotique dont l'expression est obtenue en écrivant que le potentiel chimique du solvant est identique des deux cotés de la membrane [43]. On obtient ainsi :

$$\Pi = - \frac{\mu_1 - \mu_1^{\circ}}{v_1}$$

où μ_1 est le potentiel chimique du solvant en présence de soluté à la pression P_0 , μ_1° le potentiel chimique du solvant pur à la pression P_0 et v_1 le volume moléculaire partiel du solvant en présence de soluté. Dans la limite des solutions très diluées, on obtient alors [43] la loi de Van't Hoff :

$$\lim_{c_2 \rightarrow 0} \Pi = kTC_2$$

où k est la constante de Boltzmann, C_2 la concentration du soluté (en nombre de particules de soluté par unité de volume).

Dans le cas où le soluté est constitué de particules identiques de volume v , on peut réécrire cette expression sous la forme :

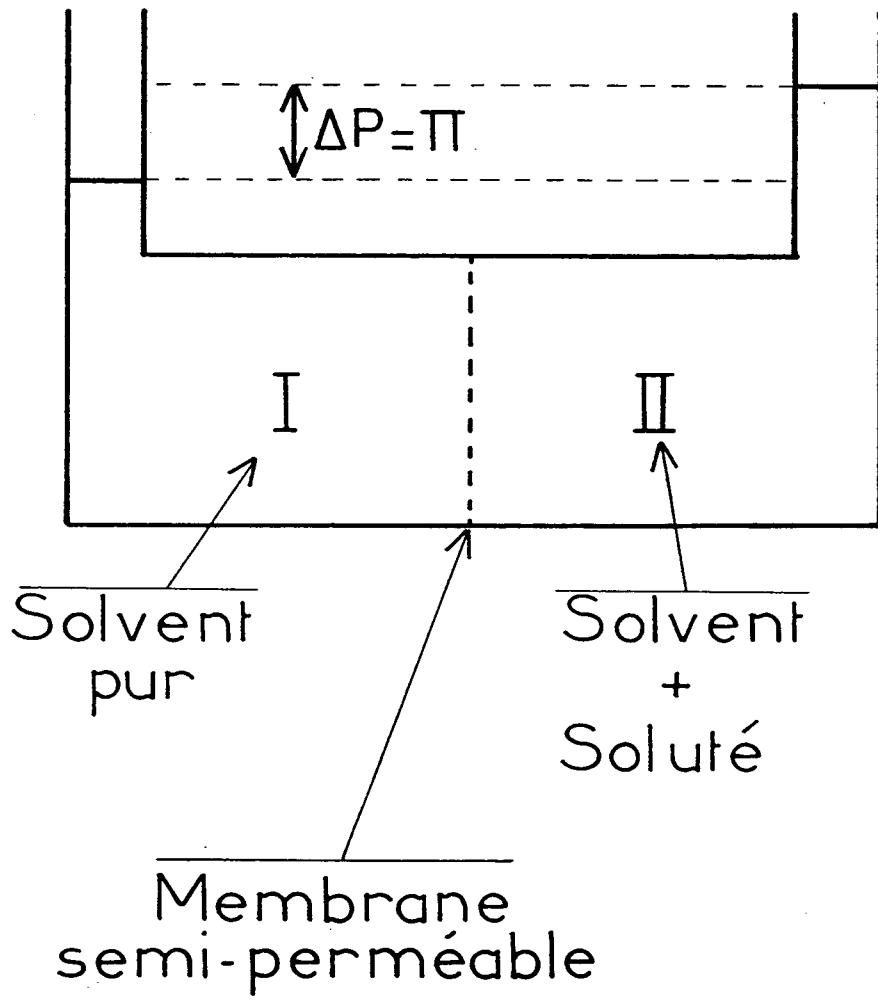
$$\Pi = \frac{kT}{v} \phi$$

où ϕ est la fraction volumique de soluté.

Pour des concentrations plus élevées on peut utiliser un développement du viriel de la pression osmotique sous la forme :

Fig.E 1

Pression osmotique



$$\Pi = \frac{kT}{v} \phi \left(1 + \frac{B}{2} \phi \right)$$

où B est le premier coefficient du viriel et est directement relié au potentiel d'interactions entre particules, comme on le verra dans ce qui suit. Dans le cas d'interactions du type volume exclus, on dispose également d'une expression semi-empirique due à Carnahan et Starling [49].

$$\Pi_{S.D} = \frac{kT}{v} \phi \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi^3)}$$

II-b) Fluctuations dans les solutions

En fait dans une solution à l'équilibre thermodynamique la concentration (ou la fraction volumique de soluté) fluctue localement autour de sa valeur d'équilibre. On cherchera alors à déterminer des quantités telles que amplitude quadratique moyenne des fluctuations ainsi que leurs corrélations spatiales. Dans tout ce qui suit, les quantités surmontées d'une barre désignent les valeurs moyennes d'équilibre.

II-b-1) Amplitude quadratique moyenne des fluctuations

On considère un élément de volume V situé à l'intérieur d'une solution, la concentration du soluté étant C_2 compté en nombre de particules par unité de volume. Le nombre de particules de soluté situées dans cet élément de volume est $n_2 = C_2 V$.

On peut considérer que les fluctuations de concentration sont indépendantes des fluctuations de température et de pression dans le système [50]. La probabilité ω d'une fluctuation Δn_2 du nombre n_2 est alors donnée par [50] :

$$\omega \propto e^{-R_{\min}/kT}$$

où R_{\min} est le travail minimal nécessaire pour que n_2 varie de Δn_2 dans le volume V fixé à température et pression constante. Dans ce cas R_{\min} est donné par :

$$R_{\min} = \Delta F = \left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T,V} \Delta n_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_2^2} \right)_{T,V} (\Delta n_2)^2$$

où F est l'énergie libre du système.

Mais les fluctuations du nombre n_2 ont lieu autour de la valeur d'équilibre de n_2 , ce qui donne :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T,V} = 0$$

On en déduit alors l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations $\langle \Delta n_2^2 \rangle$:

$$\langle \Delta n_2^2 \rangle = \frac{kT}{\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_2^2} \right)_{T,V}}$$

Il reste donc à calculer $(\partial^2 F / \partial n_2^2)$. Soient n_1 le nombre de molécules de solvant dans le volume V , et v_1 le volume moléculaire partiel de solvant. On a $n_1 v_1 + n_2 v_2 = V$ donc $\Delta n_1 = (v_2/v_1)\Delta n_2$. Par ailleurs la variation d'énergie libre due à une fluctuation Δn_2 de n_2 est $\Delta F = \mu_1 \Delta n_1 + \mu_2 \Delta n_2 = [-(v_2/v_1)\mu_1 + \mu_2]\Delta n_2$ où μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques du solvant et du soluté.

On a donc :

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_2} \right)_{T,P} = \mu_2 - \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \mu_1$$

et:

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_2^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \right)_{T,V} - \left(\frac{v_2}{v_1} \right) \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,V}$$

Par ailleurs $d\mu_1$ et $d\mu_2$ sont liés par la relation de Gibbs-Duhem.

$$n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

donc :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial n_2^2} \right)_{T,P} &= - \frac{n_1 v_1 + n_2 v_2}{n_2 v_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,V} \\ &= - \frac{v}{n_2 v_1} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \right)_{T,P} \end{aligned}$$

On obtient ainsi, en utilisant la définition de la pression osmotique :

$$\langle \Delta n_2^2 \rangle = kT \frac{n_2}{v \left(\frac{\partial \Pi}{\partial n_2} \right)_{T,V}}$$

A partir de cette expression, on peut déduire l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations de concentration $\langle \Delta C_2^2 \rangle$ et de fraction volumique $\langle \Delta \phi^2 \rangle$:

$$\langle \Delta C_2^2 \rangle = \frac{kT}{v} \frac{C_2}{\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_{T,V}}$$

$$\langle \Delta \phi^2 \rangle = \frac{kT}{v} \frac{\phi}{\left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)_{T,V}}$$

II-b-2) Corrélation spatiale des fluctuations

Une autre quantité intéressante pour les expériences de diffusion de lumière (et également de neutrons ou de rayons X) est la fonction de corrélation spatiale des fluctuations de concentration $C(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$ définie par:

$$C(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle (C_2(\vec{r}_1) - \bar{C}_2) (C_2(\vec{r}_2) - \bar{C}_2) \rangle$$

Dans un système homogène et isotrope, C ne dépend que de $|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. On peut définir également la fonction de corrélation de Van Hove $G(\vec{r})$ qui ne dépend que d'une seule variable :

$$\begin{aligned} G(\vec{r}_0) &= \int d^3r C(\vec{r}, \vec{r} + \vec{r}_0) \\ &= \int d^3r \langle \Delta C_2(\vec{r}) \Delta C_2(\vec{r} + \vec{r}_0) \rangle \end{aligned}$$

On définit alors également le facteur de Structure $S(\vec{q})$ qui est simplement la transformée de Fourier de G :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n_2} \int d^3r_0 e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_0} G(\vec{r}_0)$$

En utilisant la définition de G , on montre facilement que :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n_2} \langle |\tilde{\Delta C}_2(\vec{q})|^2 \rangle$$

i.e. $S(\vec{q})$ est simplement l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations de concentration de vecteur d'onde \vec{q} . D'après le paragraphe précédent, on voit immédiatement que :

$$S(0) = \langle \frac{(\Delta n_2)^2}{n_2} \rangle = \frac{v^2}{n_2} \langle \Delta C_2^2 \rangle$$

D'où, en utilisant les formules vues dans le paragraphe précédent :

$$S(0) = \frac{kT}{\left(\frac{\partial \Pi}{\partial C_2}\right)_{T,v}}$$

On peut par ailleurs exprimer le facteur de structure S en fonction de $g(\vec{r})$ (où plutôt de sa transformée de Fourier), fonction de distribution de paires, en utilisant l'écriture suivante de C_2 .

$$C_2(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

la somme portant sur les N particules situées dans le volume V . On a évidemment :

$$\bar{c}_2 = \frac{N}{V}$$

On peut alors réécrire G sous la forme :

$$G(\vec{r}) = N \delta(\vec{r}) + \sum_{i,j=1}^N \langle \delta(\vec{r}_i + \vec{r} - \vec{r}_j) \rangle - \frac{N^2}{V}$$

Le second terme du membre de droite est proportionnel à la fonction de distribution de paires qui donne la probabilité pour que deux particules soient séparées de \vec{r} :

$$G(\vec{r}) = N \delta(\vec{r}) + \frac{N^2}{V} [g(\vec{r}) - 1]$$

Ce résultat s'obtient aisément en utilisant la fonction de distribution des positions des N particules [s1].

On obtient ainsi :

$$S(\vec{q}) = 1 + \bar{c}_2 \int e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} (g(\vec{r}) - 1) d^3 r$$

Pour des systèmes isotropes $g(\vec{r})$ ne dépend que de $|\vec{r}|$ et on a :

$$S(\vec{q}) = 1 + \bar{c}_2 \cdot 4\pi \int_0^\infty \frac{\sin qr}{qr} [g(r) - 1] r^2 dr$$

Ce type d'expression est particulièrement importante puisqu'elle exprime l'amplitude quadratique moyenne des fluctuations à partir de la quantité d'équilibre g . Dans le cas, fréquent, où les particules constituant le soluté interagissant par un potentiel de paires de type central, on peut alors montrer que toutes les quantités thermodynamiques peuvent se calculer à partir de g [s1]. On a en particulier démontré ici que l'on avait :

$$\frac{1}{C_2} \left(\frac{\partial C_2}{\partial \Pi} \right)_{T,V} = \frac{1}{kTC_2} \left| 1 + C_2 \int [g(\vec{r}) - 1] d^3r \right|$$

Or le terme de gauche n'est autre que la compressibilité osmotique χ_T de la solution et $1/kTC_2$ la compressibilité osmotique χ_T^0 d'une solution idéale :

$$\chi_T = \chi_T^0 \left[1 + C_2 \int [g(\vec{r}) - 1] d^3r \right]$$

Cette expression permet aisément de calculer le premier terme du développement du viriel de la compressibilité osmotique lorsque l'interaction entre particules de soluté peut être décrite par un potentiel de paires $v(|\vec{r}|)$; dans ce cas on a en effet [51] :

$$g(r) = e^{-\beta v(r)}$$

On peut alors calculer le premier terme du développement limité de χ_T en fonction de C_2 :

$$\chi_T = \chi_T^0 \left[1 - B' C_2 + \dots \right]$$

et B est donné par :

$$B' = 4\pi \int_0^\infty [1 - e^{-\beta v(r)}] r^2 dr$$

On peut également exprimer ce développement en fonction de la fraction volumique ϕ de soluté avec $\chi_T^0 = v/kT\phi$.

$$\chi_T = \chi_T^0 \left[1 - B\phi + \dots \right]$$

$$B = \frac{4\pi}{v} \int [1 - e^{-\beta v(r)}] r^2 dr$$

Dans le cas de particules sphériques de rayons interagissant par un potentiel de sphères dures, on a :

$$v(r) = 0 \quad \text{pour } r > R_{S.D.}$$

$$v(r) = \infty \quad \text{pour } r < R_{S.D.}$$

d'où l'on déduit :

$$B_{S.D.} = 8$$

Si à ce potentiel de sphères dures s'ajoute un potentiel d'interaction quelconque $V_I(r)$ tel que :

$$v(r) = \infty \text{ pour } r < R_{S.D.}$$

$$v(r) = V_I(r) \text{ pour } r > R_{S.D.}$$

Alors B est donné par :

$$B = 8 \left(\frac{R_{S.D.}}{R} \right)^3 + \frac{3}{R^3} \int_{2R_{S.D.}}^{\infty} [1 - e^{-\beta V_I(r)}] r^2 dr$$

expression où l'on a supposé que le rayon de sphère dure $R_{S.D.}$ des particules de soluté est différent du rayon de masse R . C'est le cas des particules pouvant s'interpréter, comme par exemple les microémulsions eau dans huile où $R_{S.D.} < R$, ou de particules sur la surface desquelles on trouve une couche d'hydratation, comme les micelles dans l'eau où $R_{S.D.} > R$.

Par contre une telle approche ne peut rendre compte du comportement des solutions au-delà d'une fraction volumique de quelques pourcents. Pour décrire le comportement de solutions plus concentrées on peut utiliser une approche perturbative à condition que le comportement du système soit essentiellement du type sphères dures [52]. Dans ce cas on écrit la pression osmotique de la solution sous la forme :

$$\Pi = \Pi_{S.D.} + \frac{kT}{v} \frac{A}{2} \phi^2$$

où :

$$\Pi_{S.D.} = \frac{kT}{V_{S.D.}} \frac{1 + \phi_{S.D.} + \phi_{S.D.}^2 - \phi_{S.D.}^3}{(1 - \phi_{S.D.})^3}$$

et A est un paramètre relié au potentiel d'interaction V_I , traité comme une perturbation, par :

$$A = \frac{4\pi}{kT} \frac{1}{v} \int_{2R_{HS}}^{\infty} v_p(r) r^2 dr$$

Ce type de traitement a été largement utilisé dans l'étude par diffusion de lumière des microémulsions [20] [22] .

II-b-3) Quelques remarques

Toute l'approche décrite ci-dessus n'est autre que l'adaptation aux solutions colloïdales des techniques utilisées dans l'étude des liquides simples. En particulier le problème central de ce type d'approche, à savoir le calcul de $g(\vec{r})$, fait appel aux mêmes théories que celles utilisées dans les théories de liquide simple. Néanmoins, notons que dans le cas de particules chargées en suspension, comme dans le cas des micelles d'amphiphiles ioniques dans l'eau, la description ci-dessus ne tient pas compte de la nature discrète des ions en solution; la présence de ces ions n'est prise en compte qu'à travers le potentiel d'interaction $v(r)$ entre particules colloïdales. Si on devine aisément qu'une telle approche puisse être correcte lorsque l'on traite de gros objets en suspension, il existe un certain nombre de cas pratiques où il est nécessaire de faire un peu mieux et de tenir compte de la nature discrète des ions en solution; ce peut être le cas par exemple de micelles obtenues avec des tensioactifs à courte chaîne [53].

Après ces quelques rappels, nous allons donc pouvoir présenter les expériences de diffusion de la lumière en commençant par le calcul des diverses quantités mesurées.

III - DEFINITION DES GRANDEURS UTILISEES ET CALCUL DU CHAMP DIFFUSE

Dans tout ce qui suit, on se place dans l'hypothèse de la diffusion simple, c'est-à-dire quand les photons recueillis dans une direction autre que la direction incidente, n'ont été diffusés qu'une seule fois. C'est le cas quand l'intensité diffusée est très inférieure à l'intensité incidente. En

diffusion de la lumière, cela suppose que le carré moyen des fluctuations de la constante diélectrique $\langle \delta^2 \epsilon(\vec{r}, t) \rangle$ soit très inférieure au carré de la constante diélectrique moyenne du milieu ϵ^2_0 . On supposera par ailleurs que le milieu est localement isotrope. C'est le cas de tous les systèmes étudiés ici (micelles et microémulsions). La constante diélectrique du milieu est alors un scalaire.

On considère un volume V du milieu considéré, appelé volume diffusant, contenant N particules de soluté, éclairé par une onde plane monochromatique polarisée linéairement suivant \vec{p} , de pulsation ω_0 et de vecteur d'onde \vec{k}_0 ($|\vec{k}_0| = 2\pi n/\lambda_0$ où n est l'indice du milieu et λ_0 la longueur d'onde dans le vide (cf fig. E-2)). Le champ électrique incident sur le milieu au point \vec{r} peut alors s'écrire :

$$\vec{E}_i = E_0 e^{i(\vec{k}_0 \cdot \vec{r} - \omega_0 t)} \vec{p}$$

On ne s'intéressera qu'à la diffusion dans le plan perpendiculaire à \vec{p} . Le champ électrique de l'onde diffusée dans la direction repérée par l'angle Θ (cf fig. E 2), à une distance R grande devant les dimensions caractéristiques du volume diffusant peut alors s'écrire :

$$\vec{E}_D = \frac{E_0}{4\pi\epsilon_0 R} e^{i(\vec{k}_d \cdot \vec{R} - \omega_0 t)} \int_V d^3r \delta\epsilon(\vec{r}, t) e^{i(\vec{k}_d - \vec{k}_0) \cdot \vec{r}} \vec{k}_d \Lambda(\vec{k}_d \Lambda \vec{p})$$

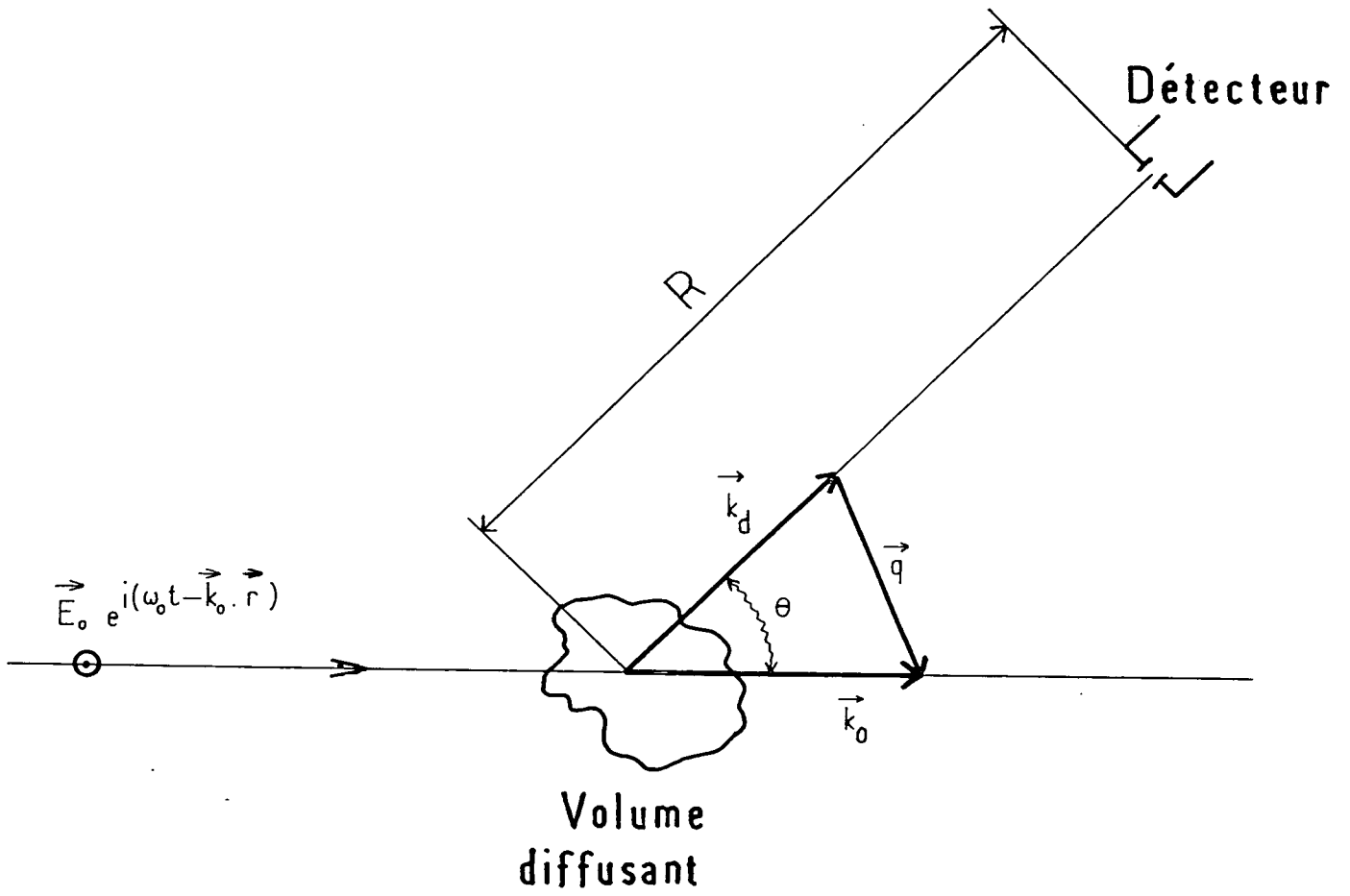
où \vec{k}_d est le vecteur d'onde de l'onde diffusée. Pour la diffusion quasi-élastique on a $|\vec{k}_d| \approx |\vec{k}_0|$. On peut alors définir le vecteur d'onde de diffusion \vec{q} par :

$$\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_0$$

dont le module est donné par :

$$|\vec{q}| = \frac{4\pi n}{\lambda_0} \sin \frac{\Theta}{2}$$

Fig.E2



Avec la géométrie retenue, on a $\vec{k}_{d\Delta} \cdot (\vec{k}_{d\Delta} - \vec{\rho}) = -k_o^2 \vec{\rho}$. Par ailleurs dans les cas qui nous intéressent, les fluctuations de la constante diélectrique sont entièrement dues aux fluctuations de concentration des objets en suspension: avec $C(\vec{r}, t)$ la concentration locale (nombre d'objets en suspension par unité de volume), on a :

$$\begin{aligned} \delta\epsilon(\vec{r}, t) &= \frac{\partial\epsilon}{\partial c} \delta C(\vec{r}, t) \\ &= 2n \frac{\partial n}{\partial c} \delta c(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

On obtient ainsi :

$$\vec{E}_D = - \frac{E_o k_o^2}{2\pi\epsilon_o R} e^{i(\vec{k}_D \cdot \vec{R} - \omega_o t)} n \cdot \frac{dn}{dc} \cdot \int_V d^3r \delta c(\vec{r}, t) \cdot e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \quad (A-1)$$

A partir de cette expression du champ diffusé, on peut déduire une autre expression qui sera utile par la suite: en effet :

$$C(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta [\vec{r} - \vec{r}_i(t)]$$

où la somme porte sur les N particules contenues dans le volume diffusant, et $\vec{r}_i(t)$ désignent la position de la particule i au temps t. On en déduit :

$$\delta c(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta [\vec{r} - \vec{r}_i] - \bar{c}$$

où \bar{c} est la densité moyenne de particules dans le milieu. On obtient ainsi pour \vec{E}_D l'expression :

$$\vec{E}_D = - \frac{E_o k_o^2}{2\pi\epsilon_o R} e^{i(\vec{k}_D \cdot \vec{R} - \omega_o t)} \cdot n \cdot \frac{dn}{dc} \cdot \sum_{i=1}^N e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)} \quad (A.2)$$

expression où l'on néglige le terme en $\delta(\vec{q})$ qui ne contribue pas à l'intensité diffusée.

Remarquons que nous avons implicitement supposé jusqu'ici que les particules étaient ponctuelles: si ce n'est plus le cas, dans l'expression (A-2) du champ diffusé il faut remplacer la somme du second membre par :

$$\sum v_i a_i(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)}$$

où v_i est le volume de la particule i et $v_i a_i(\vec{q})$ représente l'amplitude diffusée par la particule i isolée. Dans l'approximation de Rayleigh-Debye, qui suppose que la différence de phase entre deux ondes diffusées par deux points situés à l'intérieur d'une particule est petite, $a_i(\vec{q})$ est donné par [38] :

$$a_i(\vec{q}) = \frac{1}{v_i} \int_{v_i} e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d^3 r$$

où l'intégrale porte sur le volume V_i de la particule i .

IV-CALCUL DE L'INTENSITE DIFFUSEE

IV. a. Cas d'une solution de particules identiques

L'intensité diffusée instantanée correspondant au champ diffusé calculé plus haut est proportionnelle au produit $\vec{E}_D \cdot \vec{E}_D^*$. Dans la mesure où les fluctuations de concentrations qui sont à l'origine de la diffusion de la lumière sont des phénomènes aléatoires, on mesurera en fait une intensité moyenne $I_D(\vec{q}, R)$ donnée par :

$$I_D(\vec{q}, R) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \vec{E}_D \cdot \vec{E}_D^* dt$$

$$\propto \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt |\tilde{sc}(\vec{q}, t)|^2$$

La deuxième expression est obtenue à partir de l'expression (A.1) du champ diffusé en laissant de côté les facteurs figurant devant l'intégrale et en posant :

$$\tilde{sc}(\vec{q}, t) = \int_V d^3 r sc(\vec{r}, t) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}}$$

Dans tous les cas qui nous intéressent, on pourra toujours identifier la moyenne temporelle définie plus haut avec une moyenne d'ensemble, au sens de la thermodynamique statistique, notée $\langle \quad \rangle$. On a ainsi :

$$I_D(\vec{q}, R) = \frac{E_0^2 k_0^4}{4\pi^2 \epsilon_0^2 R^2} n^2 \left[\frac{dn}{dc} \right]^2 \langle | \tilde{sc}(\vec{q}, t) |^2 \rangle$$

Cette expression peut également s'écrire :

$$I_D(\vec{q}, R) = \frac{E_0^2 k_0^4}{4\pi^2 \epsilon_0^2 R^2} n^2 \left[\frac{dn}{dc} \right]^2 NS(\vec{q})$$

d'après la définition même du facteur de structure.

Là encore, cette expression suppose que la dimension des particules en suspension est très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident. Dans le cas contraire (et dans la mesure où position et orientation des particules sont incorrélatées [54]), on obtient :

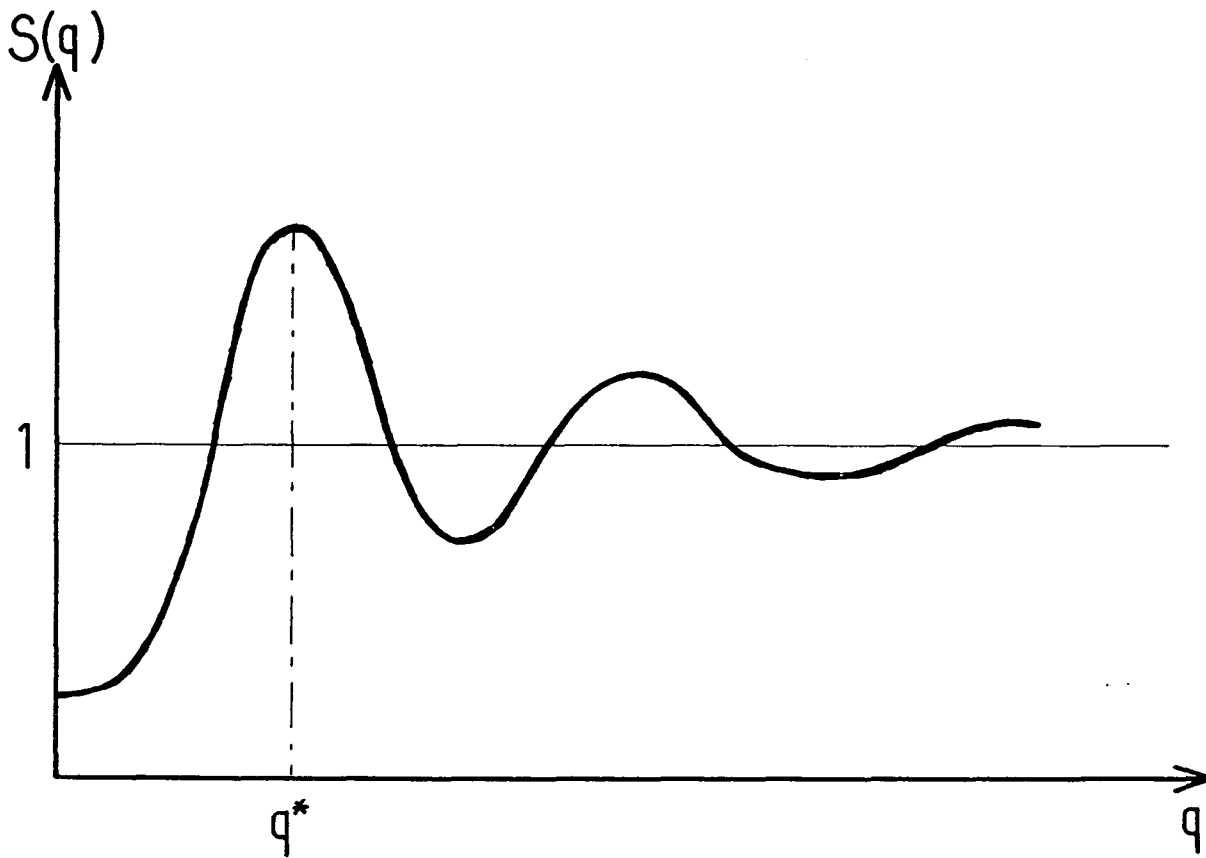
$$I_D(\vec{q}, R) = \frac{E_0^2 k_0^4}{4\pi^2 \epsilon_0^2 R^2} n^2 \left[\frac{dn}{dc} \right]^2 Nv^2 P(\vec{q}) S(\vec{q})$$

où $P(\vec{q}) = |a(\vec{q})|^2$ est le facteur de forme des objets en suspension; la barre indique que l'on a effectué une moyenne sur toutes les orientations des particules.

On peut alors utiliser cette expression pour discuter des résultats de diffusion de lumière, dont on voit qu'ils dépendent de l'échelle spatiale q^{-1} , sondée dans de telles expériences. On discutera dans ce qui suit séparément des deux termes apparaissant dans l'expression de l'intensité diffusée.

Fig.E 3

Facteur de structure



IV. a. 1. Le facteur de forme

On sait calculer ce facteur pour différentes géométries (sphères, cylindres, pelotes gaussiennes, etc... [44]). On peut par ailleurs montrer que, quelle que soit la géométrie des particules en suspension, on a :

$$P(\vec{q}) = 1 - q^2 \frac{R_G^2}{3} + \dots$$

$|\vec{q}| \rightarrow 0$

où R_G est le rayon de gyration des particules et est donné par [43] :

$$R_G^2 = \frac{1}{v} \int_v r^2 d^3r$$

où v est le volume d'une particule. Dans le cas d'une sphère de rayon a , on a par exemple $R_G^2 = 3a^2/5$.

IV. a. 2. Le facteur de structure

Comme on l'a vu dans le chapitre II. b. 2, $S(\vec{q})$ est donné par $[1 + \bar{c} \int e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} (g(\vec{r}) - 1) d^3r]$. L'allure du facteur de structure est donnée sur la figure E-3, dans le cas de particules interagissant via un potentiel répulsif. Pour des particules sans interaction, on aurait $S(\vec{q}) = 1$. On note sur cette figure la faible valeur de S pour les petits vecteurs d'ondes, qui traduit simplement le fait qu'un tel système est moins compressible qu'une solution idéale du fait des interactions répulsives. On note également la présence d'un pic situé à $|\vec{q}| = q^*$, qui traduit un pseudo-ordre local toujours dû aux interactions répulsives. Lorsque ces interactions sont à longue portée, on devine aisément que q^* est donné par :

$$q^* = \frac{1}{d}$$

où d est la distance moyenne entre particules. Dans le cas de particules sphériques de rayon R , d est de l'ordre de grandeur de $2R\phi^{-1/3}$ où ϕ est la fraction volumique de sphères. Donc, du point de vue du facteur de structure, la limite $q = 0$ signifie simplement $q \ll q^*$.

IV. b. Cas des solutions d'amphiphiles

La dimension caractéristique des agrégats dans les systèmes micellaires est de 20 Å. Un ordre de grandeur de q est de 10^5cm^{-1} . Avec de tels ordres de grandeurs, on voit que $P(\vec{q})$ diffère de sa valeur à $\vec{q} = 0$ de moins de 1%. On pourra donc prendre $P(\vec{q}) = 1$. Si on considère une solution dont la fraction volumique d'objets dispersés est de l'ordre de 1%, on obtient alors $q^* = 5 \cdot 10^5 \text{cm}^{-1}$. En diffusion de lumière, on sera donc toujours dans le domaine $q = 0$: on mesurera donc la compressibilité osmotique des solutions. Ce raisonnement qualitatif est toujours bien confirmé par l'expérience, puisque pour des solutions de micelles sphériques éloignées des points critiques des diagrammes de phase, on ne détecte jamais d'anisotropie de l'intensité diffusée.

On arrive donc dans le cas des solutions micellaires (et cela est d'ailleurs également valable pour de nombreux types de microémulsions) à une expression de l'intensité diffusée :

$$I_d = G n^2 \left[\frac{dn}{d\phi} \right]^2 kT\phi \left[\frac{\partial\pi}{\partial\phi} \right]^{-1}$$

Rappelons une dernière fois la signification des termes apparaissant dans cette expression :

n est l'indice de la solution

ϕ la fraction volumique de phase dispersée

π la pression osmotique

G une constante dépendant du montage expérimental

On voit sur cette formule qu'une expérience de diffusion de lumière, à condition de pouvoir extrapoler les données expérimentales à concentration nulle, donnera le volume des particules en solution ainsi que le premier coefficient du viriel de la pression osmotique. Pour des solutions plus concentrées, on pourra également utiliser le traitement perturbatif de la pression osmotique présentée en II. b. 2.

IV-c) Effets de la polydispersité

Il est très rare d'obtenir des systèmes où les particules en suspension sont toutes de même taille. Généralement, on a plutôt à faire à des systèmes caractérisés par une distribution de taille $P(v_i)$, définie par

$$P(v_i) = \frac{N_i}{N}$$

où N_i est le nombre de particules de taille v_i et $N = \sum_i N_i$ le nombre total de particules. En utilisant la limite $\phi = 0$ de l'expression de la compressibilité osmotique, l'expression de l'intensité diffusée sera alors :

$$I_d \propto \sum \phi_i v_i$$

On mesurera alors un volume moyen v_p donné par :

$$v_p = \frac{\sum \phi_i v_i}{\phi} = \frac{\sum \phi_i v_i}{\sum \phi_i}$$

où ϕ est la fraction volumique totale de particules en suspension. Or on a :

$$\phi_i = N_i v_i = N v_i P(v_i)$$

d'où

$$v_p = \frac{\sum v_i^2 P(v_i)}{\sum v_i P(v_i)} = \frac{\overline{v^2}}{\overline{v}}$$

Si on introduit σ^2 la variance relative de la distribution définie par :

$$\sigma^2 = \frac{\overline{v^2} - \overline{v}^2}{\overline{v}^2}$$

on obtient alors :

$$v_p = \overline{v} (1 + \sigma^2)$$

La valeur moyenne ainsi mesurée est appelée valeur moyenne en poids.

V - DIFFUSION DE LA LUMIERE DYNAMIQUE

V-a) Introduction

On a vu dans les paragraphes précédents que le calcul de l'intensité diffusée faisait appel à des théories largement développées dans le cadre de l'étude des liquides simples. Mais on peut également s'intéresser au spectre (ou à la fonction d'autocorrélation) de la lumière diffusée. Ce type d'expériences nous donnera accès à la dynamique des fluctuations de concentration et permettra de mesurer divers coefficients de diffusion (que l'on définira dans ce qui suit) selon les échelles spatiales et temporelles dans lesquelles on travaille.

Dans le cas des solutions colloïdales, les progrès expérimentaux ont dû attendre l'avènement des lasers et des techniques de battement lumineux du fait du très faible élargissement spectral à mesurer. Les développements théoriques ont été encore plus lents. En effet, si on s'intéresse à la dynamique des solutions colloïdales, il apparaît un nouveau type d'interaction (par rapport aux liquides simples) qui compliquent l'analyse. Ces interactions sont de nature hydrodynamique et sont dues aux effets de sillage: une particule en mouvement dans un fluide crée un champ de vitesse qui agira sur une particule voisine et la mettra en mouvement. Ces forces sont difficiles à traiter du fait qu'elles ne sont pas additives. Néanmoins, de nombreux progrès ont été accomplis ces dernières années [49][50] permettant d'améliorer le traitement de ces interactions, mais les résultats obtenus sont difficiles à exploiter expérimentalement.

Dans ce qui suit, nous rappellerons l'expression des quantités mesurées dans une expérience de diffusion de lumière dynamique, puis nous discuterons des différents régimes obtenus selon les échelles spatiales et temporelles des expériences (ceci dans le cadre d'une solution de particules sphériques identiques). Nous consacrerons ensuite un chapitre aux effets de la polydispersité sur de telles expériences. Nous rappellerons alors les prédictions théoriques concernant les variations avec la concentration de particules en solution des divers coefficients de diffusion accessibles

par cette technique: puis nous discuterons d'une éventuelle comparaison des coefficients de friction associés à chacun de ces coefficients de diffusion. Nous concluons par un paragraphe concernant les particularités de ces expériences lorsqu'elles sont effectuées sur des systèmes micellaires.

V-b) Calcul des quantités mesurées

On a vu au paragraphe III que le champ de l'onde diffusée dans une direction θ était proportionnelle à la composante de Fourier $\tilde{sc}(\vec{q}, t)$ des fluctuations de concentration, où \vec{q} est donné par $|\vec{q}| = (4\pi n/\lambda) \sin \theta/2$. Or $\tilde{sc}(\vec{q}, t)$ étant une variable aléatoire, il en sera de même du champ diffusé et de l'intensité diffusée. Dans ces conditions, on cherchera donc à mesurer des quantités telles que fonctions de corrélation temporelles du champ (ou de l'intensité) ou leurs spectres de puissance, quantités qui sont reliées par une transformation de Fourier d'après le théorème de Wiener-Khinchine. Soient $g^{(1)}(\tau)$ et $g^{(2)}(\tau)$ les fonctions d'autocorrélation normalisées respectivement du champ et de l'intensité diffusée, définies par :

$$g^{(1)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} E_D(t) E_D^*(t+\tau) dt}{\frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} E_D(t) E_D^*(t) dt}$$

$$g^{(2)}(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} I_D(t) I_D(t+\tau) dt}{\left[\frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} I_D(t) dt \right]^2}$$

Si on utilise les expressions du champ diffusé calculées au III, ces deux expressions peuvent se mettre sous la forme :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle \tilde{\delta c}(\vec{q}, 0) \tilde{\delta c}^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle |\tilde{\delta c}(\vec{q}, 0)|^2 \rangle}$$

$$g^{(2)}(\tau) = \frac{\langle \tilde{\delta c}(\vec{q}, 0) \tilde{\delta c}^*(\vec{q}, 0) \tilde{\delta c}(\vec{q}, \tau) \tilde{\delta c}^*(\vec{q}, \tau) \rangle}{\langle |\tilde{\delta c}(\vec{q}, 0)|^2 \rangle^2}$$

Par ailleurs, on peut montrer ⁵⁰ [~~4~~] que les $\tilde{\delta c}(\vec{q}, t)$ sont des variables aléatoires gaussiennes: dans ces conditions, $g^{(1)}$ et $g^{(2)}$ sont reliées par [57] :

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

On voit ainsi qu'il n'est nécessaire que de discuter de la fonction de corrélation du champ diffusé, c'est-à-dire de la fonction de corrélation des fluctuations de concentration. On peut alors réécrire $g^{(1)}(\tau)$ sous la forme :

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0)]} \rangle}{S(\vec{q})}$$

La quantité au numérateur de cette expression est appelée facteur de structure dynamique, $F(\vec{q}, t)$.

Nous verrons dans ce qui suit diverses expressions limites de $g^{(1)}$ suivant les échelles spatiales et temporelles d'une expérience.

V-c) Différentes expressions de $g^{(1)}$

V-c-1) Cas de particules identiques sans interaction

Dans ce cas, on a $S(\vec{q}) = 1$ et tous les termes croisés dans l'expression du facteur de structure dynamique s'annulent: dans ces conditions, on a alors :

$$g^{(1)}(\tau) = \langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0)]} \rangle$$

On peut ainsi montrer que [42] :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-D_0 q^2 \tau}$$

où D_0 est le coefficient de diffusion d'une particule libre donné par :

$$D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_H}$$

R_H étant le rayon hydrodynamique des particules et η_0 la viscosité du solvant.

V-c-2) Cas de particules identiques corrélées sans interaction hydrodynamique

Dans ce cas, on a vu qu'il apparaissait dans le système une échelle spatiale caractéristique d , dont l'ordre de grandeur est la distance entre particules de soluté. Parallèlement à cette échelle de distance, on peut introduire deux temps caractéristiques τ_B et τ_l , ainsi définis :

- τ_B est le temps caractéristique de relaxation de la vitesse des particules de soluté. Un ordre de grandeur de τ_B est donné par $\tau_B = M/f$ où M est la masse des particules de soluté et f leur coefficient de friction. Pour des temps supérieurs à τ_B , on peut traiter le solvant comme un continuum. Ce temps n'a évidemment de sens que si les particules de soluté sont beaucoup plus lourdes que celles du solvant. Toutes les expériences de diffusion de lumière sont effectuées pour des temps $\tau \gg \tau_B$. Par exemple, pour des micelles, on aurait $\tau_B = 10^{-12}$ s.
- τ_l quant à lui est défini comme étant le temps nécessaire pour que la pseudo-structure locale, qui se manifeste dans le pic du facteur de structure, se renouvelle. Pour des temps

Inférieurs à τ_I , une particule se déplace librement à l'intérieur de la "cage" formée par ses plus proches voisins. Pour des temps supérieurs, il y a relaxation de cette cage et la particule "sent" la présence de ses plus proches voisins. Un ordre de grandeur de τ_I est donné par le temps nécessaire à une particule pour diffuser sur une distance d

$$\tau_I \approx \frac{d^2}{6D_o}$$

On peut alors effectuer un développement limité de $g^{(1)}$ aux temps courts, c'est-à-dire pour $\tau_B \ll \tau \ll \tau_I$. Dans ces conditions, on obtient [5e] :

$$\ln g^{(1)}(\tau) = 1 - D_{\text{eff}} q^2 \tau + \dots$$

où D_{eff} est donné par :

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_o}{S(q)}$$

On voit que le coefficient de diffusion aux temps courts s'exprime simplement en fonction d'une grandeur statique ($S(q)$). Deux expressions limites de D_{eff} sont intéressantes :

$$- q = 0$$

On obtient alors, en utilisant l'expression de $S(0)$ vue plus haut :

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_o}{kT} v \left[\frac{\partial \pi}{\partial \Phi} \right] = \frac{v}{f_o} \left[\frac{\partial \pi}{\partial \Phi} \right] = D_c ,$$

en posant $f_o = 6\pi\eta_o R_H$; on retrouve ainsi l'expression du coefficient de diffusion collectif D_c , tel qu'il serait mesuré dans une expérience de type gradient de concentration macroscopique. Par ailleurs, dans cette limite, on obtient une expression très simple de $g^{(1)}$ [6z] :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-D_c q^2 \tau}$$

- $q \gg q^*$

Dans ce cas, on a $S(q) = 1$ et donc $D_{\text{eff}} = D_0$. Par ailleurs, pour $q \gg q^*$, on peut montrer que [59] :

$$g^{(1)}(\tau) = \langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0)]} \rangle$$

$g^{(1)}$ se réduit donc au facteur de structure dynamique à une seule particule. Donc pour $q \gg q^*$, le coefficient de diffusion mesuré est un coefficient d'auto-diffusion, appelé coefficient d'auto-diffusion au temps court. En effet, pour $q \gg q^*$, on n'est sensible qu'à des déplacements des particules sur des distances $1/q$, donc très inférieurs à $d = 1/q^*$, et il n'y a pas d'effet de relaxation de la structure locale.

Pour des temps plus longs, il faut justement tenir compte de ces effets de mémoire pour décrire le comportement de $g^{(1)}$. En ce qui concerne la diffusion quasi-élastique de la lumière, nous ne serons en fait intéressés qu'au comportement de $g^{(1)}$ aux temps courts, ce qui nous donnera accès aux coefficients de diffusion collectifs D_C : en effet, nous avons vu dans le chapitre consacré à la diffusion de la lumière statique que, dans le cas de nos systèmes (micelles et microémulsions), nous étions dans le régime limite $q = 0$. On voit donc d'ores et déjà que nous n'aurons pas accès avec cette technique au facteur de structure à une particule et donc au coefficient d'auto-diffusion aux temps courts. Notons, par ailleurs, qu'il n'est pas possible d'obtenir d'information sur le facteur de structure dynamique à une particule sur toute la gamme de vecteurs d'onde accessibles à la diffusion de lumière dans le cas d'une suspension de particules identiques: en particulier, nous n'avons pas accès de cette manière au coefficient d'auto-diffusion aux temps longs c'est-à-dire à des temps τ tels que $\tau \gg \tau_1$.

V. c. 3. Effet des interactions hydrodynamiques

Il est bien connu que la relation vue plus haut entre coefficient de diffusion collectif et facteur de structure n'est plus vérifiée dès que la fraction volumique de phase dispersée dépasse quelques pour mille.

L'origine de ce désaccord réside dans le fait que les particules en suspension n'interagissent pas seulement par le biais de leur potentiel d'interaction, mais aussi du fait du champ de vitesse créé par chaque particule lors de son déplacement.

Si on se limite aux interactions hydrodynamiques de paires (ce qui sera suffisant pour calculer le terme linéaire en fraction volumique du développement en série des coefficients de diffusion), on peut alors montrer que D_{eff} est donné par :

$$D_{\text{eff}} = D_0 \frac{H(q)}{S(q)}$$

où $H(q)$ est donné par une intégrale faisant intervenir la fonction de distribution de paires et des termes de mobilité couplés à deux particules. Dans la limite $q = 0$, cette expression se réduit à [53] :

$$D_c(\phi) = \frac{\nu}{f_c(\phi)} \frac{\partial \pi}{\partial \phi}$$

où $f_c(\phi)$ est le coefficient de friction collectif décrivant l'effet des interactions hydrodynamiques dont la limite à ϕ nul est évidemment f_0 . On retrouve ainsi l'expression du coefficient de diffusion collectif macroscopique, que l'on peut obtenir par un calcul de thermodynamique des phénomènes irréversibles [61].

V. d. Effets de la polydispersité

V. d. 1. Effets de la polydispersité sur les mesures des coefficients de diffusion

Il est bien connu que, pour un système de particules sans interaction, la diffusion de la lumière est relativement insensible à un faible degré de polydispersité. En effet, la somme d'exponentielles de constantes de temps légèrement différentes n'est pas très différente d'une seule exponentielle dont la constante de temps est une certaine valeur moyenne des constantes de temps.

Dans le cas de systèmes monodispersés sans interaction, on a vu que $|g^{(1)}(\tau)| = e^{-\Gamma\tau}$ avec $\Gamma = Dq^2$. Dans le cas de systèmes polydispersés, on a alors $g^{(1)} = \int F(\Gamma) e^{-\Gamma\tau} d\Gamma$ où $F(\Gamma)$ est la fonction de distribution normalisée des temps de relaxation. On peut alors définir le temps de relaxation moyen $\langle \Gamma \rangle$ par $\langle \Gamma \rangle = \int \Gamma F(\Gamma) d\Gamma$ et développer $e^{-\Gamma\tau}$

autour de $\langle \Gamma \rangle$; on obtient ainsi :

$$e^{-\Gamma\tau} = e^{-\langle \Gamma \rangle \tau} \left[1 - (\Gamma - \langle \Gamma \rangle) \tau + \frac{(\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2}{2} \tau^2 + \dots \right]$$

$g^{(1)}(\tau)$ devient alors :

$$|g^{(1)}(\tau)| = e^{-\langle \Gamma \rangle \tau} \left[1 + \frac{\tau^2}{2!} \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^2 F(\Gamma) d\Gamma + \dots \right]$$

d'où l'on tire :

$$\ln |g^{(1)}(\tau)| = -\langle \Gamma \rangle \tau + \frac{1}{2!} \left| \frac{\mu^2}{\langle \Gamma \rangle^2} \right| (\langle \Gamma \rangle \tau)^2 - \frac{1}{3!} \left[\frac{\mu^3}{\langle \Gamma \rangle^3} \right]$$

$$(\langle \Gamma \rangle \tau)^3 + \dots$$

avec $\mu_n = \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^n F(\Gamma) d\Gamma$.

Cette analyse, valable pour de faibles polydispersités, permet d'avoir accès aux deux premiers moments de la fonction de distribution des temps de relaxation, $\langle \Gamma \rangle$ et μ_2 . On a ainsi la valeur moyenne et la largeur de la fonction de distribution. Dans le cas de particules petites devant la longueur d'onde, $F(\Gamma)$ représente simplement la fraction d'intensité diffusée par des particules de taille correspondante à Γ : or on sait que l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du volume (ou de la masse) des objets en suspension. Le coefficient de diffusion moyen obtenu par ce type d'analyse est alors donné par :

$$\langle D \rangle = \frac{\int M^2 D(M) f(M) dM}{\int M^2 f(M) dM}$$

où $D(M)$ est le coefficient de diffusion de l'espèce de masse M et $f(M)$ la fonction de distribution normalisée des masses des objets en suspension.

On peut montrer que ce type d'analyse est valable également dans le cas de systèmes en interactions [63], et que la moyenne du coefficient de diffusion effectif défini plus haut est du même type que celle calculée dans le cas de particules sans interaction.

V. d. 2. Cas des systèmes en forte interaction

L'analyse de l'influence de la polydispersité effectuée plus haut s'est limitée à des effets que l'on peut qualifier de triviaux. Il est cependant des circonstances où la polydispersité se manifeste de façon quelque peu plus subtile [64][65][66][67]. Nous avons dit plus haut que la diffusion de la lumière ne donne accès au facteur de structure dynamique à une seule particule que dans la limite des grands vecteurs d'onde; sinon, nous n'avons accès qu'aux modes collectifs de fluctuations de concentration. Néanmoins, on peut imaginer une situation où même le mode d'auto-diffusion peut se manifester en diffusion de la lumière. Qualitativement, supposons que l'on ait un système constitué de deux types de particules A et B en solutions, identiques en taille mais d'indices de réfraction (ou de polarisabilité) nettement différents. Dans ces conditions, le fait de permuter deux particules A et B produira une variation locale de l'indice et sera donc détectable en diffusion de la lumière. Dans de telles conditions, le mode d'auto-diffusion est couplé aux fluctuations d'indice dans le milieu (ce qui n'est pas le cas dans une solution de particules identiques). On a alors accès dans tout le domaine de vecteurs d'ondes accessibles à ces expériences aux coefficients d'auto-diffusion (temps court et temps long). Cette situation idéale n'est évidemment pas fréquente dans le cas des systèmes que nous étudions ici, mais il est possible de s'en approcher si on utilise les considérations suivantes : nous avons vu que l'amplitude diffusée par une particule est proportionnelle à son volume, donc à la puissance 3 de son rayon; une faible polydispersité de taille peut donc donner naissance à une situation comparable à celle décrite ci-dessus.

Pour donner une analyse plus quantitative de ces phénomènes, reprenons l'expression du facteur de structure dynamique en incluant les amplitudes diffusées par chaque particule :

$$F(\vec{q}, t) = \frac{1}{Na^2} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N a_i a_j e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0)]} \right\rangle$$

où a_i est l'amplitude diffusée par la particule i et $\overline{a^2}$ l'amplitude quadratique moyenne diffusée (moyenne sur la distribution des tailles). En toute généralité, on ne peut séparer dans cette expression les moyennes sur la distribution de taille des moyennes statistiques (ce qui revient à dire que positions des particules et tailles peuvent être corrélées). La dynamique du système ne peut être caractérisée que par un grand nombre de fonctions de corrélations croisées. Néanmoins, dans le cas "idéal" où les particules ne diffèrent que pour leur indice de réfraction, on peut réécrire le facteur de structure dynamique sous la forme :

$$F(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{Na^2} \sum_i \sum_j \overline{a_i a_j} \left\langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0)]} \right\rangle$$

Par ailleurs, on a $\overline{a_i a_j} = \overline{a^2} + (\overline{a^2} - \overline{a^2}) \delta_{ij}$, ce qui permet de réécrire $F(\vec{q}, t)$ sous la forme :

$$F(\vec{q}, \tau) = (1 - x) F^I(\vec{q}, \tau) + x F^S(\vec{q}, \tau)$$

avec $x = 1 - \overline{a^2} / \overline{a^2}$ ($x = 0$ pour un système monodisperse)

$$F^I(\vec{q}, \tau) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \left\langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_j(0)]} \right\rangle$$

$$F^S(\vec{q}, \tau) = \left\langle e^{i\vec{q} \cdot [\vec{r}_i(\tau) - \vec{r}_i(0)]} \right\rangle$$

La limite à $\tau = 0$ de l'expression du facteur de structure est donnée par :

$$F(\vec{q}, 0) = S(\vec{q}) = (1 - x) S^I(\vec{q}) + x$$

où $S^I(\vec{q})$ est le facteur de structure idéale tel qu'il a été défini plus haut.

On voit qu'il apparaît dans les quantités mesurées en diffusion de lumière une composante due aux modes d'auto-diffusion. Le poids relatif R de ce mode est alors donné par :

$$R = \frac{x}{(1-x) S^I(\vec{q})}$$

Pour \vec{q} grand (i.e. $|\vec{q}| \gg q^*$), on a $S^I(\vec{q}) = 1$ et pour de faibles polydispersités ($x \ll 1$), l'effet est très faible; par contre, pour $|\vec{q}| \ll q^*$, dans le cas de systèmes en interactions répulsives, on a $S^I(\vec{q}) \ll 1$; le poids du mode d'auto-diffusion peut alors devenir appréciable, même pour de faibles polydispersités. Toujours dans cette limite $|\vec{q}| \rightarrow 0$, on obtient [65] :

$$\lim_{|\vec{q}| \rightarrow 0} F(\vec{q}, \tau) = (1-x) S^I(0) e^{-D_C q^2 \tau} + x e^{-D_S q^2 \tau}$$

Le premier terme du membre de gauche de cette équation est le mode de fluctuations collectif et le second est le mode d'auto-diffusion. D_S est alors le coefficient d'auto-diffusion aux temps longs d'une particule. Bien évidemment, une telle analyse n'est rigoureuse que dans le cas idéal où les particules ne diffèrent que par leur indice de réfraction; mais comme nous l'avons dit plus haut, une très faible polydispersité de taille donne naissance à une polydispersité d'amplitude de diffusion (puisque les a_i sont proportionnels au cube du rayon) et on peut se ramener en première approximation au cas ci-dessus [65].

V. e. Variation des coefficients de diffusion avec la concentration

On a donc vu dans les chapitres précédents que les expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière donnent accès au coefficient de diffusion collectif D_C et, dans certains cas, au coefficient d'auto-diffusion aux temps longs D_S . On peut alors s'interroger sur les variations de ces coefficients avec la concentration de particules en solution.

V. e. 1. Cas de D_C

On a écrit D_C sous la forme :

$$D_C = \frac{v}{f_C(\phi)} \frac{\partial \pi}{\partial \phi}$$

Si on s'intéresse aux faibles fractions volumiques, on écrit alors :

$$D_C = D_0 (1 + \alpha_C \phi)$$

où α_C est le premier coefficient du viriel de D_C .

D'après l'expression de D_C , on a :

$$\alpha_C = B - \alpha'_C$$

où B est le coefficient du viriel de la pression osmotique et α'_C le coefficient du viriel de f_C .

Pour calculer α'_C , on peut se limiter aux interactions hydrodynamiques à 2 corps: dans le cas de sphères dures, on obtient alors [68][69] :

$$\alpha'_C \approx 6,5$$

et ainsi, puisque $B = 8$, $\alpha_C \approx 1,5$. Dans ce cas, il y a presque compensation des interactions directes par les interactions hydrodynamiques. Pour d'autres types de potentiels d'interactions $v(r)$, on a [63] :

$$\alpha_C = 1,5 \left[\frac{v_{SD}}{v} \right] + \frac{v_{SD}}{v} \int_{2R_{SD}}^{\infty} F(x) \left[1 - e^{-v(x)/kT} \right] dx$$

avec v_{SD} le volume de sphère dure, R_{SD} le rayon de sphère dure,

$$x = \frac{r}{2R_{SD}} \quad \text{et} \quad F(x) = 12x - \frac{15}{8x^2} + \frac{27}{64x^4} + \frac{75}{64x^5}$$

Rappelons qu'une telle expression ne prend en compte que les interactions hydrodynamiques à 2 corps et par ailleurs utilise l'approximation basse densité de la fonction de distribution de paires $g(r)$ (i.e. $g(r) = e^{-\beta v(r)}$).

En ce qui concerne le coefficient de diffusion collectif, on voit qu'il dépend très fortement des interactions directes entre particules: rappelons que ceci provient simplement de la normalisation du facteur de structure dynamique par le facteur de structure statique.

V. e. 2. Cas de D_S

On a vu plus haut que si on néglige complètement les interactions hydrodynamiques, alors on pouvait définir un coefficient d'auto-diffusion au temps court qui valait simplement D_0 , le coefficient de diffusion d'une particule libre. L'effet des interactions directes a alors totalement disparu. On peut alors espérer le même type de comportement quant au coefficient d'auto-diffusion au temps long, D_S , c'est-à-dire une très faible dépendance des interactions directes. Ceci provient du fait que, dans l'expression du facteur de structure dynamique à une seule particule, le facteur de structure statique n'apparaît pas.

On peut alors chercher le premier coefficient du viriel de D_S défini par :

$$D_S = D_0 (1 + \alpha_S \Phi)$$

Les valeurs obtenues théoriquement pour α_S , dans le cas de systèmes de sphères dures, sont très variées selon les auteurs (voir les références [70] et [71] pour une revue de ces valeurs). Néanmoins, un certain nombre d'auteurs obtiennent $\alpha_S = -2$ en négligeant les interactions hydrodynamiques [71][72][73]. En prenant en compte les interactions hydrodynamiques de la même façon que dans le cas du coefficient de diffusion collectif (i. e. selon l'approche de l'auteur de la référence [69]), cette valeur est plus ou moins modifiée selon les auteurs [72][74], mais reste voisine de -2.

Enfin, quelques auteurs ont envisagé d'autres types de potentiel d'interaction [71][75].

Signalons pour conclure que dans quelques cas [76][67], il a été observé que le coefficient d'auto-diffusion variait comme l'inverse de la viscosité du système.

V. f. Comparaison entre les différents coefficients de friction

Très souvent, on écrit le coefficient d'auto-diffusion aux temps longs sous la forme :

$$D_S = \frac{kT}{f_S(\Phi)}$$

où $f_S(\Phi)$ est un coefficient de friction.

On voit parfois dans la littérature [77][78] des relations entre coefficient d'auto-diffusion et coefficient de diffusion collectif du type :

$$\frac{D_C}{D_S} = \frac{v}{kT} \left[\frac{\partial \pi}{\partial \Phi} \right]$$

qui supposent égalité entre les deux coefficients de friction apparaissant dans chacun des coefficients de diffusion (f_C et f_S). Il est important de noter qu'une telle relation n'est pas vraie pour les raisons suivantes.

Il existe deux relations de Kubo pour chacun des deux coefficients d'auto-diffusion qui s'écrivent [79][80] :

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

$$D_C = \frac{v}{3NkT} \left[\sum_{i,j} \int_0^{\infty} dt \langle \vec{v}_i(t) \vec{v}_j(0) \rangle \right] \frac{\partial \pi}{\partial \Phi}$$

On voit alors immédiatement sur de telles formules que les deux coefficients de friction définis plus haut sont différents et que, donc, la relation proposée plus haut entre D_C et D_S est fautive. Par contre, le coefficient de friction apparaissant dans le coefficient de diffusion collectif est identique à celui qui est mesuré dans une expérience de sédimentation [81].

V. g. Cas particulier des systèmes micellaires

Le problème des systèmes micellaires en diffusion de la lumière est particulier en ce sens que les micelles ne sont pas des particules permanentes et peuvent échanger des monomères avec la solution. Par ailleurs, il y a également en solution des monomères. On a donc un

problème à deux espèces. Très souvent, ceci n'a pas d'importance car les micelles sont beaucoup plus grosses que les monomères et ceux-ci sont présents en très faible concentration. Néanmoins, dans le cas des tensio-actifs à courte chaîne (en C_8 par exemple), la concentration en monomères devient élevée et les nombres d'agrégation des micelles sont faibles; il n'est plus possible alors de négliger la présence des monomères et les phénomènes d'échange.

On peut alors introduire le temps τ_m , temps de vie d'une micelle constituée de m monomères (défini à partir du temps de relaxation de l'équilibre de micellisation-dissolution décrit au paragraphe B-IV). Si ce temps de vie est très supérieur au temps de corrélation mesuré en diffusion de lumière, alors on est effectivement ramené au problème de deux espèces indépendantes; dans ce cas, la fonction de corrélation du champ diffusé est la somme des contributions dues aux monomères et aux micelles. Elle s'écrit donc :

$$g_1(\tau) \propto C_1 e^{-D_1 q^2 \tau} + m C_m e^{-D_m q^2 \tau}$$

où C_1 est la concentration en monomères, D_1 le coefficient de diffusion d'un monomère, m le nombre d'agrégation, C_m la concentration de micelles et D_m le coefficient de diffusion d'une micelle. Si on ne cherche que la pente à l'origine de la fonction de corrélation, on mesurera un coefficient de diffusion moyen \bar{D} donné par :

$$\bar{D} = \frac{C_1 D_1 + m C_m D_m}{C_1 + m C_m}$$

Dans le cas où le temps de vie τ_m est très inférieur au temps de corrélation mesurée, on ne peut plus négliger les échanges monomères-micelles; dans ce cas, la fonction de corrélation du champ diffusé s'écrit:

$$g_1(\tau) \propto (C_1 + m C_m) e^{-D_{app} q^2 \tau}$$

et on mesure un coefficient de diffusion D_{app} qui prend en compte ce phénomène d'échange. Il se trouve que le calcul de D_{app} conduit à la même valeur que celle de \bar{D} donnée plus haut [82][83]. En fait, toute l'information sur les échanges est contenue dans la forme de la fonction de corrélation. Il est ainsi très difficile de distinguer entre les deux cas et ce

d'autant plus que les systèmes micellaires sont toujours au moins légèrement polydispersés et que de tels effets ne se manifestent que dans le cas d'amphiphiles à courte chaîne, systèmes où les expériences sont délicates du fait de la très faible intensité diffusée.

Pour la plupart des solutions micellaires, on est toujours dans le régime où le temps de vie des micelles est très supérieur au temps de corrélation; dans le cas des tensioactifs à 12 atomes de carbone, on a τ_m dans la gamme (10^{-3} -1 sec) [16], alors que le temps de corrélation est de l'ordre de 10^{-5} sec à un angle de 90° pour des micelles constituées de ces amphiphiles. Pratiquement, l'effet de la présence des monomères est très souvent négligeable et n'excède pas quelques pourcents pour des solutions très proches de la c.m.c. Dès que l'on s'écarte de la c.m.c., les valeurs des coefficients de diffusion coïncident avec les valeurs attendues pour les micelles. Il n'y a guère que pour les tensioactifs à courte chaîne (par exemple à 8 atomes de carbone) que de tels effets ont pu être mis en évidence [23].

VI - LES EXPERIENCES

VI-a) Les mesures d'intensité

Comme nous l'avons vu plus haut, il n'y a pas, dans le cas des systèmes que nous avons étudiés ici, d'anisotropie d'intensité diffusée. Il suffit donc de se placer à un angle donné pour les mesures d'intensité. En pratique, ce sera 90° .

On utilise pour ces expériences un laser source à argon ionisé Spectra Physics modèle 2020. La solution étudiée est contenue dans un tube cylindrique (type tube RMN) lui-même plongé dans un bain de toluène thermostaté à la température désirée (précision $\pm 0,05^\circ\text{C}$) par un bain Haake. Les mesures d'intensité sont réalisées à l'aide d'un photomultiplicateur câblé en comptage et relié à un compteur d'impulsions. La chaîne de mesure se comporte de façon linéaire jusqu'à un taux de comptage de 160.000 impulsions par seconde.

Les mesures effectuées sont relatives à un liquide étalon, choisi de telle sorte que l'intensité diffusée par ce liquide soit du même ordre de grandeur que celle diffusée par la solution à étudier. Dans notre cas, nous avons choisi le tétrachlorure de carbone. Pour un tel liquide, l'intensité diffusée à 90° est proportionnelle à la turbidité d'excès donnée par [44] :

$$\tau_{E}^{CCl_4} = \frac{32\pi^3 kT}{3\lambda^4 \beta_T} n_{CCl_4}^2 \left[\frac{\partial n_{CCl_4}}{\partial p} \right]_T^2$$

où β_T est la compressibilité isotherme, n_{CCl_4} l'indice du liquide et p la pression, alors que la turbidité d'excès d'une solution micellaire s'écrit :

$$\tau_{E}^M = \frac{32\pi^3}{3\lambda^4} n_m^2 \left[\frac{\partial n_m}{\partial \phi} \right]^2 kT \frac{\phi}{\left[\frac{\partial \pi}{\partial \phi} \right]}$$

L'intensité diffusée par la solution micellaire normalisée par celle diffusée par CCl_4 s'écrit alors :

$$i = \frac{n_m}{n_{CCl_4}} \left[\frac{\left[\frac{\partial n_m}{\partial \phi} \right]}{\left[\frac{\partial n_{CCl_4}}{\partial p} \right]} \right]^2 \beta_T \phi \left[\frac{\partial \pi}{\partial \phi} \right]^{-1}$$

expression où l'on a corrigé les turbidités d'excès d'un facteur $1/n$ dû à la géométrie cylindrique des expériences. On peut alors calculer la limite pour $\phi \rightarrow 0$ du rapport ϕ/i :

$$\begin{aligned} \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\phi}{i} &= \frac{n_{CCl_4}}{n_o} \left| \left[\frac{\partial n_{CCl_4}}{\partial p} \right] \right| / \left| \left[\frac{\partial n_m}{\partial \phi} \right] \right|^2 \frac{1}{\beta_T} \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\partial \pi}{\partial \phi} \\ &= \frac{n_{CCl_4}}{n_o} \left[\frac{\left[\frac{\partial n_{CCl_4}}{\partial p} \right]}{\left[\frac{\partial n_m}{\partial \phi} \right]} \right]^2 \frac{1}{\beta_T} \frac{kT}{v} \end{aligned}$$

où n_0 est l'indice du solvant de la solution étudiée et v le volume d'une micelle. Dans le cas de CCl_4 , on a :

$$n_{\text{CCl}_4} = 1,46 \left[\frac{\partial n_{\text{CCl}_4}}{\partial p} \right] = 52,8 \cdot 10^{-12} \text{ cgs} \quad \beta_T = 106 \cdot 10^{-12} \text{ cgs}$$

$T = 298 \text{ K}$

Par ailleurs, le volume d'une micelle est donné par :

$$v = a \frac{\bar{v}}{n}$$

où a est le nombre d'agrégation, \bar{v} le volume molaire partiel du tensio-actif utilisé et n le nombre d'Avogadro. En ce qui nous concerne, les mesures d'intensité ont été effectuées sur des solutions micellaires de dodécyl triméthylammonium bromure pour lequel :

$$\bar{v} = 295,5 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

On arrive ainsi pour la limite à $\phi = 0$ à la formule suivante :

$$\lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\phi}{i} = 3,38 \cdot 10^{-3} n_0^{-1} \left[\frac{\partial n_m}{\partial \phi} \right]^{-2} \frac{1}{a}$$

qui permet de déterminer le nombre d'agrégation des micelles à partir des mesures d'intensité extrapolées à fraction volumique nulle.

Remarquons que ces formules donnent les intensités diffusées d'excès: il faut donc soustraire des mesures d'intensité la contribution du solvant. Dans notre cas, il s'agit d'une solution de tensio-actifs dont la concentration est la concentration micellaire critique. Pratiquement, on mesure l'intensité diffusée en fonction de la concentration de tensio-actifs, ce qui permet de déterminer la concentration micellaire critique: en effet la c.m.c. se manifeste par une rupture de pente de la courbe i fonction de la concentration de tensio-actifs. Une fois la c.m.c. déterminée, il suffit de soustraire aux intensités mesurées pour des concentrations supérieures à la c.m.c. l'intensité mesurée pour une solution de concentration égale à la c.m.c.

La seule difficulté de ces expériences réside dans la faible intensité diffusée par des solutions micellaires (en particulier pour celles où la concentration de sel est faible) : ceci exige un nettoyage poussé des tubes contenant les solutions, qui sont elles-mêmes filtrées sur des filtres Millipore (0,22 μm).

VI-b) Les mesures dynamiques

En ce qui concerne les mesures dynamiques, nous avons utilisé pour ce travail la méthode de détection homodyne qui consiste simplement à calculer en temps réel la fonction de corrélation du signal de sortie du photomultiplicateur de détection. Pour tous les détails concernant cette technique de traitement du signal, désormais classique, on pourra se reporter aux références [42][45][46][47].

Le photomultiplicateur étant câblé en comptage, on utilise un corrélateur digital qui compte les impulsions délivrées par le photomultiplicateur et calcule en temps réel la quantité $\langle n(t, \tau) n(t+N\tau, \tau) \rangle$ où $n(t, \tau)$ est le nombre d'impulsions délivrées par le photomultiplicateur entre t et $t+\tau$; τ est ici le temps d'échantillonnage.

Le corrélateur que nous avons utilisé a été construit au laboratoire par A. Clouqueur et J.C. Bernard. C'est un corrélateur à 4 bits (on peut donc compter jusqu'à 15 impulsions par période d'échantillonnage) qui présente la particularité d'être constitué de 3 zones de 35 points et d'une zone de 7 points (la fonction de corrélation est aussi calculée sur 112 points), le temps d'échantillonnage de chaque zone pouvant être un multiple entier (1, 2, 4 ou 8) de la zone précédente. Ceci permet d'explorer en une seule expérience des temps longs tout en ayant un nombre de points raisonnable au début de la fonction de corrélation. En effet, dans le cas de systèmes polydisperses, on cherchera toujours à déterminer les deux premières dérivées à l'origine de la fonction de corrélation (cf. V.d.1) ; dans ce cas, il faut absolument connaître précisément la ligne de base du signal mesurée (ce qui implique de calculer la fonction de corrélation à des temps très longs) et le comportement à l'origine de la fonction de corrélation.

Une fois de plus, la difficulté essentielle de ce type d'expériences réside dans le fait que les intensités diffusées sont très faibles. Le passage d'une poussière dans le faisceau laser peut détériorer considérablement le signal. Pour éviter tout problème de ce type, on accumule une série d'expériences relativement courtes (environ 10^6 opérations élémentaires) en prenant soin de comparer à l'issue de chacune d'elles la valeur des 7 derniers canaux du corrélateur à la valeur de la ligne de base théorique que l'on peut calculer: en effet pour N tendant vers l'infini, on a :

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \langle n(t, \tau) n(t+N\tau, \tau) \rangle = \langle n(t, \tau) \rangle^2$$

On peut donc calculer la valeur théorique du signal aux temps très longs, connaissant le nombre d'impulsions moyen délivrées par le photomultiplicateur: si les deux valeurs ainsi déterminées diffèrent de plus d'une quantité déterminée à l'avance, l'expérience est rejetée.

CHAPITRE F

LES EXPERIENCES D'AUTO-DIFFUSION

I-INTRODUCTION

I-a) Quelques généralités sur les mesures de coefficients d'auto-diffusion

Depuis quelques années le nombre de techniques permettant d'avoir accès aux coefficients d'auto-diffusion de molécules constituant les liquides ou de macromolécules en suspension, s'est considérablement accru. On peut grossièrement diviser l'ensemble de ces techniques en deux grandes familles :

-les expériences de type diffusion de rayonnement (lumière ou neutrons). Les techniques d'écho de spins en diffusion de neutrons [84] ou de diffusion quasi-élastique de la lumière mesurent toutes deux le facteur de structure dynamique à N particules (dans la gamme de vecteurs d'ondes qui leur est propre). Or comme nous l'avons vu dans le chapitre consacré à la diffusion de la lumière, ce facteur de structure se réduit au facteur de structure dynamique à une particule pour des vecteurs d'ondes situés bien au-delà des oscillations du facteur de structure statique. On a donc ainsi accès, avec ces deux techniques, à un coefficient d'auto-diffusion aux temps courts (voir chapitre diffusion de lumière). Le choix de l'une de ces deux techniques est lié aux échelles spatiales caractéristiques du système étudié (neutrons pour de petits objets tels que les micelles, diffusion de lumière pour des objets de taille supérieure telles que les billes de latex). Par ailleurs, il est possible en diffusion quasi-élastique de la lumière de mesurer un coefficient d'auto-diffusion, dans toute la gamme de vecteurs d'onde accessibles, dans le cas de systèmes polydispersés en interaction répulsive (voir le chapitre précédent consacré à la diffusion de la lumière).

- les expériences de diffusion de traceurs . Le principe de ces techniques est le suivant : on utilise des systèmes où une fraction des molécules ou macromolécules a été "marquée" de quelque manière que ce soit ; les expériences sont réalisées à concentration globale de particules uniforme mais on crée un gradient de concentration de particules marquées : on mesure alors la relaxation de ce gradient de concentration ; dans la mesure où le marquage n'affecte pas les propriétés thermodynamiques du système étudié on obtient ainsi le coefficient d'auto-diffusion de la molécule marquée puisqu'il n'apparaît aucun gradient de potentiel chimique, la concentration globale étant uniforme. Les techniques de marquage peuvent être variées ; on peut utiliser des traceurs radioactifs, des colorants, des molécules photochromes (i.e. des molécules dont les propriétés spectrales sont modifiées par excitation optique) ou des molécules fluorescentes. On peut rattacher à cette classe d'expériences, les techniques d'écho de spin en résonance magnétique nucléaire.

l-b) Intérêt des techniques optiques

On sait que le temps caractéristique de diffusion τ est donné par:

$$\tau = \frac{l^2}{D}$$

où l est la distance sur laquelle on observe la diffusion et D le coefficient d'auto-diffusion. Si par exemple on veut mesurer un D de l'ordre de 10^{-8} $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (cas des solutions semi-diluées de polymères) à l'aide d'une technique du type traceurs radioactifs, on a l de l'ordre de 1cm : on obtient ainsi $\tau \sim 10^8 \text{sec}$, c'est-à-dire τ de l'ordre de 3 ans. Il est évident que l'on a intérêt à se placer dans des conditions expérimentales telles que la distance caractéristique l soit très petite. Si dans l'exemple ci-dessus, on prend $l \sim 1\mu\text{m}$, on obtient alors $\tau \sim 1\text{sec}$, ce qui est nettement plus raisonnable. De telles distances caractéristiques peuvent être facilement obtenues par voie optique, en utilisant par exemple des figures d'interférences lumineuses. Les deux techniques optiques basées sur ce principe sont la diffusion Rayleigh Forcée et le Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment (R. F. A. P.).

Dans le cas de la diffusion Rayleigh Forcée, on utilise des marqueurs photochromes. Les molécules photochromes situées dans les franges brillantes subissent alors une modification photochimique conduisant soit à une modification de l'indice du système soit à l'apparition d'une bande d'absorption [85][86]. On obtient alors un réseau optique (de phase dans le premier cas, d'amplitude dans le second) qui diffracte un faisceau sonde. L'analyse temporelle de l'intensité diffractée donne alors la dynamique de relaxation du réseau. Les principales applications de cette technique furent l'étude de la diffusion de masse dans les cristaux liquides [87] et des phénomènes de reptation dans les solutions semi-diluées de polymères [88].

En ce qui concerne le Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment, on utilise des marqueurs fluorescents. Dans ce cas les molécules fluorescentes situées dans les franges brillantes de la figure d'interférences subissent une modification photochimique irréversible dont le résultat est l'obtention de molécules non fluorescentes. La relaxation du réseau de concentration est alors observée par simple mesure de l'intensité de fluorescence.

1-c) Choix d'une technique expérimentale

Chacune des deux techniques optiques présentées brièvement ci-dessus présente son lot d'avantages et d'inconvénients. En ce qui nous concerne nous avons choisi d'effectuer les mesures d'auto-diffusion par la technique de Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment. Les raisons de ce choix sont les suivantes :

- il existe un très grand nombre de marqueurs fluorescents qui peuvent être photoblanchis et on peut toujours espérer trouver le marqueur adapté au système étudié.

- le principe de détection dans le cas de la technique R.F.A.P. est beaucoup plus simple. En effet dans cette technique la détection est incohérente ; il n'y a donc pas de problème d'hétérodyne comme en Rayleigh Forcé. Par ailleurs du fait que la détection n'est pas basée sur un phénomène de diffraction il n'y a pas de problème de réglage d'angle de

Bragg.

- enfin dans le cas de la technique R.F.A.P. le processus photochimique utilisé est irréversible ; il n'y a donc à priori aucune limite supérieure aux temps caractéristiques de diffusion accessibles. Ce n'est pas le cas de la technique Rayleigh Forcé où très souvent la forme excitée du chromophore utilisé a une durée de vie limitée qui peut d'ailleurs être très brève.

Dans ce qui suit nous présenterons donc en détail les expériences de Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment, après avoir rappelé quelques généralités sur la Fluorescence.

II LA FLUORESCENCE

En ce qui nous concerne les mécanismes détaillés mis en jeu dans les phénomènes de fluorescence nous importent peu. Nous nous contenterons simplement de rappeler quelques généralités sur les propriétés des marqueurs fluorescents en solution, puis de discuter brièvement du photoblanchiment. Pour plus de détails sur les aspects théoriques et pratiques de la fluorescence on pourra consulter la référence [88].

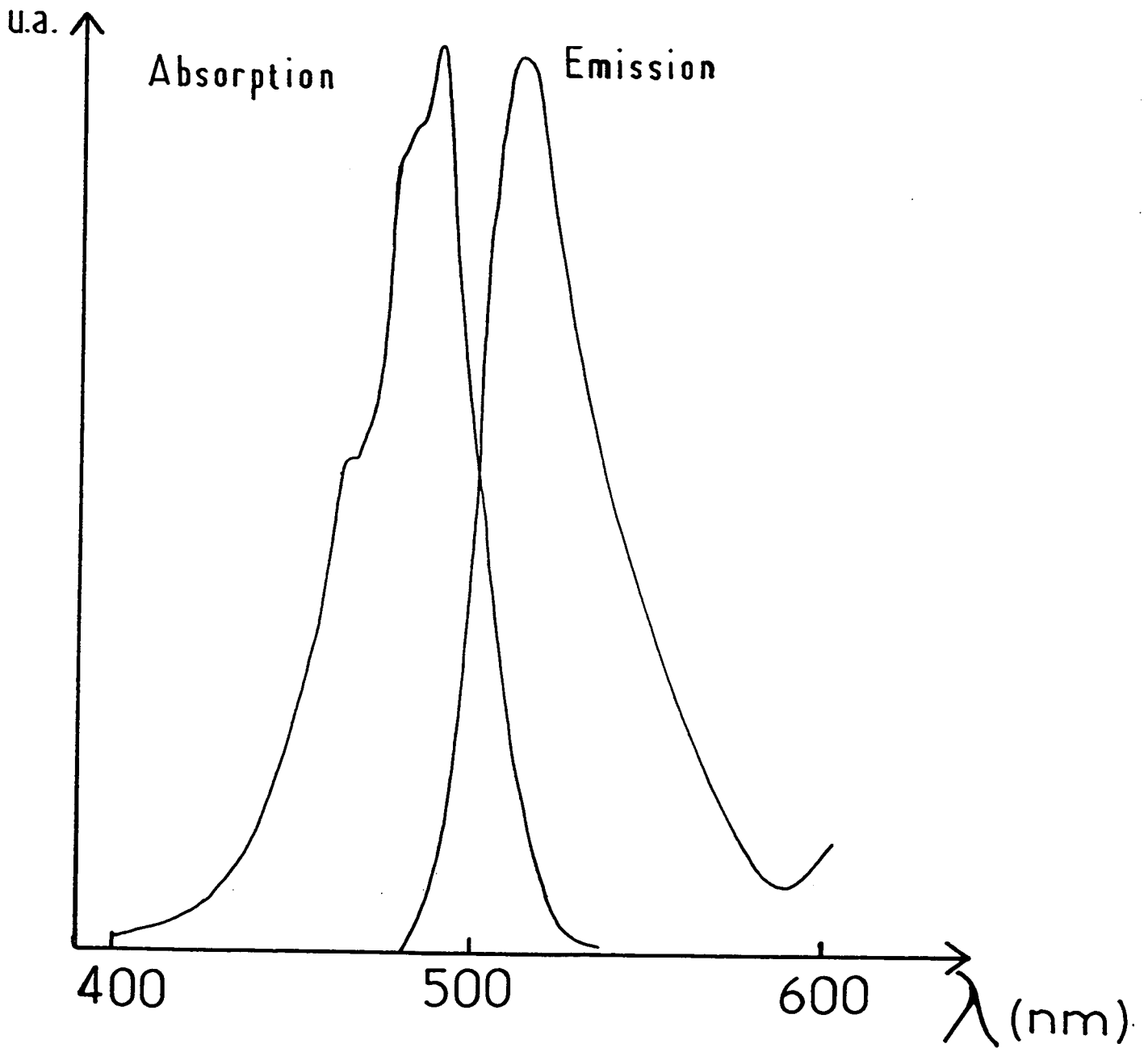
II-a) Généralités à propos des marqueurs en solution

Du point de vue de l'utilisateur, il importe tout d'abord de savoir quelles sont les longueurs d'ondes absorbées par ses marqueurs, et celle réémises lors de la désexcitation. On cherchera donc dans un premier temps à obtenir les spectres d'absorption et d'émission du marqueur utilisé. Un tel exemple de spectres est donné sur la figure F1. On notera que les deux spectres sont symétriques, ce qui est une propriété commune à tous les marqueurs.

Dans un second temps, on peut chercher à mesurer l'efficacité du marqueur en solution. En effet pour qu'un marqueur soit efficace, il faut tout d'abord qu'il absorbe un grand nombre de photons et qu'ensuite la

Fig.F 1

Sprectre d'absorption et d'émission de la fluorescéine dans l'eau.



probabilité de ré-émission d'un photon lors de la désexcitation soit grande. On caractérise alors l'efficacité du marqueur par deux grandeurs :

a) Le coefficient d'extinction ϵ du milieu défini par la relation suivante :

$$I_A = I_0 (1 - e^{\epsilon \cdot c \cdot l})$$

où I_0 est l'intensité incidente, I_A l'intensité absorbée, c la concentration en marqueur et l l'épaisseur du milieu traversée.

b) le rendement quantique ϕ de la conversion défini par :

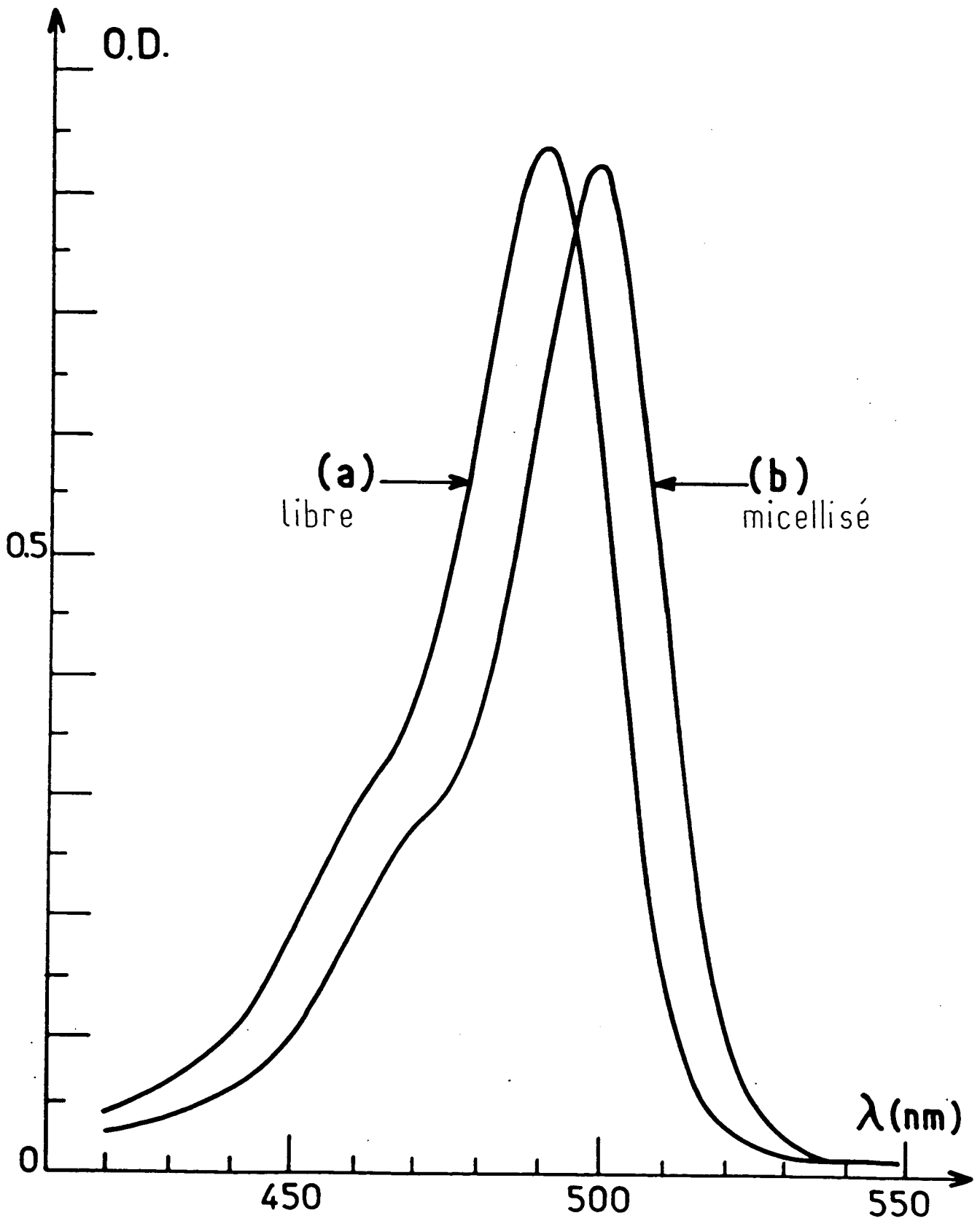
$$\phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Il faut à ce stade remarquer que aussi bien les spectres (abs. et em.) que ces deux quantités dépendent très fortement de l'environnement du marqueur. Nous montrons sur la figure F.2 les spectres d'absorption du marqueur utilisé pour les expériences d'auto-diffusion dans les systèmes micellaires : ces deux spectres sont obtenus dans le cas a) pour le marqueur libre dans l'eau et dans le cas b) pour le marqueur en présence d'une solution micellaire. On notera sur cet exemple le net décalage du maximum d'absorption. De nombreux paramètres physico-chimiques peuvent modifier les propriétés des marqueurs fluorescents : on citera parmi eux la température, le pH, la force ionique et la viscosité des solutions étudiées.

Par ailleurs de nombreux phénomènes parasites (auto-absorption, aggrégation, formation d'excimères ou diffusion Rayleigh) peuvent entacher d'erreurs systématiques des mesures quantitatives. En pratique on peut s'affranchir de ces phénomènes en travaillant à de faibles concentrations de marqueurs, typiquement inférieures à 10^{-3} M/l.

Pour en finir avec les divers phénomènes qui peuvent perturber les expériences de fluorescence il faut citer la présence d'impuretés en solution. Ces impuretés peuvent réagir avec les marqueurs, excités ou non, pour former des molécules non fluorescentes. Ces phénomènes sont regroupés sous le nom générique de "quenching". Une source de

Fig.F2



Le "quenching" très répandue est l'oxygène dissous dans les solutions. Les mécanismes mis en jeu dans ce cas sont mal compris mais terriblement efficaces ; les mesures absolues de fluorescence nécessitent donc un dégazage soigneux des solutions.

II-b) Les applications de la fluorescence

Il s'agit là probablement d'un des aspects les plus extraordinaires de la fluorescence. La diversité des applications est à proprement parler étonnante.

Elles vont des techniques de visualisation en microscopie, aux études locales telles que la dépolarisation de fluorescence résolue dans le temps. Dans le cas des systèmes micellaires des techniques de déclin de fluorescence permettent par exemple des mesures de nombre d'agrégation. Bien entendu la grande sensibilité des méthodes fluorimétriques en fait un outil de choix pour la détection d'impuretés naturellement fluorescentes.

II-c) Le photoblanchiment

Parmi les phénomènes susceptibles d'entacher d'erreur les mesures quantitatives réalisées en fluorescence, nous avons omis de citer le photoblanchiment que nous allons décrire brièvement ici. En effet si dans la plupart des utilisations de la fluorescence on tente par tous les moyens de supprimer ou d'éviter ce phénomène, c'est justement celui-ci qui est mis à profit dans les expériences d'auto-diffusion.

La littérature sur ce sujet est relativement peu abondante [90] [91]. En particulier les mécanismes mis en jeu ne sont pas connus de façon précise. Il semble néanmoins prouvé que le photoblanchiment ne mette en jeu que des mécanismes à un seul photon et que les cinétiques de photoblanchiment puissent être convenablement approchées par une cinétique du premier ordre. Dans ce cas si on considère la propagation d'une onde lumineuse d'intensité I_0 suivant Oz dans une solution de marqueurs fluorescents caractérisés par leur coefficient d'extinction ϵ on peut écrire l'évolution de la concentration C en fonction du temps :

$$\dot{c}(t) = - \epsilon B^{-1} I_0 c(t) \quad (\text{II-1})$$

où B est l'efficacité du photoblanchiment (*). On a supposé ici que la concentration en marqueurs ou l'épaisseur du milieu était suffisamment faible pour pouvoir négliger la variation d'intensité de l'onde lumineuse suivant Oz.

III MESURES DE COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION PAR R. F. A. P.

III-a Introduction

Les premières expériences de R. F. A. P. ont été essentiellement réalisées par des biophysiciens qui étudiaient la diffusion des phospholipides constituant les membranes cellulaires [92]. Le principe de ces expériences est le suivant : dans un premier temps on soumet la membrane à un éclairage intense qui crée un "trou de concentration" en phospholipides marqués, à l'aide d'un faisceau laser focalisé sur la surface ; dans un second temps on suit l'évolution de ce "trou de concentration" en éclairant la membrane avec exactement le même faisceau mais très atténué ; l'évolution de l'intensité de fluorescence avec le temps permet alors d'avoir accès au coefficient de diffusion des phospholipides. L'inconvénient majeur de ce type de technique réside dans le fait qu'il faut connaître de façon précise la distribution d'éclairage dans la tâche laser et la taille de celle-ci ; par ailleurs avec une telle géométrie l'équation de diffusion n'a pas de solution analytique simple. Cette difficulté peut être levée en utilisant une distribution d'éclairage périodique produite soit par projection d'une grille [93] soit, comme en Rayleigh Forcé, par une figure d'interférences entre deux faisceaux laser. [94]. C'est cette dernière méthode que nous décrivons dans ce qui suit.

(*) (B est le nombre moyen de photons absorbés par un marqueur avant d'être détruit).

III-b) TheorieIII-b-1 *Hypothèses du calcul*

Dans tout ce qui suit on supposera le milieu éclairé par une distribution sinusoïdale d'intensité d'extension infinie (on montrera plus loin l'effet dû à la dimension finie de la tâche laser) :

$$I(\vec{r}, t) = \begin{cases} \frac{I_B}{2} [1 + \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}] & \text{pendant la phase de photo-} \\ & \text{blanchiment } t \in [-T, 0] \\ \frac{\lambda I_B}{2} [1 + \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}] & \lambda \ll 1 \text{ pendant la phase de} \\ & \text{recouvrement } t > 0. \end{cases}$$

où \vec{q}_0 est le vecteur d'onde de la figure d'interférences et est relié à l'interfrange i_0 par :

$$| \vec{q}_0 | = \frac{2\pi}{i_0}$$

On supposera par ailleurs que la concentration en marqueurs est suffisamment faible pour négliger la variation d'intensité lumineuse dans l'épaisseur de l'échantillon.

III-b-2 *Résultats généraux*

Si à l'instant $t = 0$, on a une distribution de sondes fluorescentes $C(\vec{r}, t = 0)$, cette distribution évoluera selon la loi de diffusion :

$$\frac{\partial C(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 C(\vec{r}, t)$$

où D est le coefficient d'auto-diffusion de la sonde.

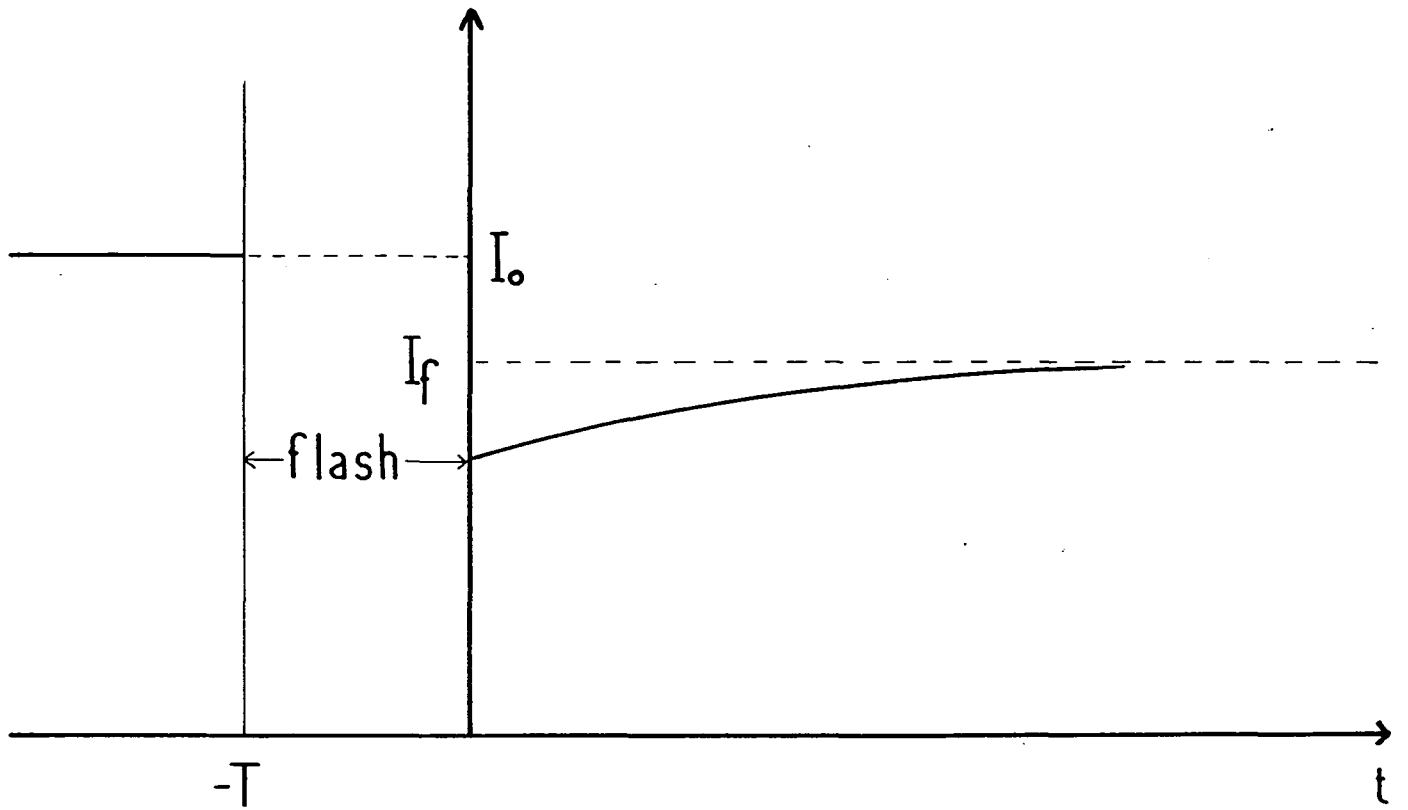
Par ailleurs aux temps $t > 0$, l'intensité de fluorescence recueillie sera proportionnelle à une quantité $F(t > 0)$ définie par :

$$F(t > 0) = \int C(\vec{r}, t) I(\vec{r}, t > 0) d^3 r \quad (\text{III-2})$$

où l'intégrale est calculée sur le volume éclairé.

Fig.F3 :

Allure du signal de fluorescence



Ces deux équations deviennent dans l'espace de Fourier :

$$c(\vec{q}, t) = c(\vec{q}, 0) e^{-Dq^2 t} \quad (\text{III-3})$$

$$F(t > 0) = \int d^2q \tilde{C}(\vec{q}, t) \tilde{I}(-\vec{q}, t > 0)$$

On a donc en toute généralité (i.e. quel que soit le profil d'éclairement utilisé et le profil de concentration qui en résulte)

$$F(t > 0) = \int d^2q \tilde{C}(\vec{q}, 0) \tilde{I}(-\vec{q}, t > 0) e^{-Dq^2 t} \quad (\text{III-4})$$

Dans notre cas le profil d'éclairement est sinusoïdal et on a :

$$\tilde{I}(-\vec{q}, t > 0) = \frac{\lambda I_B}{2} \left[\delta(\vec{q}) + \frac{\delta(\vec{q} - \vec{q}_0) + \delta(\vec{q} + \vec{q}_0)}{2} \right]$$

d'où

$$F(t > 0) = \frac{\lambda I_B}{2} \left[\tilde{C}(0, 0) + \frac{1}{2} (\tilde{C}(\vec{q}_0, 0) + \tilde{C}(-\vec{q}_0, 0)) e^{-Dq_0^2 t} \right]$$

On voit donc que, quelle que soit la forme exacte du profil de concentration créé lors de l'étape de photoblanchiment, la dépendance temporelle du signal de fluorescence permet d'avoir accès très simplement au coefficient d'autodiffusion dès l'instant où les profils d'illumination utilisés sont sinusoïdaux. On voit donc ici tout l'intérêt de ce type d'expériences qui ne nécessitent qu'une simple mesure de l'interfrange de la figure d'interférences. Le signal de fluorescence aura alors l'allure donnée sur la figure F.3.

D'un point de vue pratique l'amplitude de variation du signal de fluorescence sera toujours très petite : il sera donc nécessaire de recourir à des techniques de détection du type modulation et amplification par détection synchrone que nous décrivons ci-dessous.

III-b-3 Utilisation d'une modulation de phase

On supposera donc maintenant que la figure d'éclairement, lors de la phase de recouvrement, est modulée en phase. On aura donc :

$$I(\vec{r}, t > 0) = \frac{\lambda I_B}{2} [1 + \cos(\vec{q}_0 \cdot \vec{r} + \phi(t))]$$

ce qui conduit à :

$$F(t > 0) = \frac{\lambda I_B}{2} [\tilde{C}(0,0) + \tilde{C}(\vec{q}_0,0) e^{-Dq_0^2 t} \cos \phi(t)]$$

(où on a supposé $\tilde{C}(-\vec{q}_0,0) = \tilde{C}(\vec{q}_0,0)$).

Si on prend $\phi(t) = u \sin \omega t$, il reste alors à décomposer $\cos \phi(t)$ en série de Fourier, ce qui donne :

$$F(t > 0) = \sum_{n=0}^{\infty} f_{2n}(t) \cos 2n\omega t$$

$$f_0(t) = \frac{\lambda I_B}{2} [\tilde{C}(0,0) + J_0(u) \tilde{C}(\vec{q}_0,0) e^{-Dq_0^2 t}]$$

$$f_{2n}(t) = \lambda I_B \cdot J_{2n}(u) \cdot \tilde{C}(\vec{q}_0,0) \cdot e^{-Dq_0^2 t}$$

où les $J_k(u)$ sont les fonctions de Bessel d'ordre k .

D'un point de vue pratique, les fonctions $J_k(u)$ étant rapidement décroissantes avec k , on choisit de mesurer l'harmonique 2 du signal de fluorescence et on fixe u de façon à avoir $J_2(u)$ maximale soit $u \approx 3,05$ et ainsi $J_2(u) = 0,48$.

Remarquons que, comme on pouvait s'y attendre d'ailleurs, il n'apparaît dans le signal de fluorescence que des harmoniques pairs de la fréquence de modulation. Si par contre il se produit un écoulement dans

l'échantillon, on peut se convaincre rapidement qu'il apparaît des harmoniques d'ordre impair ; cela constitue un excellent moyen de contrôle de la qualité des expériences. Par ailleurs notons que la présence d'un réseau de concentration fixe se traduit par un signal à 2ω constant dans le temps ; ceci peut se produire dans le cas de systèmes à grande surface spécifique (matériaux poreux par exemple), présentant ainsi de nombreux sites d'adsorption du marqueur.

III-C Quelques remarques supplémentaires

Nous avons présenté ci-dessus le principe d'une expérience de R.F.A.P. dans des conditions de fonctionnement idéales. Il est bon toutefois de s'interroger sur un certain nombre de phénomènes pouvant entacher les mesures d'erreurs systématiques ; il s'agit essentiellement du photoblanchiment parasite dans la phase de recouvrement de la fluorescence et de l'effet du nombre fini de franges.

III-C-1 *Photoblanchiment parasite durant la phase de recouvrement de la fluorescence*

Si on suppose que durant la phase de recouvrement, le faisceau faible blanchit les sondes fluorescentes, il faut alors réécrire l'équation de diffusion qui devient :

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \nabla^2 c(\vec{r}, t) - \epsilon B^{-1} I(\vec{r}, t > 0) \vec{c}(\vec{r}, t)$$

où le second terme du membre de droite représente l'effet du photoblanchiment parasite lors de la phase de recouvrement (on suppose ici explicitement que la cinétique de photoblanchiment est du premier ordre).

Durant la phase de recouvrement en présence de modulation, on peut remplacer $I(\vec{r}, t > 0)$ par sa valeur moyenne temporelle (ceci est valable dès l'instant où la période de modulation est plus petite que tous les

autres temps caractéristiques, $(Dq^2)^{-1}$ et le temps caractéristique de la cinétique de photoblanchiment). On obtient ainsi :

$$\langle I(r,t > 0) \rangle = \frac{\lambda I_B}{2} [1 + J_0(u) \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}]$$

Dans l'espace de Fourier on a alors :

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial t} (\vec{q}, t) = - Dq^2 \tilde{C}(\vec{q}, t) - \frac{\lambda I_B}{2B} \in [\tilde{C}(\vec{q}, t) + \frac{J_0(u)}{2} (\tilde{C}(\vec{q} - \vec{q}_0) + \tilde{C}(\vec{q} + \vec{q}_0))]$$

On peut alors considérer que l'effet essentiel de la modulation est d'annuler le contraste des franges (ceci revient à dire que $J_0(u) \ll 1$) ; dans ce cas on obtient le temps caractéristique τ de relaxation de la composante de Fourier $\tilde{C}(\vec{q}, t)$:

$$\tau^{-1} = Dq^2 + \frac{\lambda I_B}{2B} \in$$

Un tel résultat est facilement exploitable expérimentalement puisqu'il suffit de tracer τ^{-1} en fonction de q^2 ; si l'ordonnée à l'origine est non nulle, on peut alors soupçonner la présence de photoblanchiment parasite. Notons néanmoins que cela ne constitue pas une preuve suffisante ; en effet si le photoblanchiment est réversible avec une constante de temps τ_{rev} on obtient le même type de loi, à savoir :

$$\tau^{-1} = Dq^2 + \tau_{rev}^{-1}$$

Mais dans ce cas l'ordonnée à l'origine est indépendante de la puissance lumineuse utilisée ; on peut donc facilement lever l'ambiguïté en faisant varier l'intensité lumineuse.

III-C-2) Effet du nombre fini de franges

Qualitativement on voit que si le nombre de franges est trop petit à l'intérieur de la tâche laser, il va y avoir un mélange des cinétiques de

relaxation du réseau de franges infini et de la tâche laser. Il est bon de préciser ce phénomène afin d'estimer l'erreur commise sur la détermination du coefficient de diffusion en fonction du nombre de franges.

Pour faire ce calcul nous supposons que la cinétique de photoblanchiment est du premier ordre et que le profil de l'illumination utilisé est une gaussienne modulée par une sinusoïde. La formule (III-4) donne l'expression du signal de fluorescence en fonction de $\tilde{C}(\vec{q}, 0)$, transformée de Fourier du profil au temps $t=0$, et de $\tilde{I}(-\vec{q}, t > 0)$, transformée de Fourier du profil d'illumination lors de la phase de lecture. Il faut donc calculer ces deux quantités :

Nous avons :

$$I(\vec{r}, t) = \begin{cases} \frac{I_B}{2} [1 + \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}] e^{-r^2/\omega^2} & -T < t < 0 \\ \frac{\lambda I_B}{2} [1 + \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}] e^{-r^2/\omega^2} & t > 0 \end{cases}$$

d'où

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{q}, t < 0) = & \frac{I_B \omega^2 \pi}{2} \left[e^{-\frac{\omega^2}{4} (q_x^2 + q_y^2)} + \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x - q_0)^2 + q_y^2]} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x + q_0)^2 + q_y^2]} \right] \end{aligned}$$

et une formule équivalente pour $\tilde{I}(\vec{q}, t > 0)$.

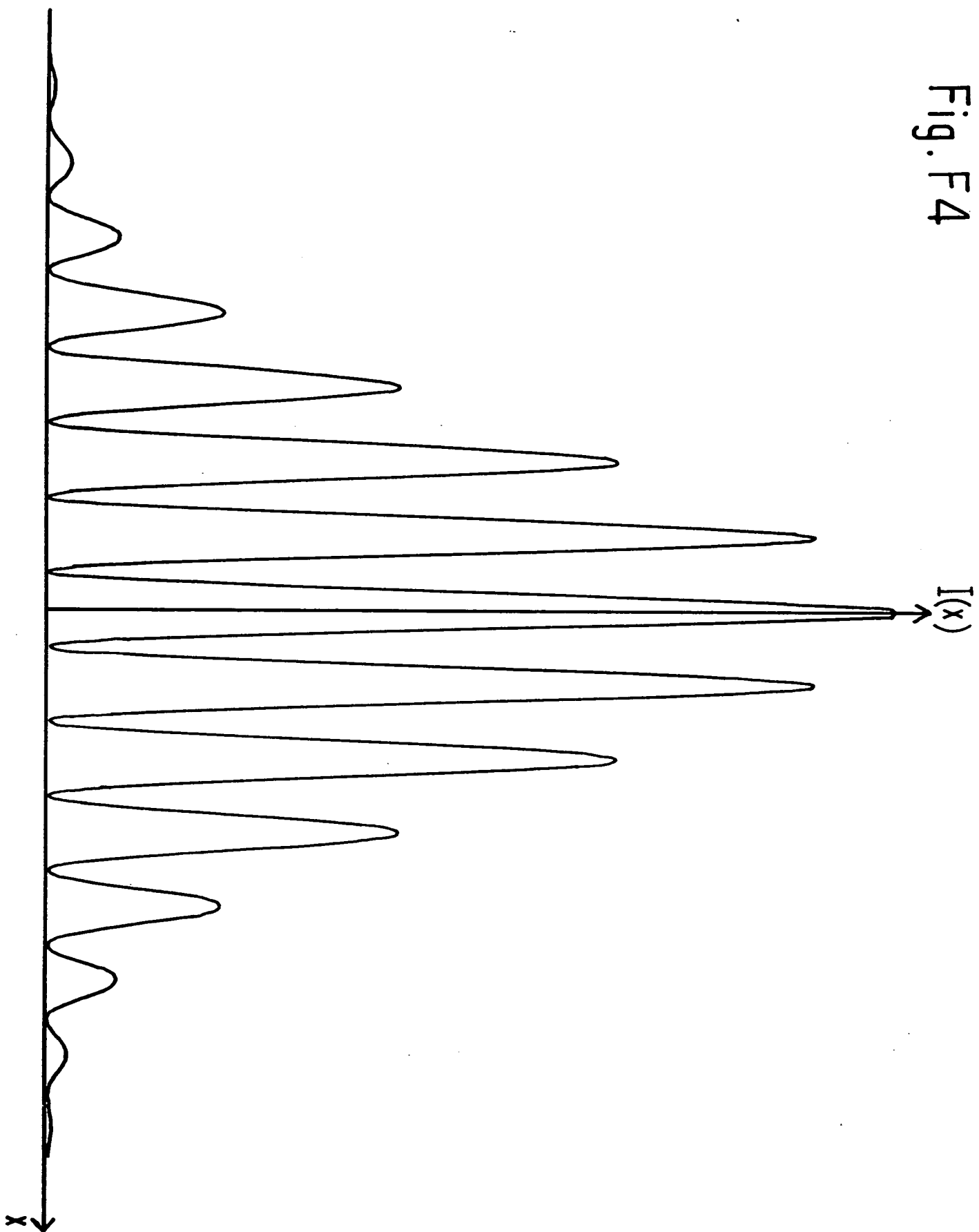
Par ailleurs l'équation (II-1) donne le profil de concentration à $t=0$:

$$C(\vec{r}, 0) = C_0 e^{-\epsilon B^{-1} T I(\vec{r}, t < 0)}$$

Soit, si l'on suppose que peu de marqueurs sont détruits durant la phase de photoblanchiment :

$$C(\vec{r}, 0) = C_0 [1 - \epsilon B^{-1} T I(\vec{r}, t < 0)]$$

Fig. F4



et aussi :

$$\tilde{C}(\vec{q}, 0) = C_0 [\delta(\vec{q}) - \epsilon B^{-1} T \tilde{I}(\vec{q}, t < 0)]$$

On peut alors réécrire l'expression du signal de fluorescence sous la forme:

$$F(t > 0) = \lambda C_0 \int d^2q [\delta(\vec{q}) - \epsilon B^{-1} T \tilde{I}(\vec{q}, t < 0)] \tilde{I}(-\vec{q}, t < 0) e^{-Dq^2 t}$$

puisque $I(\vec{r}, t > 0) = \lambda I(\vec{r}, t < 0)$.

D'où finalement :

$$F(t > 0) = \lambda C_0 \tilde{I}(0, t < 0) - \lambda C_0 \epsilon T B^{-1} \int d^2q [\tilde{I}(\vec{q}, t < 0)]^2 e^{-Dq^2 t}$$

On peut alors calculer analytiquement l'intégrale figurant au 2nd membre de cette expression pour obtenir la dépendance temporelle de F: soit g cette intégrale :

$$g(x) = \frac{2 + e^{-N^2/2} + e^{-\frac{x}{1 + \frac{2x}{N^2}}} + 4e^{-\frac{N^2}{8}} \frac{1+4x/N^2}{1+2x/N^2}}{1 + \frac{2x}{N^2}}$$

avec :

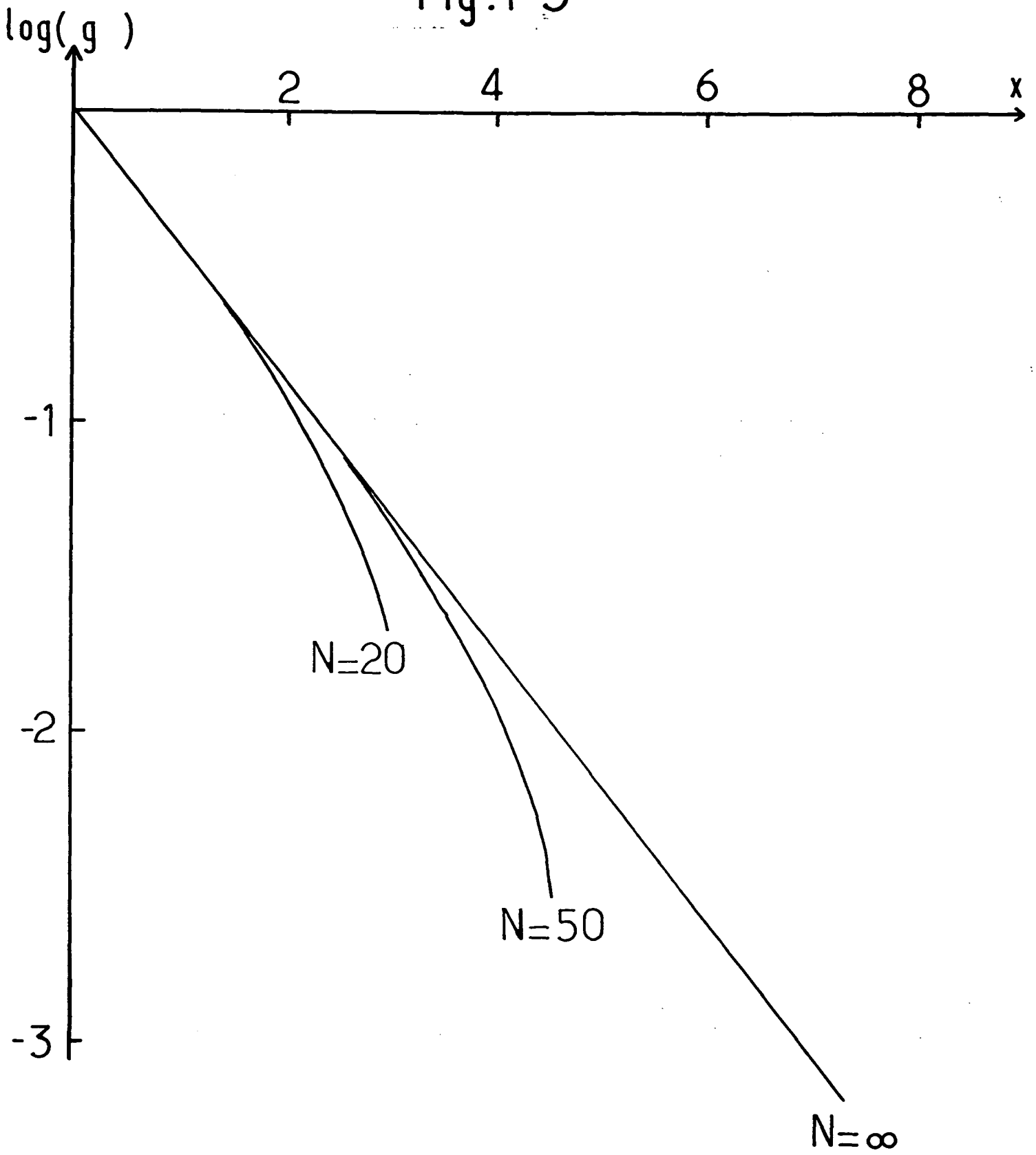
$$\begin{cases} x = D q_0^2 t \\ N = q_0 \omega \end{cases}$$

On vérifie aisément que si N (qui est proportionnel à π près au nombre de franges dans la tâche) tend vers l'infini on obtient un comportement de type exponentielle décroissante. En ce qui nous concerne on peut prendre :

$$g(x) = \frac{2 + e^{-\frac{x}{1 + \frac{2x}{N^2}}}}{1 + \frac{2x}{N^2}}$$

On a tracé sur les figures F.4 et F.5 l'allure de la figure d'interférences pour $N = 20$ et l'allure de $g(x)$ pour différentes valeurs de N. On voit que

Fig.F5



Signal sans modulation

dans ce type d'expériences, on ne peut guère descendre au-dessous de $N = 50$ soit 17 franges dans la tâche laser. Néanmoins nous n'avons pas tenu compte dans ce calcul de la modulation de phase lors de la lecture : on peut recommencer le même type de calcul en présence de cette modulation. On obtient alors :

$$F(t > 0) = c_0 \tilde{I}(0, t > 0) - \epsilon B^{-1} T c_0 \int d^2 q \tilde{I}(\vec{q}, t < 0) \tilde{I}(-\vec{q}, t > 0) e^{-Dq^2 t}$$

et cette fois ci nous avons :

$$I(\vec{r}, t) \begin{cases} \frac{I_B}{2} (1 + \cos \vec{q}_0 \cdot \vec{r}) e^{-r^2/\omega^2} & -T < t < 0 \\ \frac{\lambda I_B}{2} (1 + \cos (\vec{q}_0 \cdot \vec{r} + \phi(t))) e^{-r^2/\omega^2} & t > 0 \end{cases}$$

avec $\phi(t) = u \sin \omega t$
d'où l'on tire :

$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{q}, t < 0) = \frac{I_B}{2} \pi \omega^2 & [e^{-\frac{\omega^2}{4} q^2} + \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x - q_0)^2 + q_y^2]} \\ & + \frac{1}{2} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x + q_0)^2 + q_y^2]}] \end{aligned}$$

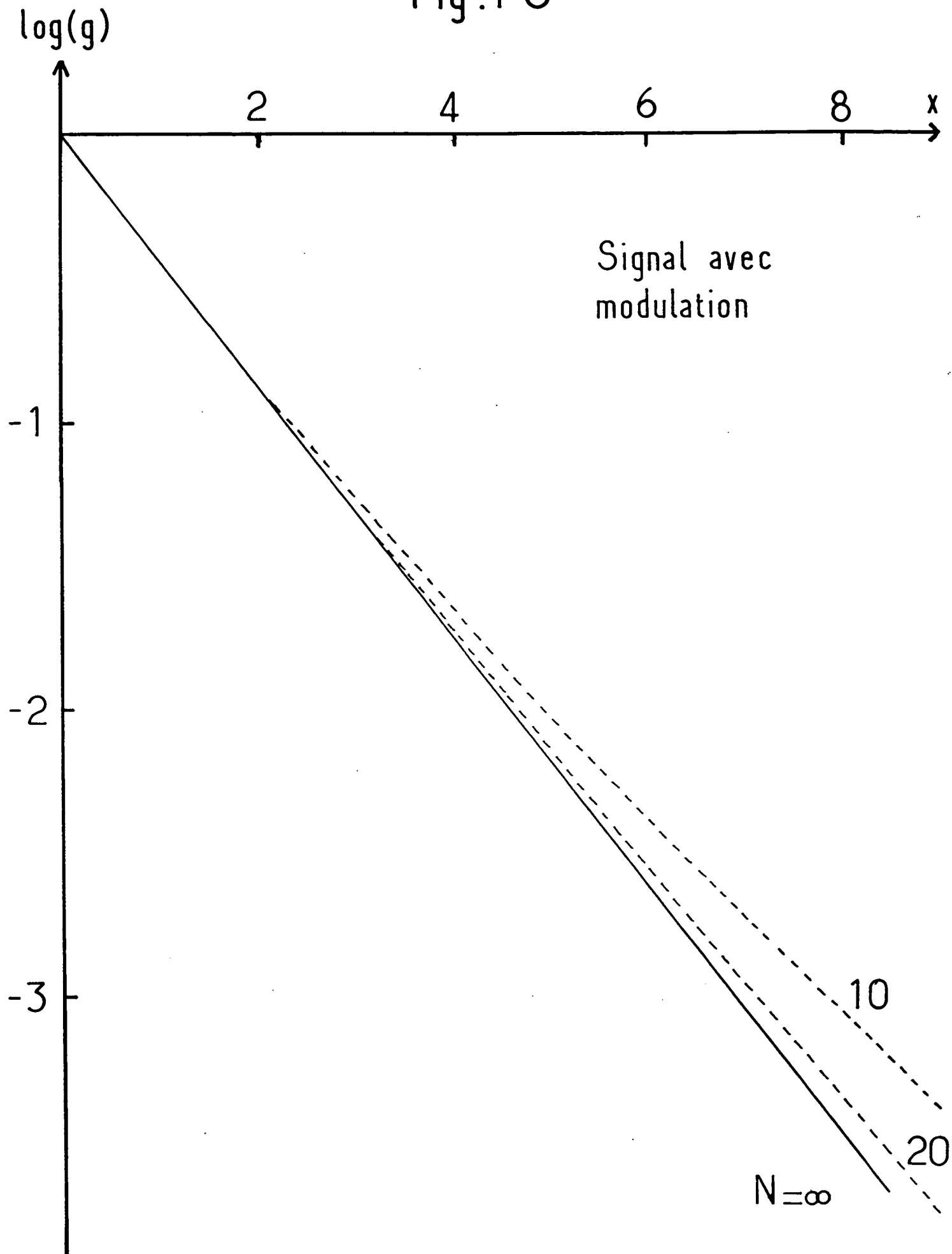
$$\begin{aligned} \tilde{I}(\vec{q}, t < 0) = \frac{I_B}{2} \pi \omega^2 & [e^{-\frac{\omega^2}{4} q^2} + \frac{1}{2} e^{i \phi(t)} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x - q_0)^2 + q_y^2]} \\ & + \frac{1}{2} e^{-i \phi(t)} e^{-\frac{\omega^2}{4} [(q_x + q_0)^2 + q_y^2]}] \end{aligned}$$

On peut alors rechercher les termes modulés présents dans l'expression de $F(t)$ puisque ce seront les seuls effectivement détectés. On voit par exemple que le premier terme de l'expression donnant $F(t)$ apporte une contribution qui s'écrit :

$$e^{-\frac{N^2}{4}} \cos \phi(t)$$

dont la contribution est négligeable dès que $N \approx 10$ (soit environ 3 franges

Fig. F6



dans la tâche laser). Il reste alors 9 termes à calculer dans l'intégrale, dont seulement 6 contiennent une modulation. Parmi ces 6 termes 4 contiennent des expressions du type :

$$e^{-N^2/2}$$

ou

$$e^{-N^2/4}$$

que nous négligerons ; il ne reste donc plus que deux termes qui donnent une dépendance temporelle $g(t)$ de $F(t)$ de la forme :

$$g(x) = \frac{1}{1 + \frac{2x}{N^2}} e^{-\frac{x}{1 + \frac{2x}{N^2}}} \cos \phi(t)$$

On récupérera donc un signal après amplification par détection synchrone de la forme :

$$g'(x) = \frac{e^{-x/(1 + \frac{2x}{N^2})}}{1 + 2 \frac{x}{N^2}}$$

On a tracé sur la figure F6 le signal mesuré pour diverses valeurs de N . On observe que cette fois-ci les tolérances sur le nombre de franges dans la tâche sont bien moins sévères et que pour $N = 20$ par exemple, les écarts au comportement exponentiel seront difficiles à observer expérimentalement (écart de 20% pour une amplitude égale à 10^{-3} de la valeur initiale).

On voit donc là un deuxième intérêt de la modulation, qui permet de s'affranchir presque totalement de l'effet du nombre fini de franges.

III-d Conclusion

Nous avons donc décrit dans ce chapitre le principe d'une expérience R.F.A.P. ainsi que l'ensemble des phénomènes qui peuvent

entâcher ce type d'expériences d'erreurs systématiques. La principale conclusion de ce chapitre est la suivante : sous la forme que nous avons retenue (figures d'interférences et modulation de phase), ce type d'expériences ne présente aucune difficulté de principe et permet de s'affranchir de tout phénomène parasite pouvant entacher les résultats d'erreurs systématiques. Dans la suite nous décrirons donc le dispositif expérimental que nous avons retenu.

IV DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

IV-a) Introduction

Dans ce qui précède nous avons exposé le principe d'une expérience de R. F. A. P.. Du principe même on peut déduire les 3 parties essentielles d'un dispositif expérimental et les contraintes qu'ils doivent satisfaire : ces trois parties sont les suivantes :

- 1) *dispositif permettant d'obtenir à partir d'un faisceau, deux autres faisceaux d'intensités très différentes*
- 2) *dispositif interférométrique permettant d'obtenir des franges et d'effectuer une modulation de phase.*
- 3) *dispositif optique de mesure de l'intensité de la lumière de fluorescence émise par l'échantillon.*

Les contraintes essentielles à satisfaire sont les suivantes :

- 1) *les deux faisceaux d'intensités très différentes doivent être exactement superposés de façon à ce que les géométries lors des phases de photoblanchiment et de recouvrement soient identiques.*
- 2) *l'optique de détection doit permettre de recueillir la plus grande quantité possible de lumière de fluorescence.*
- 3) *grande latitude de variation de l'interfrange .*
- 4) *modulation suffisamment rapide permettant de mesurer des temps de diffusion de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes.*

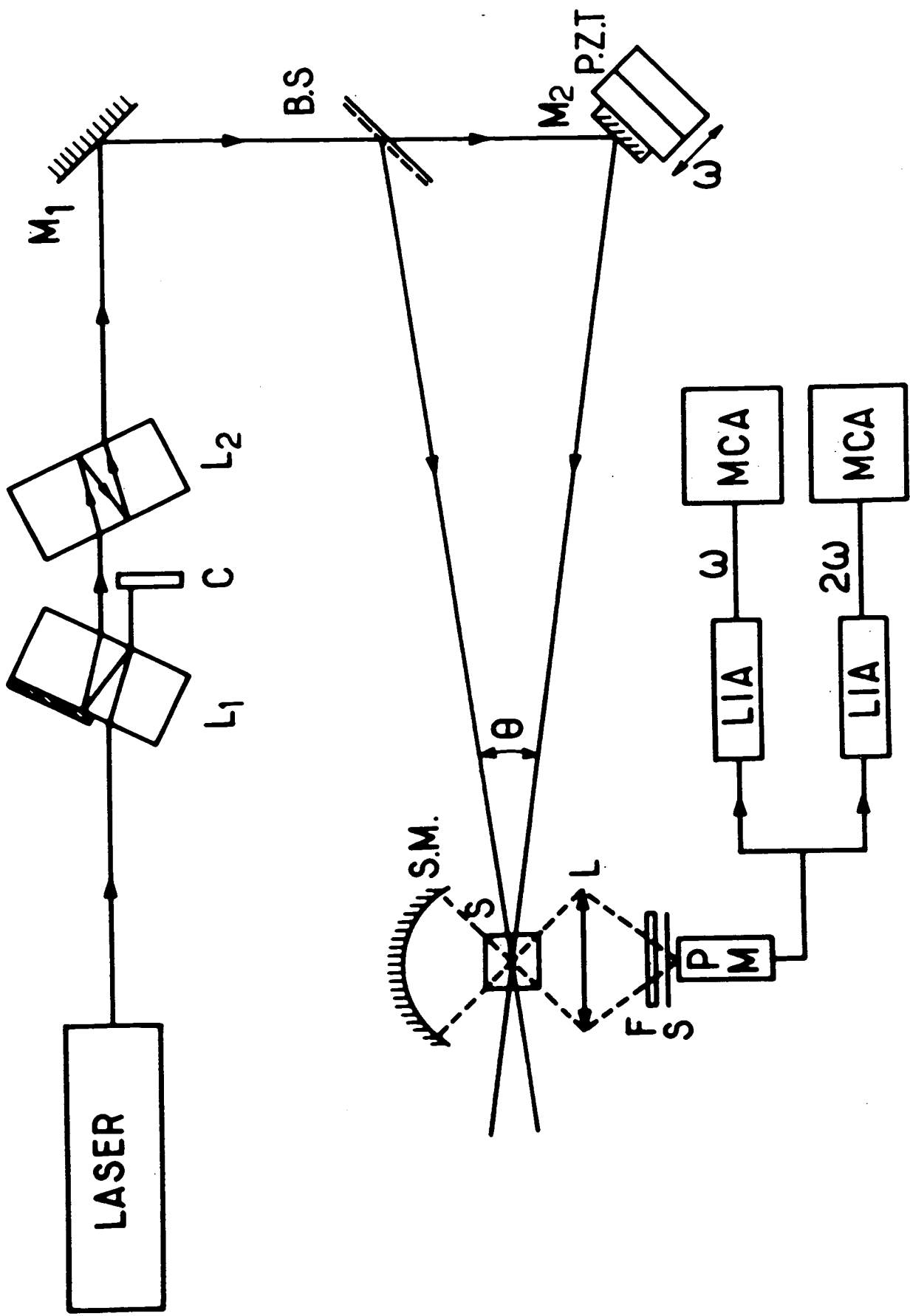


Fig. F7

L'ensemble de ces contraintes nous a conduit à choisir le dispositif expérimental que nous décrivons dans ce qui suit.

IV-b Dispositif expérimental

Le schéma d'ensemble du dispositif expérimental mis au point se trouve en figure F7. Il est composé de 5 parties A,B,C,D,E que nous décrirons brièvement ci-dessous :

A Système source :

Ce système est composé d'un laser Spectra Physics à Argon et du bloc optique de production du faisceaux de photoblanchiment. Ce bloc optique est constitué de deux lames L_1 et L_2 à faces planes et parallèles dont une partie a été métallisée. En utilisant les réflexions internes on obtient des faisceaux dont le rapport des intensités est R^4 , R^3 ou R^2 où R est le coefficient de réflexion verre-air à l'incidence choisie. Ces deux lames sont disposées en dièdre. Le réglage d'un tel dispositif est très aisé puisqu'il suffit de rendre perpendiculaires la bissectrice du dièdre et le faisceau laser. Les impulsions de photoblanchiment sont délivrées par un doigt mécanique (C) monté sur un relais.

B Système interférométrique et de modulation

Le système que nous avons choisi est très simple puisqu'il n'est constitué que d'une lame semi-transparente (B.S.) et d'un miroir (M_2) monté sur cales piézoélectriques (PZT). Quoique non symétrique, cet interféromètre permet, en utilisant un Fabry-Pérot situé dans la cavité laser, de faire varier l'interfrange dans une large gamme : d'environ 5 à 100 microns. L'interfrange est mesuré en projetant, à l'aide d'un objectif de microscope, l'image d'un micromètre et des franges sur un mur distant de 3 mètres. Les cales piézoélectriques permettent de réaliser la modulation de phase par un léger déplacement du miroir. Nous avons vu en III-b-3 que l'amplitude de modulation doit être d'environ π pour obtenir le signal optimum : ceci correspond à une amplitude de déplacement du miroir

d'environ $\lambda/2$. Ce déplacement est obtenu en appliquant aux cales une tension de 200 volts à une fréquence de 2kHz.

C- Bloc Optique de détection

L'échantillon (C) est disposé horizontalement dans un four dont on peut contrôler la température à $\pm 1^\circ\text{C}$ près. Cette disposition horizontale a été retenue afin d'éviter tout mouvement de convection dans l'échantillon. Les solutions à étudier sont contenues dans des cuves Hellma de type Fluorescence. La lumière de fluorescence est détectée à 90° des faisceaux de lecture en utilisant un condenseur (L) constitué de deux lentilles asphériques (O.N. ~ 1) et un miroir sphérique (S.M.) travaillant en son centre de courbure. Ce système optique permet de faire l'image du volume éclairé de l'échantillon sur la photocathode d'un photomultiplicateur (P.M.), câblé en analogique. Devant ce photomultiplicateur sont disposés : un filtre optique passe-bas (F) permettant de ne laisser passer que la lumière de fluorescence et un obturateur électronique (S) évitant toute saturation du photomultiplicateur pendant les impulsions de photoblanchiment.

D. Bloc électronique de commande et d'analyse du signal

Le boîtier électronique de commande permet de synchroniser tous les événements successifs d'une expérience :

- génération d'une impulsion de photoblanchiment (de durée variable, choisie en fonction du temps de diffusion à mesurer).
- puis simultanément, mise en route de la modulation par application d'une tension alternative sur les cales piézoélectriques, ouverture de l'obturateur situé devant le photomultiplicateur, acquisition de données sur un moyennneur.
- et enfin fermeture de l'obturateur, fin de la modulation et de l'acquisition.

La chaîne de traitement du signal délivré par le photomultiplicateur est constituée d'un premier amplificateur de gain 100, d'un amplificateur

sélectif de gain 1 et de facteur de surtension 10, d'une détection synchrone (L.I.A.) fonctionnant à deux fois la fréquence de modulation. Dans la plupart des cas le rapport signal sur bruit obtenu à la fin d'une seule expérience ne permet pas une exploitation fiable des résultats. La sortie de la détection synchrone est donc reliée à un moyennneur (M.C.A.) permettant d'accumuler le résultat de plusieurs expériences jusqu'à obtention d'un rapport signal sur bruit suffisant.

Enfin ce moyennneur est lui-même relié à un micro-ordinateur sur lequel sont exploités les résultats expérimentaux ; nous présentons dans ce qui suit la méthode d'exploitation retenue.

V EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

On a vu au III-b-3 que la forme du signal mesuré expérimentalement est une exponentielle décroissante , i. e.

$$f_2(t) = A e^{-t/\tau}$$

où τ est relié au coefficient de diffusion D et à l'interfrange l par :

$$\tau = \frac{l^2}{4\pi^2 D}$$

En fait pour de multiples raisons (décalage continu de l'électronique, adsorption de sondes sur les parois et création d'un réseau permanent), on observe un signal du type :

$$f_2(t) = A e^{-t/\tau} + B$$

On cherchera donc à déterminer les trois paramètres A, B et τ par une technique de moindres carrés. La qualité de chaque ajustement est vérifiée visuellement par tracé des écarts entre courbe théorique et courbe expérimentale. Enfin pour chaque échantillon on effectue au moins trois expériences à différents interfranges afin de vérifier que τ est bien proportionnel au carré de l'interfrange. Le coefficient de diffusion est alors

déduit de la pente de la droite τ en fonction de I^2 (ou τ^{-1} en fonction de q^2).

VI- DEUX DERNIERES REMARQUES

VI-a Effet de l'échauffement

Dans la mesure où on envoie des énergies lumineuses non négligeables il est bon de s'interroger sur de possibles effets thermiques pouvant perturber les résultats de ce type d'expériences.

Soit P la puissance laser incidente sur l'échantillon et τ la durée de l'impulsion de photoblanchiment. Soient par ailleurs V le volume éclairé de l'échantillon, C sa capacité calorifique, ρ sa densité et t son coefficient de transmission (à la longueur d'onde utilisée).

Si on suppose que toute l'énergie absorbée est convertie en augmentation de température ΔT , on a alors :

$$(1-t) \cdot P \cdot \tau = \rho VC \Delta T$$

Typiquement on a :

$$t = 0,6$$

$$P \sim 0,2 \text{ W}$$

$$\tau \sim 50 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$$

$$\rho \sim 1 \text{ g/cm}^3$$

$$V \sim 2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3.$$

$$C \sim 4,18 \text{ J/g.}$$

d'où $\Delta T \sim 0,5^\circ\text{C}$, ce qui n'est pas à priori négligeable. On a donc pris soin de vérifier sur quelques échantillons que la puissance laser n'avait pas d'influence sur les résultats des expériences.

VI-b Effet de la polydispersité:

Dans le cas de systèmes polydispersés, la technique de R.F.A.P.

conduit à la mesure d'une certaine moyenne des coefficients de diffusion.

Si on pose :

$$\Gamma = \frac{4\pi^2 D}{i^2},$$

le signal de fluorescence obtenue dans ce cas s'écrit :

$$f_2(t) = \int F(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma$$

où $F(\Gamma)$ est la fonction de distribution normalisée des Γ . Le même type d'analyse qu'en diffusion de lumière donne :

$$\ln f_2(t) = - \langle \Gamma \rangle \tau + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{1}{n!} \frac{\mu_n}{\langle \Gamma \rangle^n} (\langle \Gamma \rangle \tau)^n$$

avec :

$$\langle \Gamma \rangle = \int \Gamma F(\Gamma) d\Gamma$$

$$\mu_n = \int (\Gamma - \langle \Gamma \rangle)^n F(\Gamma) d\Gamma$$

On mesure donc un temps de relaxation moyen $\langle \Gamma \rangle$. Par contre cette fois-ci, l'amplitude du signal due à une espèce de masse M est simplement proportionnel au nombre d'objets de masse M ; par rapport à la diffusion de la lumière on perd le facteur M^2 d'intensité diffusée. Le coefficient de diffusion moyen mesuré est donc simplement une moyenne en nombre :

$$\langle D \rangle = \int D(M) f(M) dM$$

où $D(M)$ est le coefficient de diffusion d'une espèce de masse M et $f(M)$ la fonction de distribution normalisée des masses des objets en suspension.

Pratiquement il est bien difficile de déterminer dans ce type d'expériences le deuxième moment de la fonction de distribution ; en effet dans ce cas on utilise une ligne de base ajustable ce qui rend très peu fiable la valeur d'un deuxième moment.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE G

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - INTRODUCTION

Nous avons choisi de présenter les résultats obtenus lors de ce travail sous forme d'une série d'articles qui seront discutés avant leur présentation.

Nous présenterons successivement les trois thèmes suivants :

- 1) étude des coefficients de diffusion (collectifs et auto) dans des solutions d'amphiphiles.
- 2) étude par diffusion quasi-élastique de la lumière et recouvrement de fluorescence de la structure des microémulsions en présence de protéines solubilisées.
- 3) étude par diffusion de la lumière en surface des propriétés interfaciales des solutions d'amphiphiles.

Chacun de ces thèmes illustre les propriétés et les applications des solutions d'amphiphiles, que ce soient des systèmes micellaires (eau + tensioactifs) ou des microémulsions. Le thème 1 par exemple constitue une illustration de ce que de tels systèmes peuvent être utilisés comme solution colloïdale modèle en vue de l'étude des coefficients de diffusion de particules en interaction. Le thème 2 présente une application des microémulsions utilisées comme systèmes biomimétiques. Le thème 3 nous ramènera à une des propriétés tout à fait originales de ces systèmes, à savoir l'obtention de très basses tensions interfaciales dans les mélanges polyphasiques, propriétés fondamentales pour des applications telles que la récupération assistée du pétrole.

II - COEFFICIENTS DE DIFFUSION DANS LES SOLUTIONS D'AMPHIPHILES

II. a. Cas des systèmes micellaires

Le travail présenté ici concerne essentiellement l'étude par R.F.A.P. du coefficient d'auto-diffusion dans des solutions de particules en interaction. Nous avons choisi de réaliser cette étude sur une solution d'amphiphiles dans l'eau, système où il est très facile de contrôler les interactions inter-micellaires par l'effet du sel rajouté. Le tensio-actif choisi est le bromure de dodecyl trimethyl ammonium (DTAB) (chaîne en 12 atomes de carbone). En effet, pour une telle étude, il est impératif de conserver une structure micellaire constante dans toute la gamme de concentration étudiée, ce qui élimine les tensio-actifs à chaîne plus longue (en 16 atomes de carbone) dont on sait qu'ils donnent des micelles de taille croissante en augmentant la concentration. De plus, en vue de comparer nos résultats avec les théories existantes qui sont faites pour des particules sphériques, les micelles doivent pouvoir être décrites comme des agrégats sphériques, ce qui n'est pas le cas pour les tensioactifs à 14 atomes de carbone qui donnent des micelles ellipsoïdales [95]. Par ailleurs, il n'est pas possible d'utiliser pour cette étude des amphiphiles à chaînes courtes (en 8 atomes de carbone par exemple) qui entraînent des mesures d'erreurs systématiques à faible concentration de micelles du fait de la présence des monomères en solution (voir E.V.c). Dans le cadre de cette étude, la diffusion quasi-élastique de la lumière peut être considérée comme un outil de caractérisation des systèmes étudiés.

Nous avons donc travaillé avec le DTAB en solution dans l'eau en présence de sel rajouté, ici le bromure de potassium. Nous avons choisi trois concentrations de KBr, respectivement 0,01M/l - 0,1M/l et 0,5M/l. La fraction volumique de micelles varie de 0 à 20%. Les résultats de diffusion de lumière statique illustrent parfaitement l'influence du sel (cf. figure 1 de l'article ci-après), à savoir que l'intensité diffusée croît quand la quantité de sel croît, ce qui traduit simplement l'écrantage progressif des interactions répulsives. Pour les 2 systèmes les moins salés, il a été possible de rendre compte du comportement de l'intensité diffusée par le traitement perturbatif de la compressibilité osmotique présentée en F.II.b.2.

En particulier, les systèmes à 0,5M/l-KBr ont un comportement de type sphère dure.

L'interprétation des données de diffusion quasi-élastique de la lumière fait apparaître une difficulté due au fait que les rayons hydrodynamiques des micelles (déduits des extrapolations du coefficient de diffusion collectif à fraction volumique nulle) sont systématiquement supérieurs aux rayons des micelles déduits des expériences statiques. Ce fait, probablement dû à la présence d'une couche d'hydratation à la surface des micelles, doit être pris en compte afin de comparer le premier coefficient du viriel du coefficient de diffusion collectif aux valeurs théoriques. Ce point est discuté au chapitre IV de l'article joint (pages 19 et 20). Par ailleurs, l'allure générale des courbes coefficient de diffusion collectif fonction de la concentration pour diverses salinités illustrent l'effet des interactions directes entre micelles : D_C croît que les interactions répulsives croissent. Néanmoins, on observe clairement dans le cas des systèmes à 0,5M/l-KBr l'effet des interactions hydrodynamiques qui compensent exactement l'effet des interactions directes.

En ce qui concerne les expériences d'auto-diffusion, nous discutons en détail les effets éventuels d'échange du marqueur fluorescent utilisé (voir discussion au chapitre III.c, pages 16 et 17 de l'article ci-joint). Les résultats expérimentaux de ces expériences illustrent clairement la faible dépendance du coefficient d'auto-diffusion vis-à-vis des interactions directes entre micelles (voir fig.7 de l'article ci-joint). En ce qui concerne le premier coefficient du viriel du coefficient d'auto-diffusion, on a le même type de problème que celui déjà mentionné dans le cas du coefficient de diffusion collectif (différence entre les rayons déduits des mesures statiques et les rayons déduits des mesures dynamiques). Ce point est discuté au chapitre IV page 20. Par ailleurs, nous avons montré que la loi de variation de D_S avec la concentration obéit à la relation $D_S \propto \eta^{-1}$ où η est la viscosité de la solution (cf. fig. 9).

Enfin la combinaison des résultats de diffusion de lumière et de recouvrement de fluorescence nous a permis de montrer très clairement que les coefficients de friction apparaissant dans les coefficients de diffusion collectifs et d'auto-diffusion étaient différents (voir discussion au chapitre IV page 21 et la fig. 8).

Self-diffusion of interacting micelles: FRAPP study of micelles self-diffusion

D. Chatenay, W. Urbach,^{a)} R. Messenger, and D. Langevin

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS, associé au CNRS (U.A. 18), 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05, France

(Received 8 July 1986; accepted 29 October 1986)

We have studied self-diffusion in DTAB micellar systems at three different salinities with fluorescence photobleaching experiments. In order to characterize interactions in these systems, we have also performed light scattering experiments. Despite of the strong variation of the interactions with salinities, almost no salinity variation in self-diffusion coefficients vs droplets volume fraction curves has been observed. A clear difference between the friction coefficients involved in self- and mutual diffusion have been evidenced.

I. INTRODUCTION

The dynamic behavior of colloidal systems has been the subject of a great number of both theoretical and experimental work these past few years. Since the works of Batchelor,¹ Ackerson,² and Felderhof,³ much effort has been devoted to a better treatment of hydrodynamic interactions,^{4,5} and of the long time behavior of concentrated systems,⁵ and of the long time behavior of colloidal systems.^{6,7} Classical quasielastic light scattering experiments (QELS), first performed on latex spheres or biomolecules,⁹ such as protein or viruses, have been extended to various systems such as microemulsions¹⁰ or micelles.^{11,12} Those systems have been shown not only to be of valuable interest by their own but also to be interesting for comparison with theories. Indeed because the size of the suspended particles in those media (20–50 Å) is much smaller than the light wavelength (5000 Å), QELS experiments can be performed up to 50% volume fraction of particles without the commonly encountered problems of multiple scattering.¹⁰ Furthermore, it is also relatively easy to control the interaction potentials between particles in these systems and to obtain a variety of behavior: hard sphere repulsion, shielded Coulombic repulsion, and van der Waals attraction. The major drawback of these systems is that, since they are association colloids, one has to take care of exchange times of the constituents¹³ and to be aware of possible structural changes in the concentration domain under study.¹¹

In contrast to the collective behavior (collective diffusion coefficient) widely studied, relatively few works have been devoted to single particle properties. Even in the simplest case of hard sphere potential, the value of the first virial coefficient of the long time self-diffusion coefficient is not definitely settled.¹⁴ For other interaction potentials, first theoretical predictions have been done only recently.^{15,16} There are few experimental results dealing with short¹⁷ and long time self-diffusion coefficients and to our knowledge no systematic investigation of the effects of interactions on these diffusion coefficients have yet been published.

Moreover, there is still some dispute concerning the comparison of the two friction terms involved in the collective diffusion coefficient and the long time self-diffusion one.^{18,19}

Thus our interest in the present paper will be mainly devoted to the measurement of long time self-diffusion coefficients in micellar solutions using fluorescence recovery after fringe pattern photobleaching (FRAPP). Light scattering experiments (both static and dynamic) are used to characterize interactions in the studied systems and their combination with self-diffusion results will allow us to discuss the problem of friction coefficients.

II. THEORETICAL BACKGROUND

A. Time and length scales in colloidal suspensions

Let us first recall briefly the time and length scales involved in Brownian motion of interacting particles. Following Pusey,²⁰ one may define two characteristic times. The shortest one, τ_B , is defined as the relaxation time of the Brownian particles velocity and its order of magnitude is given by²⁰

$$\tau_B \sim \frac{M}{f},$$

where M is the mass of the particles and f its friction coefficient. For micellar systems, $\tau_B \sim 10^{-12}$ s. Thus all the experiments discussed below will be in the time domain $\tau \gg \tau_B$. For particles interacting via repulsive potential, a second important characteristic time can be introduced, corresponding to the renewal of the local structure induced by repulsive interactions. The range of this local ordering is roughly of the order of the interparticle separation d given by

$$d \sim 2R\Phi^{-1/3},$$

where R is the particle radius and Φ their volume fraction. For micellar systems, one has $d \sim 200$ Å. One may then define a "local structure lifetime" τ_I as the time needed for a particle to move over a distance which is roughly d . An order of magnitude for τ_I is given by

$$\tau_I \sim \frac{d^2}{6D_0},$$

where D_0 is the free particle diffusion coefficient. Typical values of τ_I are in the range of 10^{-6} s for systems considered here. Thus long time behavior must be understood as long compared to τ_I . This will be the case for self-diffusion experiments, but light scattering ones are performed in the opposite limit, i.e., for times τ such as $\tau_B \ll \tau \ll \tau_I$.

Finally let us note that the interparticle spacing defines a

^{a)} Also at Biophysical Lab, UER Cochin Port-Royal, 75674 Paris Cedex 14, France (ERA 593 CNRS).

wave vector q^* roughly given by

$$q^* \sim \frac{1}{d}.$$

In our case one has $q^* \sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$, so that all optical experiments are performed at $q \ll q^*$, i.e., well below the first peak of the structure factor. Thus all the results obtained are in the limit $q \rightarrow 0$.

B. Light scattering experiments

1. Static scattering

In the case of identical particles, the excess scattered light is proportional²¹ to $P(q) S(q)$, where $P(q)$ is the particle form factor and $S(q)$ the time average structure factor of the solution defined by

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr$$

with ρ the number density of particles and g the radial distribution function. The scattering wave vector q is given by

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

where n is the sample refractive index, λ the vacuum light wavelength, and θ the scattering angle.

In our case, since typical micellar radii are of order 20 Å, we have $P(q) = 1$. Having in mind the discussion above about orders of magnitude (see Sec. II A), one may set $q = 0$. Thus no anisotropy of the scattered light is observed and static experiments provide a measurement of $S(0)$, i.e., the osmotic compressibility of the system.²² The excess scattered intensity may then be written²²

$$I(\Phi) = GkT \left(\frac{\partial n}{\partial \Phi} \right)^2 \Phi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \Phi} \right)^{-1}, \quad (1)$$

where G is an instrumental constant, k the Boltzmann constant, T the absolute temperature, n the sample refractive index, Φ the volume fraction of the dispersed phase, and Π the osmotic pressure.

Low Φ variation of the scattered intensity is used to determine the micelles radii and the first virial coefficient of the osmotic pressure²²; writing

$$\Pi = \frac{kT}{v} \Phi \left(1 + \frac{B}{2} \Phi \right), \quad (2)$$

where $v = 4\pi/3 R^3$ is the micellar volume and B the first virial coefficient of π , one gets

$$\frac{\Phi}{I} = \frac{1}{G} \left(\frac{\partial n}{\partial \Phi} \right)^{-2} \frac{1}{v} (1 + B\Phi). \quad (3)$$

The first virial coefficient B is related to the interaction potential $V(r)$ by

$$B = \frac{1}{v} \int_0^\infty (1 - e^{-V(r)/kT}) 4\pi r^2 dr,$$

with r center to center distance between particles.

For more concentrated solutions, one may also account for the behavior of the scattered intensity using perturbation treatment of the osmotic pressure.²³ This consists in writing the osmotic pressure as the sum of a hard sphere term Π_{HS}

and a perturbation one, Π_p . The hard sphere term has the form²⁴

$$\Pi_{\text{HS}} = \frac{kT}{v_{\text{HS}}} \Phi_{\text{HS}} [1 + \Phi_{\text{HS}} + \Phi_{\text{HS}}^2 - \Phi_{\text{HS}}^3] / [1 - \Phi_{\text{HS}}]^3,$$

where v_{HS} and Φ_{HS} are, respectively, the hard sphere volume and the hard sphere volume fraction. The perturbation term Π_p has the form

$$\Pi_p = \frac{kT}{v} \frac{A}{2} \Phi^2,$$

where A is related to the perturbation potential V_p (added to the hard sphere one) by²³

$$A = \frac{4\pi}{kT} \frac{1}{v} \int_{2R_{\text{HS}}}^\infty V_p(r) r^2 dr.$$

This treatment is valid as long as the interaction potential V_p is small, i.e., $V_p \ll kT$. Within this treatment, the first virial coefficient of the osmotic pressure becomes

$$B' = 8 \left(\frac{\Phi_{\text{HS}}}{\Phi} \right) + A. \quad (4)$$

We will conclude this chapter with a few words about interaction potentials in micellar systems. Most of the trends observed in light scattering experiments on those systems are accounted for by usual theory for colloid stability¹² (DLVO theory²⁵). This consists in writing the interaction potential V_p as the sum of two terms: an attractive potential V_{vdw} due to van der Waals forces and a repulsive one, V_{el} , due to shielded Coulombic repulsions. The expression of V_{vdw} for the case of two spheres of radius R is

$$V_{\text{vdw}} = -\frac{H}{12} \left[(x^2 + 2x)^{-1} + (x + 1)^{-2} + 2 \ln \frac{x^2 + 2x}{(x + 1)^2} \right],$$

where H is the Hamaker constant and $x = (r - 2R)/R$. The electrostatic contribution can be written explicitly if the surface energy of the unit charge $e\psi_0$ is small compared to kT (here ψ_0 is the surface potential). In such a case, one has two limiting expressions for the case of two spheres:

$$KR \ll 1, \quad V_{\text{el}}(x) = \frac{q^2 e^2}{2\epsilon R (1 + KR)^2} \frac{e^{-2KRx}}{1 + x},$$

$$KR \gg 1, \quad V_{\text{el}}(x) = \frac{\epsilon R \psi_0^2}{2} \ln [1 + e^{-2KRx}],$$

where ϵ is the dielectric constant of the medium surrounding the micelles q their electric charge and K the Debye-Hückel reciprocal length defined by

$$K = 8\pi c_s e^2 z^2 / \epsilon kT$$

with c_s concentration of ionic species in solution (ions/cm³) and z the valence of these species.

2. Dynamic light scattering

These experiments provide a measurement of the modulus of the normalized scattered electrical field correlation function $|g^1(q, \tau)|$ given by²⁰

$$|g^1(q, \tau)| = \frac{F(q, \tau)}{S(q)}, \quad (5)$$

where $F(q, \tau)$ is the full dynamic structure factor. In the case of N identical spherical particles²⁰ (whose size is small compared to the light wavelength):

$$F(q, \tau) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_k(t + \tau)]} \rangle \quad (6)$$

and

$$F(q, 0) = S(q).$$

Here $\mathbf{r}_j(t)$ is the position of the center of particle j at time t and the angular brackets indicate an ensemble average.

Depending upon the time and length scales probed by an experiment $|g^1(q, \tau)|$ may take several limiting expressions and lead to the measurements of various diffusion coefficients. We shall briefly review these different situations.

Let us start with the experiments performed at $q \ll q^*$. In that case, one may obtain a small time expansion for $|g^1(q, \tau)|^2$:

$$\ln |g^1(q, \tau)| \sim 1 - D_c q^2 \tau, \quad \tau_B \ll \tau \ll \tau_I,$$

where D_c is an effective diffusion coefficient given by²

$$D_c(q) = D_0 \frac{H(q)}{S(q)}.$$

In this expression, D_0 is the free particle diffusion coefficient and $H(q)$ represents the contribution of hydrodynamic interactions. Since in our case we have shown that $q \sim 0$, we obtain²²

$$D_c(\Phi) = \frac{V}{f_c(\Phi)} \frac{\partial \Pi}{\partial \Phi}, \quad (7)$$

where f_c is the friction coefficient which takes into account hydrodynamic interactions. At longer times (i.e., $\tau \gg \tau_I$), memory effects have to be taken into account⁶ and the behavior of $|g^1(q, \tau)|$ is more complicated.^{6,7}

We will now discuss the case $q \gg q^*$. Though, as stated above (see Sec. II A), this domain is not accessible by optical experiments in the case of micellar systems, this will provide an homogeneous introduction of self-diffusion coefficients; furthermore, this q domain could be easily explored by neutron spin echo experiments. In this domain all cross terms ($i \neq j$) vanish in Eq. (6) and $S(q) = 1$; thus, expression (5) for $|g^1(q, \tau)|$ reduces to⁸

$$|g^1(q, \tau)| = \langle e^{i\mathbf{q} \cdot [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(t + \tau)]} \rangle.$$

This domain probes single particle properties. Once more the existence of two time regimes leads to different behavior of $|g^1(q, \tau)|$ depending upon the comparison between τ and τ_I . One is thus led to introduce two self-diffusion coefficients⁸: a short time one for $\tau \ll \tau_I$ and a long time D_S for $\tau \gg \tau_I$. Once more memory effects have to be taken into account to calculate this long time self-diffusion coefficient. Usually D_S is expressed¹⁹ under the following form:

$$D_S(\Phi) = \frac{kT}{f_s(\Phi)}, \quad (8)$$

where f_s is a friction coefficient.

Let us now focus on D_S and D_c variations with concen-

tration. In the limit of zero volume fraction, one has

$$\lim_{\Phi \rightarrow 0} D_c(\Phi) = \lim_{\Phi \rightarrow 0} D_S(\Phi) = D_0 = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}, \quad (9)$$

where η is the solvent viscosity and R_H the hydrodynamic radius of the particles. For low Φ , one may write

$$D_c = D_0[1 + \alpha_c \Phi], \quad (10)$$

$$D_s = D_0[1 + \alpha_s \Phi], \quad (11)$$

where α_c and α_s are the first virial coefficients and contain contributions of both direct and hydrodynamic interactions. In the case of D_c , this is obvious; indeed from Eqs. (2) and (7),

$$\alpha_c = B - \alpha'_c \quad (12)$$

with α'_c the first virial coefficient of f_c . Various treatments have been proposed in order to calculate α'_c . The more complete were those of Felderhof³ and Batchelor¹ who obtained $\alpha'_c \simeq 6.5$ for the case of hard spheres in the low density limit assuming two body hydrodynamic interactions. These authors also gave the analytical formula allowing calculation of α'_c for any type of interaction potentials (see Ref. 10 for application to microemulsions and Ref. 12 for application to micelles). In the case of short ranged potential, α_c is related to the coefficient A obtained from the perturbation treatment described in Sec. II B¹⁰:

$$\alpha_c \sim 1,5 + \frac{A}{2}. \quad (13)$$

For more concentrated systems, there recently has been some attempts²⁶⁻²⁹ taking into account four-body hydrodynamic interactions, some of them leading to somewhat different value of α_c for hard spheres.²⁶

In the case of the long time self-diffusion, the discussion above about the various forms of $|g^1(q, \tau)|$, depending upon time and length scales, allows us to expect no strong dependance of D_S upon direct interaction. Indeed we have seen that in the q range where D_S can be measured, the normalization factor $S^{-1}(q)$ in expression (5) of g^1 disappears being equal to 1. In the case of hard spheres, significantly distinct values of α_s have been calculated (see Refs. 14 and 15 for a review of these values). The problem still seems open. Nevertheless, the authors of Ref. 15 have calculated α_s for attractive and repulsive potentials within the low density and two-body hydrodynamic approximations. They obtain $\alpha_s = -2$ for hard spheres and give graphs allowing the determination of α_s for other types of interactions.

III. EXPERIMENTAL RESULTS

A. Micellar systems

The surfactant we used for this study is dodecyltrimethylammonium bromide (DTAB) from Aldrich. It was twice recrystallized from ethylacetate prior to use. Molecular weight (M) and partial specific volume³⁰ (\bar{v}) are, respectively,

$$M = 308.35 \text{ g,}$$

$$\bar{v} = 295.5 \text{ ml/M.}$$

Solutions were prepared in water at three distinct KBr con-

centrations: 0.5–0.1–0.01 M. All the experiments were performed at 25 °C (± 0.1 °C).

The micellar volume fraction is then

$$\Phi = 10^{-3}(c - c^*) \times \bar{v},$$

where c is the surfactant concentration (M/l) and c^* the critical micellar concentration (i.e., the concentration above which surfactant aggregation takes place). For surfactants of the DTAB type (i.e., with a 12 carbon atom chain), typical micelle lifetimes are in the range (10^{-1} , 10 s) depending upon surfactant and salt concentrations.³¹

B. Light scattering experiments

1. Static light scattering

All the experiments were performed at scattering angle $\theta = 90^\circ$. Carbon tetrachloride (CCl_4) was used as a standard for calibration. For each salinity, the critical micellar concentration was obtained from these static light scattering experiments.³² We obtained $c^* \approx 1.6 \cdot 10^{-3}$ M/l for both 0.5 M and 0.1 M KBr solutions, and $c^* \approx 17 \cdot 10^{-3}$ M/l for the 0.01 M KBr one.

For each salinity, the micellar radius R , or equivalently the aggregation number a related to R by

$$\frac{4\pi}{3}R^3 = a \frac{\bar{v}}{N}$$

with N the Avogadro number, is determined from the plot of Φ/I vs Φ and extrapolation at $\Phi = 0$ according to Eq (3). This plot also gives the first virial coefficient of the osmotic pressure B . The way in which the perturbative treatment discussed in Sec. II B 1. is used, is described in Ref. 23.

The experimental results of scattered intensity measurements are given in Fig. 1. In this figure, the measured intensities are normalized such that $\Phi/I = 1$ for $\Phi = 0$. For 0.5 M and 0.1 M KBr, the continuous lines are obtained from the perturbative treatment described in Sec. II B 1. The agreement with experimental data is obviously excellent. The various quantities obtained from the treatment of static light

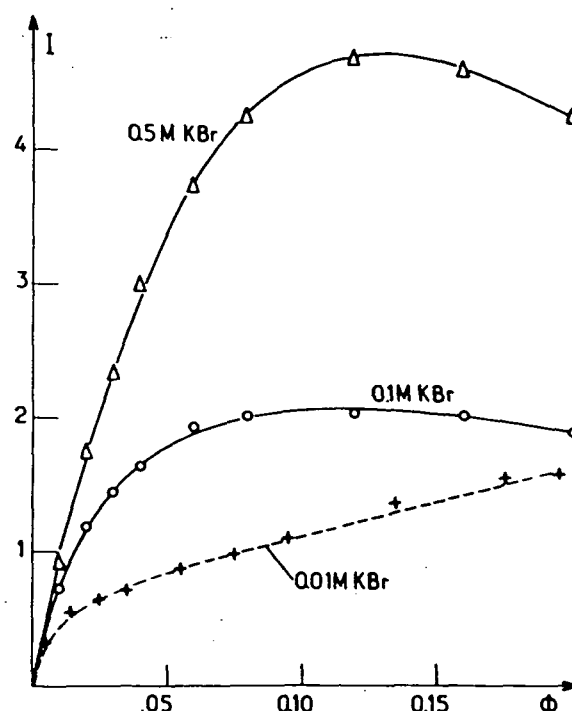


FIG. 1. Static light scattering data: scattered intensity I vs volume fraction Φ at the three studied KBr concentrations. Data are normalized so that $(\Phi/I) \rightarrow 1$ for $\Phi \rightarrow 0$. Δ : 0.5 M KBr; \circ : 0.1 M KBr; $+$: 0.01 M KBr. Continuous lines for 0.5 and 0.1 M KBr are the best fits obtained from perturbative treatment. Broken line for 0.01 M KBr is a guide for the eye.

scattering data are given in Table I. We may briefly sum up the obtained results:

- (1) Increase of the aggregation number with salt concentration.
- (2) Interactions between micelles are repulsive and the strength of these interactions increases as salt concentration decreases.
- (3) The solutions at 0.5 M KBr behave exactly as hard spheres.

TABLE I. Parameters for the DTAB systems investigated in this work for the three distinct KBr concentrations. κ^{-1} is the Debye-Hückel length; a the aggregation number; B the first virial coefficient of osmotic pressure; and R is the mass radius. A is the coefficient related to the osmotic perturbation term; R_{HS} is the hard sphere radius; and B' is the first virial coefficient obtained using perturbative treatment. D_c^0 is the cooperative diffusion coefficient value for $\Phi = 0$, and R_H^0 is the corresponding hydrodynamic radius. α^c is the first virial coefficient of D_c . D_s^0 is self-diffusion coefficient at $\Phi = 0$, R_H^s the corresponding hydrodynamic radius, and α_s the first virial coefficient of D^s .

| [K Br] (Mol/l) | κ^{-1} (Å) | STATIC LIGHT SCATTERING | | | | | | DYNAMIC MEASUREMENTS | | | | | |
|-------------------|----------------------|-------------------------|------------|-----|---------------------------|-----------------|------|--|----------------|------------|--|----------------|------------|
| | | LOW Φ BEHAVIOR | | | PERTURBATION TREATMENT | | | Q. E. L. S. | | | F. R. A. F. P. P. | | |
| | | a | R (Å) | B | A | R_{HS} (Å) | B' | $10^7 \times D_c^0$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) | R_H^0 (Å) | α_c | $10^7 \times D_s^0$ ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) | R_H^s (Å) | α_s |
| 0.01 | 30 | 43 ± 4 | 17 ± 5 | 119 | - | - | - | | | | 10.3 ± 2 | 23.6 ± 4 | -5.2 ± 3 |
| 0.1 | 10 | 72 ± 7 | 203 ± 1 | 36 | 24.4 | 21.1 | 33.4 | 10.7 ± 5 | 22.8 ± 1 | 10 ± 1 | 10.4 ± 2 | 23.4 ± 4 | -3.6 ± 3 |
| 0.5 | 4 | 76 ± 7 | 207 ± 1 | 8 | 0 | 20.7 | 8 | 10.7 ± 5 | 22.8 ± 1 | 0 ± 5 | 10.4 ± 2 | 23.4 ± 4 | -3.6 ± 3 |

The perturbative treatment is no longer valid in the case of 0.01 M KBr because repulsive interactions are too strong. The corresponding line in Fig. 1 is only a guide for the eye.

2. Dynamic light scattering

Dynamic light scattering experiments were performed at three scattering angles ($\theta = 90^\circ, 45^\circ, 30^\circ$) in order to check the q^{-2} dependence of the initial decay time of the scattered electrical field correlation function. We have used a laboratory built autocorrelator. The autocorrelation function is measured in 105 points grouped in four zones with different sampling times. This allows us the precise determination of both the short time and asymptotic behavior ($\tau \rightarrow \infty$) of the autocorrelation function in the same run. Cumulant methods³³ were used to analyze the short time behavior. Typical decay times are in the range of the microsecond.³⁴ In view of the micellar lifetimes given above, micelles may be considered as permanent spheres for these experiments.

In Fig. 2, we have plotted the measured values of D_c vs Φ for the three studied KBr concentrations. The infinite dilution values of D_c (D_c^0), hydrodynamic radii (R_H^c), and first virial coefficients of D_c (α_c) are given in Table I for 0.5 M and 0.1 M KBr only; in the case of 0.01 KBr, because of the steep increase of D_c vs Φ , the determination of these values would have been much too imprecise.

For each salinity, the polydispersity index deduced from cumulant method stays low ($\sim 5\%$) in the whole studied concentration range. This confirms previous results^{38,41} which have shown that the width of the size distribution curve is fairly small; from the data of Ref. 41, one may estimate that the relative dispersion of micelles radii is about 4% (this is quite comparable to the size dispersion of latex particles⁴⁶).

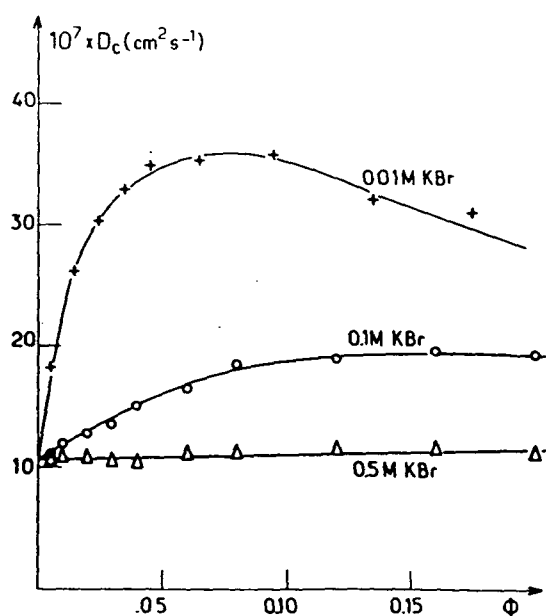
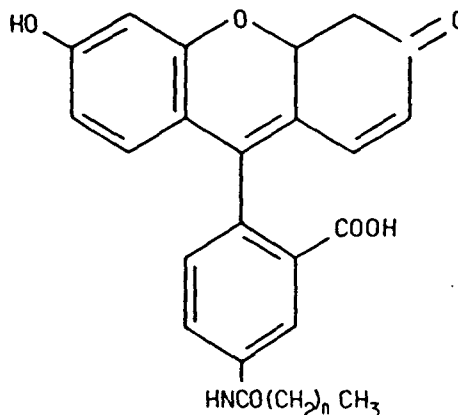


FIG. 2. QELS data: collective diffusion coefficients (D_c) vs volume fraction Φ . Symbols are defined in Fig. 1.



HEXADECANOYL ($n = 15$)
OR
DODECANOYL ($n = 11$) } AMINOFLUORESCEIN

FIG. 3. Structure of the fluorescent dye used for self-diffusion experiments. Here we have chosen $n = 11$, i.e., the dodecanyl aminofluorescein.

C. Self-diffusion experiments

Since, in the case of micellar systems, optical experiments cannot probe the high- q regime in which self-diffusion coefficients can be obtained from quasielastic light scattering experiments, we have chosen to measure the long time self-diffusion coefficients by tracer diffusion. A very low amount (10^{-5} M/l) of fluorescent dyes (Fig. 3) was added to the solutions. The dye has the same structure as a surfactant molecule: an aliphatic tail and a polar head (here the

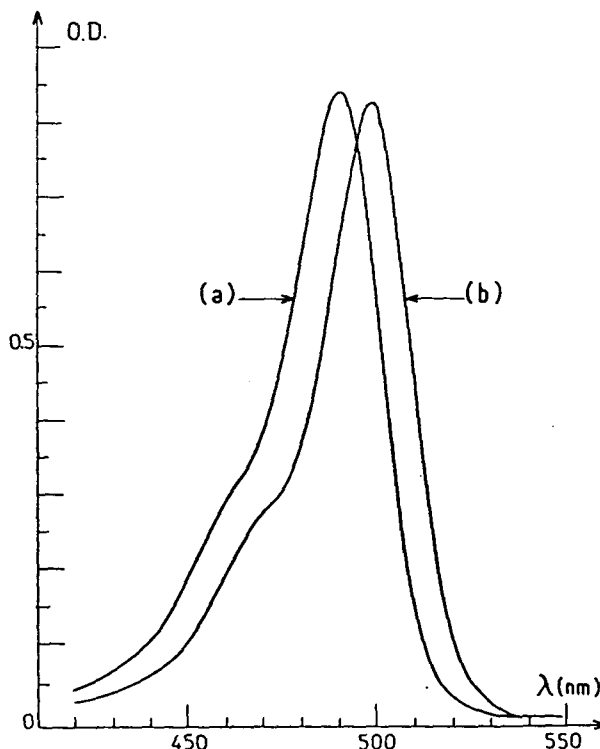


FIG. 4. Absorption spectra of the dye shown in Fig. 3. Curve (a) free dyes solubilized in water. Curve (b) dyes solubilized in micellar solution.

fluorescein group). Thus the dye molecule will be linked to micelles; this may be shown by fluorescence measurements. In Fig. 4 we give absorption spectra in two different situations; curve (a) is obtained in the case of free dyes in water, whereas curve (b) is obtained in presence of micelles. Though the shift of the absorption maximum is difficult to interpret, this clearly shows that, in micellar solutions, the dye is not solubilized as a free monomer but more probably linked to the micelles. This can be further proved by the measurement of the fluorescence steady state anisotropy, P ; in the case of free dyes in water, one gets $P = 0.022$ whereas in the case of micellar solutions we obtain $P = 0.134$. This indicates that the dye is strongly immobilized within the micelles. Other evidence will be obtained from self-diffusion experimental results.

The fluorescence of the dye molecules can be destroyed by intense laser illumination. The principle of the experiment is then as follows. In a first step, we illuminate the sample with a high intensity fringe pattern produced by two crossed laser beams: this creates a nonuniform dye concentration distribution, since some of the dye molecules located in the bright fringes are irreversibly destroyed. Then the relaxation of this concentration profile is monitored with the same fringe pattern but of much weaker intensity in order not to keep on bleaching dyes. This monitoring is obtained by simply measuring the fluorescence intensity as a function of time. The long time self-diffusion coefficient is then obtained from the characteristic time τ of the fluorescence recovery curve:

$$D_S = \frac{i^2}{4\pi^2\tau},$$

where i is the fringe spacing. In order to increase the signal to noise ratio, we have used a phase modulated interferometer, which produces a modulated fluorescence signal detected by a lock-in amplifier.^{35,36} The experimental setup we used is shown in Fig. 5. Diffusion coefficients easily measurable by this method are in the range 10^{-10} – 10^{-5} $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. For each

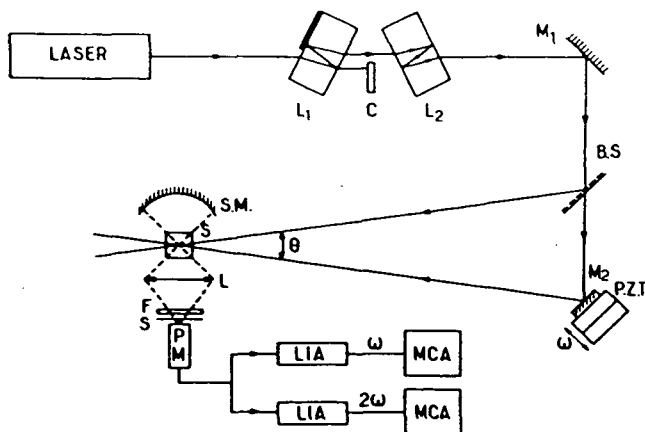


FIG. 5. Experimental setup used for self-diffusion experiments. The laser is an argon ion laser. L_1 and L_2 : glass plates producing the two beams of unequal intensities. C: chopper. M_1 and M_2 : mirrors. P.Z.T.: piezoelectric stack. S.M.: spherical mirror. L: high aperture lens. S: sample. F: filter centered at the fluorescence wavelength. S: shutter. L.I.A.: lock-in amplifier. M.C.A.: multichannel analyzer.

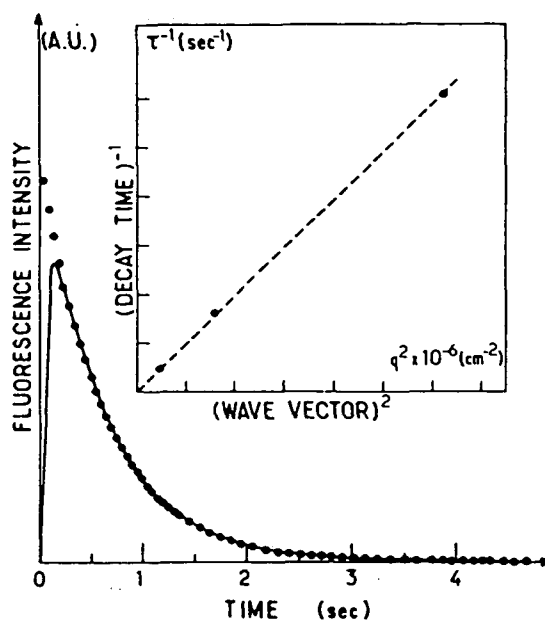


FIG. 6. Typical self-diffusion experimental results. The continuous line is the experimental curve obtained after averaging. The rise time is due to the lock-in amplifier time constant. Dots are obtained from fit of the experimental to a single exponential. In insert, we show the reciprocal recovery time τ^{-1} vs $q^2 = (2\pi/i)^2$.

sample, we performed three experiments at different values of the interfringe spacing (in the range 10–100 μm) in order to check the i^2 dependence of the fluorescence recovery characteristic time. Typical experimental results are given in Fig. 6. Each recovery curve was then fitted with a single exponential. This indicates that polydispersity effects are small as stated above. Before we give the results of these experiments, it is worthwhile to discuss in details the effects of dye exchanges between micelles on self-diffusion measurements. First of all a dye molecule can be exchanged between two colliding micelles; obviously this cannot affect self-diffusion measurements. A second process, which may affect the measured values of self-diffusion coefficients, is the dye transfer between two micelles through the solvent. Let T_R be the residence time of a dye in a micelle and T_D the time needed in order that the dye diffuses from one micelle to another. Typical value of T_R for 12 carbon atoms surfactant molecules⁴¹ is 5 μs . Assuming micelles are immobile during T_D (which is justified in view of the respective diffusion coefficient of a monomer, $D_1 \sim 10^{-5}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, and a micelle, $D_m \sim 10^{-6}$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), one gets

$$T_D = \frac{d^2}{6D_1},$$

where d is the average distance between micelles (see Sec. II A); for $\Phi \sim 1\%$, one has $d \sim 180$ \AA and $T_D \sim 0.05$ μs . Since T_R and T_D are much smaller than the characteristic time τ of fluorescence recovery, one thus measures an average diffusion coefficient \bar{D} given by

$$\bar{D} = \frac{T_R}{T_R + T_D} D_m + \frac{T_D}{T_R + T_D} D_1.$$

With the orders of magnitude given above for T_R and T_D the

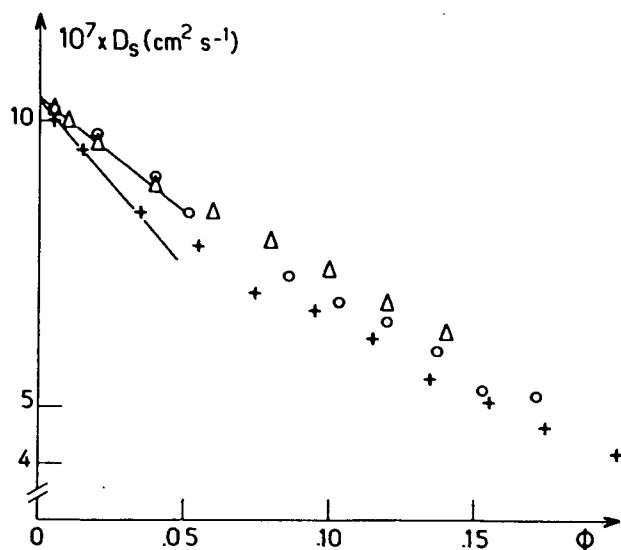


FIG. 7. Self-diffusion data: long time self-diffusion coefficients (D_S) vs volume fraction Φ . Symbols are defined in Fig. 1.

relative error on the measured value of the self-diffusion coefficient is about 10%. It should be noted that this effect decreases with concentration and will rapidly be of the order of experimental uncertainties (one obtains an error of about 5% for $\Phi = 3\%$). Furthermore the chosen value of T_R is probably underestimated; indeed the dye is certainly more hydrophobic than the surfactant used here (its solubility in water at 25 °C is less than $5 \cdot 10^{-4}$ M/l) and it has been shown that this may increase T_R by several orders of magnitude.⁴² The results of self-diffusion experiments strongly support that the error on the measured value of the self-diffusion coefficients is indeed negligible (see Fig. 7 and Table I). We give in Table I the infinite dilution values of D_S (D_S^0), the hydrodynamic radii (R_H^{self}), and the first virial coefficients of D_S (α_S) for the three studied KBr concentrations. We observe that the agreement between the infinite dilution values of self and collective (D_c^0) diffusion coefficients is quite satisfactory; the above model suggests that the effect of dye exchanges should lead to an overestimation of D_S of about 20% for the lowest concentration studied here ($\Phi \sim 0.5\%$). Thus one may conclude that for these experiments, micelles behave like permanent spheres. Incidentally this agreement confirms two other points:

(1) The dye is effectively linked to the micelles.

(2) As QELS and FRAPP provide two different averages of diffusion coefficients (a number average for D_S and a z average for D_c), the polydispersity is really small.

In order to conclude, let us note that for systems very close to the c^* ($\Phi \sim 10^{-4}$), the fluorescence recovery curves exhibit two relaxation times: A short one which can be attributed to the dye free diffusion (from which we have evaluated D_1) and a long one from which one may extract a diffusion coefficient slightly larger than D_S^0 (by about 20%); for such a volume fraction, the above model suggests that one should measure an average diffusion coefficient three times greater than D_S^0 . Again this clearly shows that we have underestimated T_R and that the finite residence time of the dye

in the micelle has no effect on our results in the volume fraction range studied ($\Phi > 0.5\%$).

IV. DISCUSSION

Most of the results presented above are quite general in micellar systems.¹² For instance, we observe an increase in micellar aggregation number with salt concentration. This is fully understood in terms of geometrical models for surfactant aggregation and is accounted for by the decrease of polar heads areas due to the shielding of Coulombic repulsions between these polar heads.³⁷ It should be noted that for none of the studied salt concentrations we found evidence for structural changes in the explored surfactant concentration range. Since usually the addition of salt promotes micelle elongation, it is sufficient for our purpose to discuss only the case of 0.5 M KBr systems. As announced above (see Sec. II B 2), the polydispersity index stays low ($\sim 5\%$) in the whole studied concentration range; previous studies on the same type of cationic surfactants³⁸ have shown that micelle elongation is accompanied by a steep increase of the polydispersity index as measured by QELS. Furthermore, static light scattering data are interpreted exactly with a model of monodisperse hard spheres in the whole studied concentration range. This leads to the conclusion that at 0.5 M KBr micelles stay spherical up to 20% volume fraction and that it is also the case at 0.01 M and 0.5 M KBr as stated above about salt effect.

The low Φ behavior of both the collective diffusion coefficients and the scattered intensity are also in agreement with previous studies either on DTAB³⁸ or other surfactants.¹² Nevertheless, previous static light scattering studies were limited to low Φ . We have shown here that standard perturbation treatments may be used in order to account for the behavior of more concentrated solutions. This treatment allowed us to confirm low Φ data and to show that 0.5 M KBr solutions behave exactly like hard spheres. At this salinity, van der Waals attraction and Coulombic repulsions cancel each other.

In order to discuss the problem of collective and self-diffusion coefficients first virial, it may be remarked that we found a systematic discrepancy between the values of the mass and hydrodynamic radii (R and R_H in Table I). Since all theoretical calculations are done with $R = R_H$, it is not obvious to take into account these discrepancies. Nevertheless, one may introduce an "hydrodynamic volume fraction" Φ_H related to Φ by

$$\Phi_H = \Phi \left[\frac{R_H}{R} \right]^3. \quad (14)$$

Since the first virial coefficient (α_c) of D_c contains two contributions, direct interactions (B) and hydrodynamic ones (α'_c), one is thus led to correct only the contribution of hydrodynamic interactions in order to take into account the discrepancy between R and R_H

Expression (11) of the first virial coefficient of D_c , α_c becomes

$$\alpha_c = B - \left[\frac{\Phi_H}{\Phi} \right] \alpha'_c. \quad (15)$$

Using the values of Batchelor and Felderhof and the experimental results given in Table I for R and R_H , one would obtain $\alpha_c = -0.7$ for hard sphere-like systems, which has to be compared to the value obtained for the 0.5 M KBr systems given in Table I: $\alpha_c = 0 \pm 0.5$. Obviously this treatment is very crude and we will not try to extend this to the other salinities investigated here; nevertheless, such considerations may explain discrepancies between experiments and theoretical predictions. In the case of self-diffusion data, the same considerations lead this time to divide the α_S given in Table I by (Φ_H/Φ) in order to compare to theoretical results: This leads to $\alpha_S = -2.5 \pm 0.5$ for 0.5 M KBr, $\alpha_S = -2.4 \pm 0.5$ for 0.1 M KBr, and $\alpha_S = -2 \pm 0.5$ for 0.01 M KBr. At this point, experimental data do not allow to decide clearly between all predicted values of α_S but seem to favor those which assume that changes in D_S are due to increased friction coefficient,³⁹ predicting $\alpha_S = -2.5$ for hard spheres. The examination of Fig. 7 clearly shows that, as expected (see Sec. II B 2), D_S does not strongly depend upon direct interactions.

At this point, it is worthwhile to discuss a problem linked to the two friction coefficients f_c and f_s , which appear in the definitions (7) and (8) of, respectively, the collective and self-diffusion coefficients. It has often been believed that these two friction coefficients were equal.^{18,40} Indeed the author of Ref. 18 suggests that the bulk of available experimental data are in favor of this equality.

If this were true, among the three quantities I , D_c and D_s , only two would be independent. From Eqs. (1), (7), and (8), one may calculate the ratio

$$\frac{f_c}{f_s} \propto \frac{D_s}{D_c} \cdot \frac{\Phi}{I} \quad (16)$$

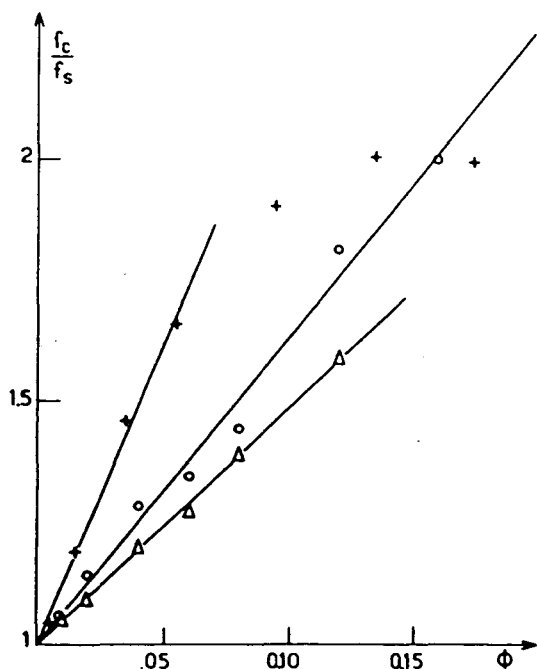


FIG. 8. Comparison between collective (f_c) and self- (f_s) friction coefficients. Plot of the ratio f_c/f_s [cf. Eq. (16)] vs volume fraction (Φ). Symbols are defined in Fig. 1.

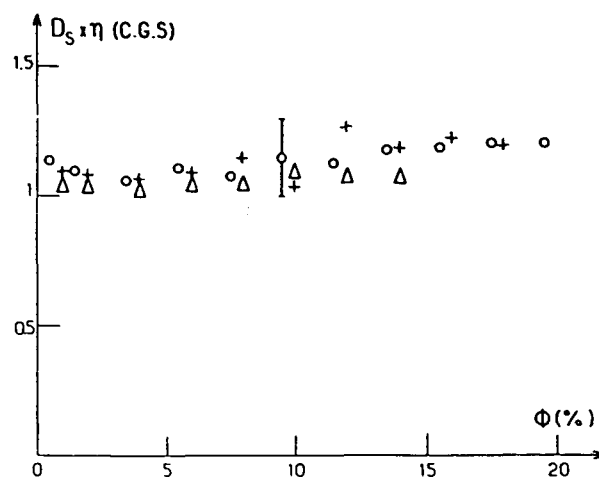


FIG. 9. Comparison of viscosity and self-diffusion data. Plot of the product ηD_s vs volume fraction. Symbols are defined in Fig. 1.

If f_c and f_s were equal, this ratio should be independent of Φ . Since we have measured, for three distinct systems, the three quantities, it is easy to test this hypothesis. This is done in Fig. 8, where we have plotted f_c/f_s against Φ . Clearly, we definitely do not have $f_c = f_s$ even for moderately concentrated systems which is in agreement with theoretical predictions.^{6,19}

Finally, one may also compare the micelles self-diffusion coefficient to the viscosity of the micellar solutions. Indeed it is well known that for simple liquids one has ηD_s constant⁴³ with η , the liquid viscosity, and D_s , the molecular self-diffusion coefficient. This fact seems to have firm theoretical basis in that case.⁴⁴ In Fig. 9, we show the product ηD_s for the micellar systems we have studied (η was measured with a capillary viscosimeter). Obviously, one has the same type of properties in that case too, namely ηD_s is constant. This has already been observed in the case of monodisperse latex spheres in water⁴⁵ and in some microemulsion systems.⁴⁷ It seems that this relation between viscosity and self-diffusion coefficients has received little attention in the case of colloidal suspensions and lacks firm theoretical basis. Nevertheless, this result confirms that colloidal suspensions are really "colloidal liquids" as suggested by their previously studied static and dynamic properties.

V. CONCLUSION

We have presented very complete data on DTAB micellar systems at three different salinities: osmotic compressibility, mutual, and self-diffusion coefficients, as measured with light scattering and fluorescence photobleaching experiments. The data have been fitted with existing theories. Extrapolations to zero droplet volume fraction give masses and hydrodynamic radii. Sizes increase with water salinity as usual. When the water salinity is large enough, scattered light intensity exhibits a peak around droplet volume fractions at 10%. A classical treatment adding small perturbations to a hard sphere potential, proposed by Vrij in the case of microemulsions, has been applied to a micellar system. It gave us the hard sphere radii of the micelles. Hard sphere

and mass radii are very close. The difference between hard sphere and hydrodynamic radius is about 2 Å. It corresponds to the thickness of water hydration layer. Let us point out that the only other way to directly measure this thickness is neutron (or x ray) scattering experiments. Light scattering experiments are of course easier to perform.

Virial coefficients have also been measured. They correspond to strongly repulsive interactions at low salinity, and hard sphere + moderately repulsive interactions at higher salinities. For 0.5 M salt, the electrostatic repulsion is balanced by van der Waals attraction and the system is hard sphere-like. Such evolution strongly affects the light scattering features as already reported by former authors on similar systems. We show here that self-diffusion is almost insensitive to interactions between micelles as predicted theoretically.

Finally, we clearly show that the friction coefficients involved in mutual and self-diffusion have different variations with droplet volume fraction.

ACKNOWLEDGMENTS

It is a pleasure to thank R. Klein, J. Lang, J. Meunier, and R. Zana for fruitful discussions. This work received financial support from PIRSEM (GRECO "Microemulsions").

- ¹G. K. Batchelor, *J. Fluid. Mech.* **74**, 1 (1976).
²B. J. Ackerson, *J. Chem. Phys.* **69**, 684 (1978).
³B. U. Felderhof, *J. Phys. A* **11**, 929 (1978).
⁴C. W. J. Beenakker and P. Mazur, *Phys. Lett. A* **91**, 290 (1982).
⁵S. Walrand, L. Belloni, and M. Drifford, *J. Phys. (Paris)* **47**, 1565 (1986).
⁶W. Dietrich and J. Peschel, *Physica A* **94**, 208 (1975).
⁷F. Grüner and W. Lehmann, in *Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions*, edited by V. Degiorgio, M. Corti, and M. Giglio (Plenum, New York, 1980), p. 51.
⁸P. N. Pusey, *J. Phys. A* **11**, 119 (1978).
⁹P. Doherty and G. B. Benedek, *J. Chem. Phys.* **61**, 5426 (1975).
¹⁰A. M. Cazabat and D. Langevin, *J. Chem. Phys.* **74**, 3148 (1981).
¹¹N. A. Mazer, G. B. Benedek, and M. C. Carey, *J. Phys. Chem.* **80**, 1075 (1976).
¹²M. Corti and V. Degiorgio, *J. Phys. Chem.* **85**, 711 (1981).
¹³E. A. G. Anianson, *Progr. Colloid Polymer Sci.* **70**, 2 (1985).
¹⁴G. T. Evans and C. P. James, *J. Chem. Phys.* **79**, 5553 (1983).
¹⁵M. Venkatesan, C. S. Hirtzel, and R. Rajagopalan, *J. Chem. Phys.* **82**, 5685 (1985).
¹⁶N. Yoshida, *J. Chem. Phys.* **83**, 4786 (1985).
¹⁷P. N. Pusey and W. van Meegen, *J. Phys. (Paris)* **44**, 285 (1983).
¹⁸G. D. J. Phillies, *Macromolecules* **17**, 2050 (1984).
¹⁹A. R. Altenberger and M. Tirrell, *J. Polym. Sci.* **22**, 909 (1984).
²⁰P. N. Pusey, *J. Phys. A* **8**, 1433 (1975).
²¹L. I. Komarov and J. Z. Fisher, *Sov. Phys. JETP* **16**, 1358 (1963).
²²C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules* (Wiley, New York, 1961), p. 275.
²³A. A. Calje, W. G. M. Agterof, and A. Vrij, in *Micellization, Solubilization and Microemulsions* (Plenum, New York, 1977), Vol. 2, p. 779.
²⁴N. F. Carnahan and K. E. Sterling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
²⁵E. J. W. Verwey and J. T. G. Overbeck, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* (Elsevier, New York, 1948).
²⁶J. M. Carter and G. D. J. Phillies, *J. Phys. Chem.* **89**, 5118 (1985).
²⁷W. van Meegen, I. Snook, and P. N. Pusey, *J. Chem. Phys.* **78**, 931 (1983).
²⁸C. W. Beenakker and P. Mazur, *Physica A (Amsterdam)* **120**, 388 (1983).
²⁹P. Mazur and W. van Saarloos, *Physica A (Amsterdam)* **115**, 21 (1982).
³⁰J. M. Corkill, J. F. Goodman, and T. Walker, *Trans. Faraday Soc.* **63**, 768 (1967).
³¹J. Lang and R. Zana (to be published).
³²M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation* (Academic, New York, 1969), p. 543.
³³P. N. Pusey, in *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, edited by H. Z. Cummins and E. R. Pike (Plenum, New York, 1974), p. 387.
³⁴Although, in our case, the characteristic decay times of the correlation functions are comparable to the "local structure renewal time" τ_l , because of the q^{-2} dependence of these decay times and the agreement between hydrodynamic radii determined by QELS and FRAPP, we believe that D_c is actually measured. Furthermore, in case of 0.5 and 0.1 M KBr systems, repulsive interactions are weak so that memory effects should be weak too.
³⁵J. Davoust, P. F. Devaux, and L. Leger, *EMBO J.* **1**, 1233 (1982).
³⁶D. Chatenay, W. Urbach, A. M. Cazabat, and D. Langevin, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2253 (1985).
³⁷J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976).
³⁸S. J. Candau, E. Hirsch, and R. Zana, *J. Phys. (Paris)* **45**, 1263 (1984).
³⁹A. Einstein, *Investigations on the Theory of Brownian Motion* (Dover, New York, 1956).
⁴⁰G. M. Trotter and D. N. Pinder, *J. Chem. Phys.* **75**, 118 (1981).
⁴¹E. A. G. Aniansson, S. N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielman, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, and C. Tondre, *J. Phys. Chem.* **80**, 905 (1976).
⁴²J. D. Bolt and N. J. Turro, *J. Phys. Chem.* **85**, 4029 (1981).
⁴³H. J. Parkhurst, Jr. and J. Jonas, *J. Chem. Phys.* **63**, 2698 (1975).
⁴⁴R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **79**, 4507 (1983).
⁴⁵W. D. Dozier, H. M. Lindsay, and P. M. Chaikin, *J. Phys. (Paris)* **C3** 46, 165 (1985).
⁴⁶A. M. Cazabat, D. Chatenay, D. Langevin, J. Meunier, and L. Léger, in *Surfactant in Solutions*, edited by K. L. Mittal and B. Lindman (Plenum, New York, 1984).
⁴⁷L. B. Bangs, in Technical Notice, Seragen Diagnostics Inc., 1984.

II. b. Cas des microémulsions

Les systèmes micellaires ont permis l'étude des variations du coefficient d'auto-diffusion avec les interactions dans le cas de systèmes de type sphère dure ou en interaction répulsive. Il est évidemment intéressant d'envisager le même type d'études dans le cas de systèmes en interaction attractive. Les microémulsions constituent un outil de choix pour une telle étude dans la mesure où il est très rare de pouvoir travailler avec des solutions colloïdales stables présentant ce type de propriété, alors que c'est un cas courant dans le domaine des microémulsions. Pour cette étude, nous avons choisi une microémulsion eau dans huile composée d'eau, d'huile (ici le benzène) et de chlorure de benzyldiméthyl-*n*-hexadécyl ammonium (BHDC) comme tensioactif. Dans de tels systèmes, on dispose également d'un paramètre de contrôle des interactions qui est le rapport des concentrations d'eau et de savon (évidemment, ce rapport contrôle également la taille des gouttelettes puisqu'il est directement proportionnel au rapport volume sur surface des gouttelettes). C'est bien le comportement que l'on observe dans les résultats de diffusion de lumière (cf. table I et figure 2 de l'article ci-joint).

Comme nous l'avons dit au chapitre consacré aux microémulsions, on peut mettre en évidence sur de tels systèmes des phénomènes de percolation électrique (cf. figure 3 de l'article ci-après), habituellement expliqués par la formation d'amas connectés à grande échelle.

En ce qui concerne les résultats des expériences d'auto-diffusion, on constate sur la figure 5 que l'allure des courbes $D_S = f(\phi)$ est totalement différente de celle que l'on avait obtenue avec les systèmes micellaires. Si globalement on observe un comportement en accord qualitatif avec les prédictions théoriques [75], il reste quelques points non expliqués. En particulier, signalons le comportement de D_S pour les faibles fractions volumiques dans le cas des 2 systèmes où les interactions attractives sont les moins fortes: on voit que dans ce cas D_S ne dépend pas de la concentration. Par ailleurs, pour tous les systèmes étudiés, le coefficient d'auto-diffusion ne dépend pratiquement pas de la concentration aux concentrations élevées. Une interprétation qualitative de l'allure de ces courbes est proposée dans l'article ci-joint en termes d'amas de goutte-

lettes de durée de vie finie. Ces amas ont d'ailleurs pu être mis en évidence dans des expériences de biréfringence électrique [28].

Evidemment, on peut toujours se poser la question de la particularité du système étudié. Il est rassurant à ce propos de constater que le même type de comportement a été mis en évidence postérieurement à ce travail sur un autre système ternaire, qui plus est à l'aide d'une technique différente [96].

Onset of Droplet Aggregation from Self-Diffusion Measurements in Microemulsions

D. Chatenay, W. Urbach,^(a) A. M. Cazabat, and D. Langevin

Laboratoire de Physique de l'École Normale Supérieure, F-75231 Paris Cedex 05, France

(Received 4 February 1985)

We report the first self-diffusion measurements of water-in-oil microemulsions done with fringe-pattern photobleaching-recovery techniques. These measurements give evidence of the onset of droplet aggregation which can be fairly distinct from the percolation threshold where an infinite aggregate is formed. Our results show that in some cases spherical droplets may not exist even at very low water-volume fractions. Above the observed onset, the self-diffusion coefficient reaches a nonzero limit value, reflecting the dynamical aspect of aggregation in these media.

PACS numbers: 61.25.-f, 68.10.Jy, 82.70.Kj

Microemulsions are dispersions of oil and water made with surfactant molecules.¹ It is currently admitted that for low water (or oil) content, the medium contains spherical water (oil) droplets surrounded by a surfactant layer and dispersed in oil (water).¹⁻⁴ When the microemulsions contain comparable amounts of oil and water, the droplets' structure becomes questionable. Recent x-ray scattering experiments^{5,6} have shown that bicontinuous structures⁷ may exist in those systems. The transition between the two types of structures are percolation transitions. They have been evidenced in water-in-oil microemulsions through electrical-conductivity measurements, around water contents of about 10%.^{8,9} Small droplet aggregates were also qualitatively evidenced at water contents below 10%: dimers with x-ray scattering,³ higher-order aggregates with electrical birefringence measurements.⁹

Several theories allow a description of this structural evolution.^{10,11} They do not take into account, however, the transient character of the structures (lifetimes $\leq 1 \mu\text{s}$) and they are far from being able to describe dynamical behavior in these media. The existence of transient aggregates allowing exchanges of droplet content is fundamental in the important practical application of microemulsions in chemical reactivity (catalysis, photochemistry, and solar-energy conversion, etc.). In order to gain information about these aggregates and their lifetime, we planned to perform self-diffusion measurements of a probe embedded in the interfacial layer. NMR spin-echo measurements of the self-diffusion coefficient of the surfactant molecules themselves have already been performed recently.¹² But surfactant molecules exchange between interfacial layers and water and oil microdomains faster than the time of the measurement: Their self-diffusion coefficient is not sensitive to droplet aggregation.

In this Letter, we report self-diffusion measurements, performed with a fringe-pattern photobleaching setup. A clear evidence of an onset of droplet aggregation is shown for the first time. Such an onset was not expected from theory.

This study was performed with a classical cationic surfactant,¹³ the benzyldimethyl-*n*-hexadecyl-ammonium chloride (BHDC) from the British Drug Houses, which is known to form microemulsions without cosurfactant. The oil was benzene. All these products were used as received without further purification. Water was doubly distilled. The fluorescent probe was 3,3'-diethyloxadicyanone iodide (DODCI) from Kodak. The droplet radius is fixed by the water to surfactant w_0 ratio which is given here by weight. Four series of microemulsions were prepared with different w_0 . For each series the droplet volume fraction was varied from 0 to 15%. All the experiments were performed at 20°C ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). In the fluorescence experiments, the probe concentration was always less than 5 μM (i.e., ≤ 1 probe per droplet). It should be recalled that DODCI is almost insoluble in benzene. Previous studies using picosecond spectroscopy have shown that the probe is embedded in the interfacial layer.¹⁴

The dynamic light-scattering experiments allow measurement of both the size and the polydispersity of the microemulsion droplets and characterization of the interactions between them.¹⁵ These experiments have been performed with a standard setup with a (4×4)-bit Malvern correlator with delayed channels. The correlator is interfaced to a HP-9825 desk computer allowing continuous control of the base line. The scattering angle θ was varied between 30° and 150°. The autocorrelation function of the scattered intensity was fitted with the following expression:

$$\langle I(t)I(t+\tau) \rangle = 1 + k \left\{ \exp \left[-\frac{t}{\tau} + \frac{p}{2} \left(\frac{t}{\tau} \right)^2 \right] \right\}^2,$$

where $\tau = 1/D_c q^2$ and p accounts for droplet-size polydispersity.¹⁶ D_c is the collective diffusion coefficient and q is the scattering wave vector given by

$$q = (4\pi n/\lambda) \sin(\theta/2),$$

where n is the refractive index of the sample, and λ_0 is the wavelength of the incident light ($\lambda = 5145 \text{ \AA}$).

The variations of D_c with the volume fraction ϕ of the droplets may be written (at least for small ϕ)

$$D_c(\phi) = D_0(1 + \alpha\phi),$$

where D_0 is the infinite dilution value of the collective diffusion coefficient and α is the first virial coefficient of D_c ($\alpha = 1.45$ for hard spheres).¹⁷ The hydrodynamic radius, R_H , of the microemulsion droplet is then given by the Stokes-Einstein relation

$$D_0 = k_B T / 6\pi\eta_0 R_H,$$

where k_B is the Boltzmann constant and η_0 is the continuous phase viscosity (here $\eta_0 = 0.651$ cP for benzene).

Conductivity measurements were made with a Metrohm model E-518 conductometer, in order to investigate percolation phenomena.

Fluorescence recovery after fringe-pattern photobleaching (FRAP) experiments allow measurement of the self-diffusion coefficient D_S of fluorescent probes.¹⁸ When strongly illuminated these probes lose their fluorescence properties (photobleaching). In the illuminated volume the fluorescence intensity is measured afterwards by use of a low-intensity light beam: The signal increases as new probes enter the studied volume and D_S can be deduced from the recovery time. These methods were improved by use of a fringe pattern and by modulation of the fluorescence signal.^{19,20} The experimental setup we used is quite similar to the one proposed by Davoust and co-workers (see Fig. 1). The beam diameter inside the sample is about 1 mm. The bleaching pulse duration is 50 or 100 ms and the laser power at the sample is about 350 mW. The fluorescence recovery is moni-

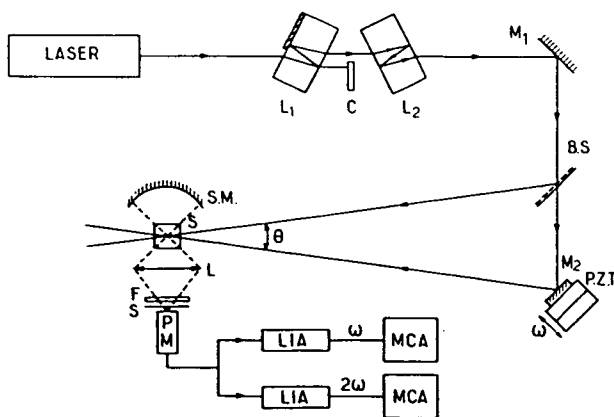


FIG. 1. Experimental setup for FRAP experiments. L_1 and L_2 , parallel glass plates producing perfectly superimposed beams of unequal intensity; C, chopper; M_1 and M_2 , mirrors; B. S., beam splitter; S, sample; S. M., spherical mirror; L, collecting lens; F, filter; S, shutter; LIA, lock-in amplifier; MCA, multichannel analyzer.

tored with a weak power beam, about 7×10^{-5} times lower than the bleaching power. The recovery curves were fitted by the following expression:

$$f(t) = Ae^{-t/\tau} + B,$$

where

$$\tau = i^2 / 4\pi^2 D_S,$$

i is the fringe spacing, and D_S is the self-diffusion coefficient. For each sample, we checked that the recovery time scaled as i^2 , and D_S was deduced from a plot of $1/\tau$ as a function of $q^2 = (2\pi/i)^2$. Typical fringe spacings are in the range 10–50 μm .

The results of the dynamic light-scattering experiments are given in Fig. 2 and Table I. For all studied samples, the polydispersity index p was always found low ($\sim 5\%$). The main features of these results are that R_H increases with w_0 , and α decreases with w_0 indicating increasingly attractive interactions between droplets.

They are similar to those obtained with other systems¹⁵ and at least qualitatively well understood.²¹ It should be noted that in our case the attractive interactions are not strong enough to lead to critical behavior and phase separation.

The formation of aggregates has been first checked through electrical-conductivity measurements (Fig. 3). Electrical percolation has been observed for all the w_0

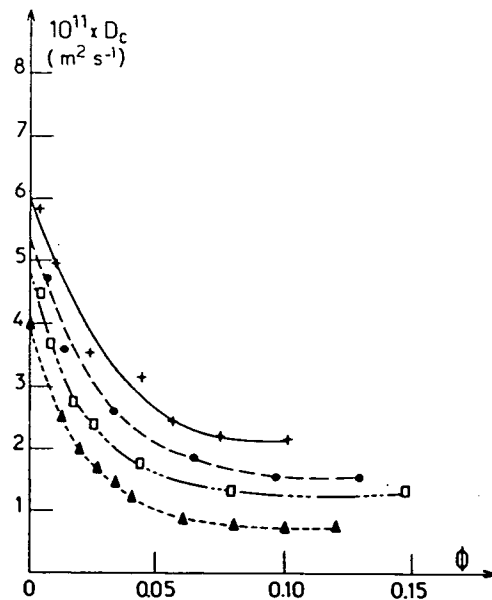


FIG. 2. Collective diffusion coefficients (D_c) vs volume fraction (ϕ) for the four series of microemulsions at different water to surfactant ratios (w_0): pluses, $w_0 = 1$; filled circles, $w_0 = 1.1$; open squares, $w_0 = 1.25$; filled triangles, $w_0 = 1.5$.

TABLE I. Values of the hydrodynamical radii (R_H) of microemulsion droplets and of first virial coefficients (α) for different water to surfactant ratios (w_0).

| w_0 | R_H (Å) | α |
|-------|-----------|----------|
| 1 | 55 | -14 |
| 1.1 | 61 | -19 |
| 1.25 | 66 | -25 |
| 1.5 | 82 | -30 |

values. One may observe in Fig. 3 that the percolation threshold ϕ_p is displaced towards lower volume fraction when the strength of the attractive interactions increases. This effect is well accounted for by dynamic percolation models studied by numerical simulation.²² These results suggest that above ϕ_p an aggregate of macroscopic size is formed in the medium: The electric charges transport is then allowed through the connected water cores of the microemulsion droplets.

Typical FRAP experiments results are given in Fig. 4. The results for all the samples that have been studied are gathered in Fig. 5. For each w_0 the infinite dilution value of D_S is identical to the one obtained by dynamic light scattering. This supports the idea that the probe is linked to the microemulsion droplet and that the probe does not perturb the system.

Let us consider first the case $w_0 = 1$ or 1.1. In Fig. 5, we have a plateau up to a certain volume fraction ϕ_c and then a rather sharp decrease by a factor of about 2.

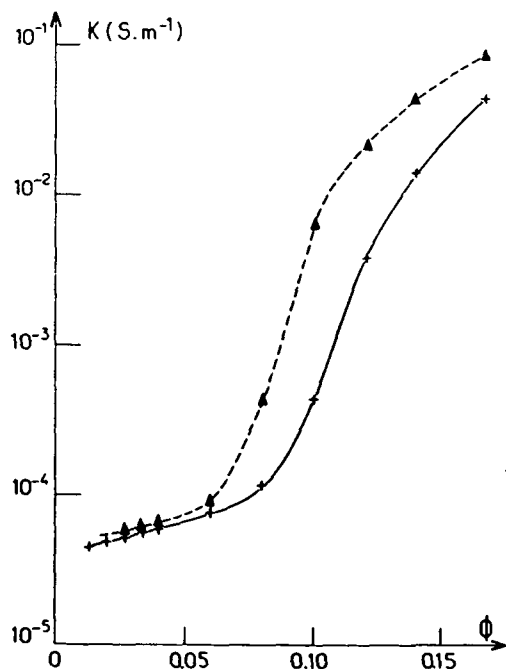


FIG. 3. Electrical conductivity (K) vs volume fraction (ϕ): $w_0 = 1$; $w_0 = 1.5$.

This decrease of the probe mobility can be attributed to the onset of aggregation processes in the medium. Once more the threshold value of the volume fraction is seen to decrease as the strength of the attractive interactions increases. But the decrease is more important now: $\phi_c \sim \phi_p \sim 10\%$ for $w_0 = 1$ and $\phi_c \leq \phi_p/2$ for $w_0 = 1.1$.

For the more attractive droplets, $w_0 = 1.25$ or 1.5, the threshold value of the droplet volume fraction is almost zero, although ϕ_p is still around 8%. This indicates that droplet aggregation occurs even at very low volume fraction, and that for those systems the individual droplet picture may not be valid.²³

The aggregation processes are then evidenced quite differently depending upon the type of experiments which are performed (i.e., electrical conductivity or self-diffusion). This is probably due to the different times and lengths scales involved in each type of experiment: electrical conductivity probes connectivity over extremely short times and macroscopic distances, whereas self-diffusion probes connectivity over longer times (~ 1 sec) and smaller distances ($\sim 10 \mu m$).

In all cases, the nonzero value of the self-diffusion coefficient above ϕ_c is indicative of the dynamical aspect of the aggregation phenomena in microemulsions: This is in contrast to what would be expected for irreversible aggregation processes.²⁴ At any time an infinite aggregate exists in the sample, but this aggregate is continuously renewed and has a finite lifetime.

In conclusion, we have observed for the first time an onset for the droplet aggregation process in water-in-oil microemulsions, which was not expected from theory. This onset is close to the percolation threshold, as evidenced by electrical conductivity measurements, for moderately attracting droplets. This means that most aggregates are formed at the same time as the infinite aggregate. The onset of aggregation occurs

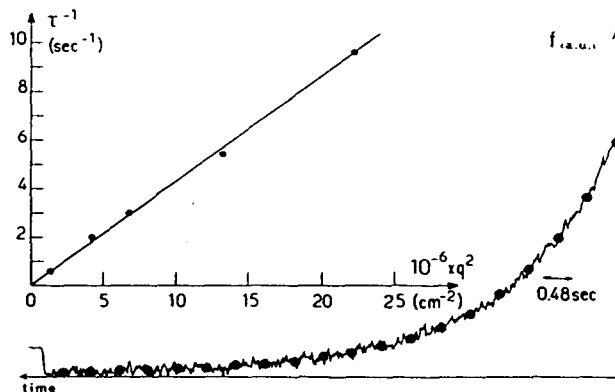


FIG. 4. Typical fluorescence recovery curve $f(t)$ vs time. The dots are the best fit by a single exponential. In inset, linear dependence of τ^{-1} vs q^2 indicating pure diffusion phenomena. D_S is deduced from the slope.

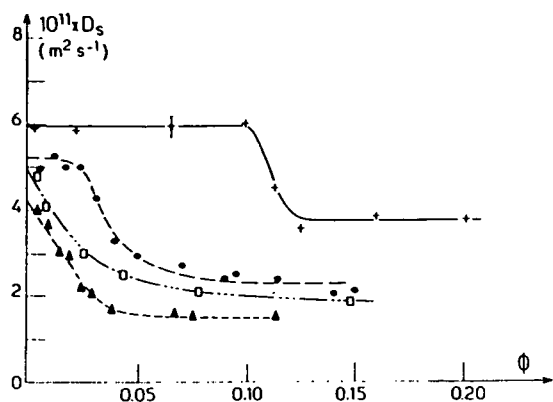


FIG. 5. Self-diffusion coefficients (D_S) vs. volume fraction (ϕ): pluses, $w_0=1$; filled circles, $w_0=1.1$; open squares, $w_0=1.25$; filled triangles, $w_0=1.5$.

much earlier than percolation when attraction is larger. For large attractions, a large number of aggregates is present whatever the volume fraction is, and the description of microemulsion in terms of individual droplets is certainly not valid. We have shown that the fringe-pattern photobleaching technique is well-suited to study connectivity mechanisms in microemulsions. More work is planned with fluorescent probes either in the oil or in the water.

It is a pleasure to thank M. Dvolaitzky, P. G. de Gennes, L. Léger, B. Pouligny, and S. Safran for fruitful discussions.

^(a)Permanent address: Laboratoire de Biophysique (U.A. 593), F-75674 Paris Cedex 14, France.

¹M. L. Robbins, in *Micellization, Solubilization and Microemulsions*, edited by K. L. Mittal (Plenum, New York, 1977).

²M. Dvolaitzky, M. Guyot, M. Lagües, J. P. Le Pesant, R. Ober, C. Sauterey and C. Taupin, *J. Chem. Phys.* **69**, 3279 (1978).

³R. Ober and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **84**, 2418 (1980).

⁴J. H. Schulman, W. Stoekenius, and L. Prince, *J. Phys. Chem.* **63**, 1677 (1959).

⁵L. Auvray, J. P. Cotton, R. Ober, and C. Taupin, *J. Phys. (Paris)* **45**, 913 (1984).

⁶E. W. Kaler, K. E. Bennett, H. T. Davis, and L. E. Scriven, *J. Chem. Phys.* **79**, 5673 (1983).

⁷L. E. Scriven, *Nature (London)* **263**, 123 (1976).

⁸M. Lagües, R. Ober, and C. Taupin, *J. Phys. (Paris), Lett.* **39**, L487 (1978).

⁹A. M. Cazabat, D. Chatenay, D. Langevin, and J. Meunier, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **76**, 291 (1982).

¹⁰Y. Talmon and S. Prager, *J. Chem. Phys.* **69**, 2984 (1978).

¹¹P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Chem. Phys.* **86**, 2294 (1982).

¹²P. Guering and B. Lindman, to be published.

¹³With classical anionic surfactants, like sodium dodecyl sulfate, the photobleaching process of classical fluorescent probes (fluorescein, etc.) is inhibited, for reasons that we presently ignore.

¹⁴B. Pouligny, Ph.D. thesis, University of Bordeaux, 1983 (unpublished).

¹⁵A. M. Cazabat and D. Langevin, *J. Chem. Phys.* **74**, 3148 (1981).

¹⁶P. N. Pusey, in *Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy*, edited by H. Z. Cummins and E. R. Pike (Plenum, New York, 1973).

¹⁷G. K. Batchelor, *J. Fluid Mech.* **52**, 245 (1972), and **74**, 1 (1976).

¹⁸D. Axelrod, D. Koppel, J. Schlessinger, E. Elson, and W. W. Webb, *Biophys. J.* **16**, 1055 (1976).

¹⁹F. Lanni and B. R. Ware, *Rev. Sci. Instrum.* **53**, 905 (1982).

²⁰J. Davoust, P. F. Devaux, and L. Leger, *EMBO J.* **1**, 1233 (1982).

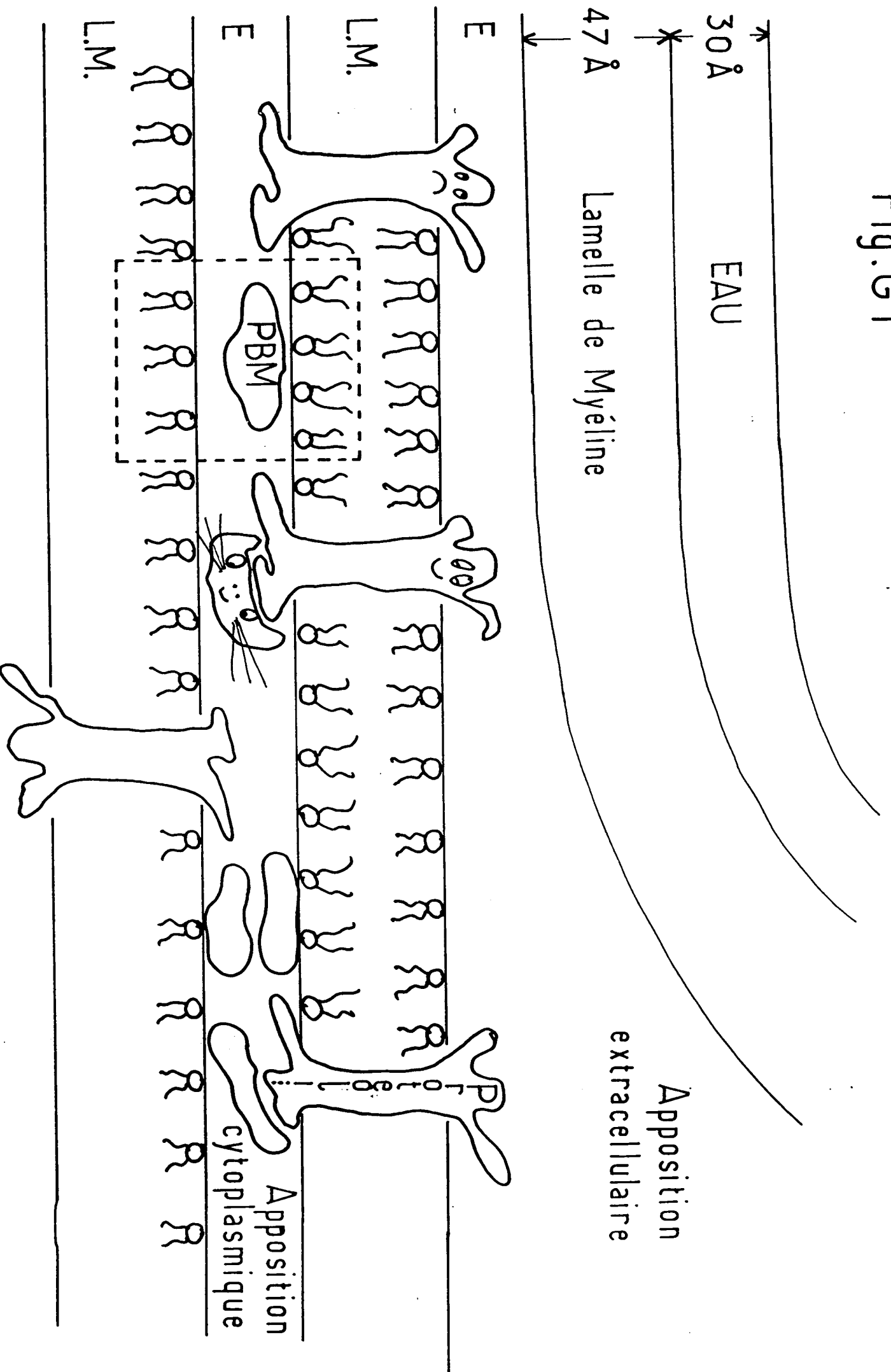
²¹D. Roux, Ph.D. thesis, University of Bordeaux, 1984 (unpublished).

²²A. Safran, I. Webman, and G. S. Grest, to be published.

²³Furthermore, for all the samples studied, D_S does not vary as $1/\eta$, where η is the macroscopic viscosity. This probably reflects the nonpermanent character of the microemulsion droplets and the structural changes of the microemulsion itself upon increasing the droplet volume fraction.

²⁴P. G. de Gennes, *J. Phys. (Paris), Lett.* **40**, L197 (1979).

Fig. G1



III - STRUCTURE DES MICROEMULSIONS EN PRESENCE DE PROTEINES SOLUBILISEES

III. a. Introduction

Le travail exposé ci-dessus nous ayant permis de bien maîtriser les problèmes d'auto-diffusion dans les solutions d'amphiphiles, on peut alors s'attaquer à un problème moins académique mais riche d'applications potentielles qui est celui de la solubilisation par des microémulsions de substances telles qu'enzymes ou protéines. Ce travail a été effectué en collaboration avec l'équipe de M. Waks de l'UER Biomédicale des Saints-Pères (E.R. 64 du CNRS).

Pour comprendre l'intérêt de telles études, considérons la figure G.1 qui représente l'aspect (quelque peu simplifié) de la membrane de la myéline du système nerveux central. On sait que les membranes des cellules sont constituées de phospholipides mais elles comportent également un grand nombre de protéines qui peuvent faire partie intégrante de la membrane (comme le protéolipide de la figure G.1) ou être fortement liées à celle-ci mais en lui restant extérieures (comme la protéine basique de la myéline ou PBM de la même figure). En règle générale, il est très difficile d'étudier ces protéines en solution dans la mesure où elles sont dénaturées dans la plupart des solvants (ou mélange de solvants), voire même insolubles. Par contre, si on considère l'environnement de la PBM dans la myéline (voir la figure G.1), on constate que cet environnement est très semblable à celui que peut procurer à la PBM le coeur aqueux d'une gouttelette de microémulsion eau dans huile. On peut ainsi considérer qu'une microémulsion peut également être utilisée comme un milieu biomimétique.

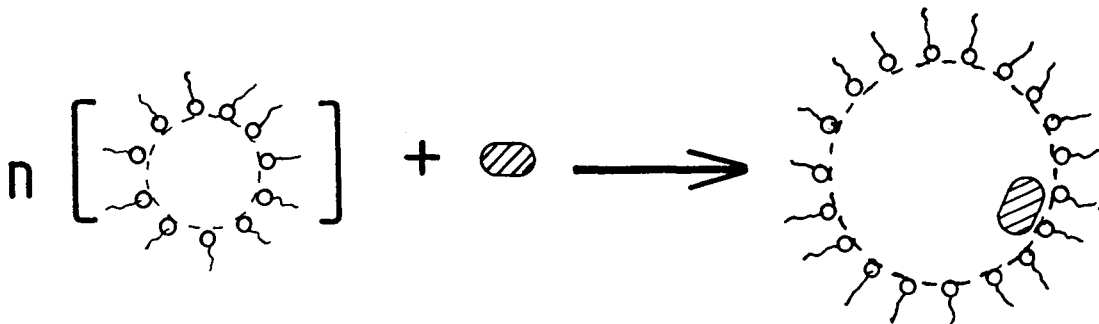
III. b. Présentation des résultats

Nous nous sommes donc intéressés dans ce travail à déterminer, par les techniques présentées plus haut, quelques caractéristiques structurales d'une microémulsion en présence de PBM solubilisée.

Dans la mesure où la PBM est une protéine basique, on utilise pour ce travail un tensioactif anionique qui est ici l'aérosol OT (voir chapitre A consacré aux amphiphiles): les microémulsions utilisées seront constituées

d'AOT, d'eau et d'isooctane. Par ailleurs, la PBM a un poids moléculaire de 18500 g et son volume, dans sa structure la plus compacte, correspond à une sphère de 24 Angstroems de rayon.

Nous avons étudié deux situations extrêmes, l'une où le coeur aqueux de la microémulsion présente un volume inférieur à celui de la protéine et l'autre où ce même coeur aqueux présente un volume supérieur. Nous avons utilisé, pour interpréter nos résultats expérimentaux, un modèle très simple de solubilisation schématisé ci-dessous :



qui consiste à dire très simplement que pour solubiliser une protéine, on fait fusionner n gouttelettes de la microémulsion initiale, les autres gouttelettes gardant la même taille. On a ainsi une solution constituée de deux populations de gouttelettes, à savoir "les pleines" (celles ayant solubilisé une protéine) et "les vides" (identiques aux gouttelettes de la microémulsion). On comprend alors aisément l'intérêt de combiner les techniques de diffusion de lumière et de recouvrement de fluorescence. En effet, dans la mesure où les tailles des gouttelettes vides et pleines ne sont pas très différentes, la diffusion de lumière ne donnera qu'une valeur moyenne des tailles des deux types d'objets: par ailleurs, si l'on sait (et c'est le cas) marquer avec une sonde fluorescente les protéines, la technique de RFAP permettra de ne mesurer que les tailles des objets ayant solubilisé une protéine.

Le premier des deux articles ci-après concerne les résultats des expériences de diffusion quasi-élastique de la lumière, le second concernant les résultats obtenus avec la technique de recouvrement de fluorescence. Globalement, on peut retenir que le modèle de solubilisation proposé plus haut est bien vérifié dans le cas où le volume du coeur aqueux des gouttelettes est plus petit que le volume de la protéine. Dans le

câs contraire, on n'observe aucune modification des tailles des objets en solution, contrairement à ce que nous avons supposé au vu des seuls résultats de diffusion de lumière (voir le premier des deux articles ci-après). Dans ce cas, les effets observés sont simplement dus aux modifications des interactions entre les objets en solution. On voit sur ce type de travail la complémentarité des deux techniques utilisées qui nous permettent de dégager une image relativement précise des mécanismes de solubilisation à partir de renseignements très élémentaires puisque ce ne sont que des rayons hydrodynamiques des particules en solution.

PROTEINS IN MEMBRANE MIMETIC SYSTEMS

Insertion of Myelin Basic Protein into Microemulsion Droplets

D. CHATENAY, W. URBACH, A. M. CAZABAT, M. VACHER, AND M. WAKS*

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure, 75231 Paris Cedex 05; and

**Equipe de Recherche 64 du Centre National de la Recherche Scientifique UER Biomédicale des Saints-Pères 75270 Paris Cedex 06.*

ABSTRACT The insertion of myelin basic protein into microemulsion droplets of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) has been studied by quasi-elastic light scattering. Measurements were made at both low and high molar ratios of water to surfactant, as a function of protein occupancy. The hydrodynamic radii of filled and empty droplets were experimentally evaluated. These were compared to values calculated using a water shell model of protein encapsulation, and excellent agreement was obtained. At low molar ratio of water to surfactant ($w_0 = 5.6$), the hydrodynamic radius of filled droplets is significantly larger than the radius of empty ones. Under these conditions, about three empty (water-filled) droplets are required to build up a droplet of sufficient size to accommodate a single protein molecule. At maximum solubilization, which occurs at $w_0 = 5.6$, a small fraction of droplets are found containing protein aggregates. In contrast, results at high values of w_0 (22.4) reveal radii for empty and occupied droplets of comparable dimension, and the absence of aggregates. The results are discussed in terms of the model and the mechanism of interaction of this protein with the aqueous interfaces provided by these membrane-mimetic systems.

INTRODUCTION

Aggregates of surfactant in organic solvents assemble into microemulsion droplets in the presence of water (1). The unusual physical properties of the entrapped water, markedly different from bulk water but similar in several respects to the behavior of biological interfacial water, have drawn the attention of many investigators in the last few years (2). Moreover, the ability of reverse microemulsions to solubilize peptides (3), enzymes (4), nucleic acids (5), or integral membrane proteins (6) is now well documented, as are the resulting structural and catalytic properties (7).

To account for the solubilization of hydrosoluble proteins, Bonner et al. (8) have proposed a model in which the protein encapsulated in the aqueous core of droplet is separated from the hydrocarbon solvent by a monolayer of surfactant molecules and a shell of water. The water-shell model has received satisfactory experimental support with respect to several proteins at different molar ratios of water to surfactant w_0 .

Myelin proteins from the central nervous system (CNS) display distinctive properties in microemulsions made of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), isoocane, and water (6). One of these is myelin basic protein

(MBP), a 169-residue water-soluble protein, whose sequence has been determined by Eylar (9), and which constitutes 30% of the total protein of the multilamellar myelin sheath. The protein is located between the cytoplasmic apposition of surfaces of the oligodendrial membrane and has been extensively studied (10). In situ, MBP is localized in the aqueous interstitial space sandwiched between two lipid bilayers. If one considers only those lipid layers adjacent to the aqueous space, this is equivalent to its location in an inverted bilayer environment with the polar heads of the lipids in contact with the interfacial water and the hydrophobic tails inside the hydrocarbon bilayers. Therefore, with respect to this protein, the aqueous spaces of myelin bear a resemblance to its environment in microemulsion droplets dispersed in hydrocarbon solvents.

In this paper, we report the study of the insertion of MBP into microemulsion droplets starting at low water-to-surfactant molar ratio. Using quasi-elastic light scattering, we show that under such conditions at maximum solubilization the hydrodynamic radius (R_f) of protein-containing droplets is significantly larger than the radius R_c of water-filled droplets. We have also determined the number of water-filled micelles necessary to build up a droplet of a prerequisite size to accommodate a single protein molecule ($M_r = 18,500$). The resulting redistribution of surfactant and water molecules probably originates from a competition between surfactant and myelin protein for interfacial water layers.

Dr. Urbach's present address is Laboratoire de Biophysique, Centre Hospitalier Universitaire, Cochin, 75674 Paris Cedex 14.

MATERIAL AND METHODS

Materials

Sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), a generous gift from the Cyanamid Co. (France), was purified according to Wong et al. (11) and carefully dried in vacuo. The purity of each batch was checked according to the procedures recommended by Luisi et al. (12). Isooctane (Uvasol grade) was purchased from Merck (Darmstadt, Federal Republic of Germany).

MBP was extracted and purified from bovine white matter, using the method of Deibler et al. (13), and lyophilized.

Preparation of Microemulsions

The samples were prepared by addition of measured volumes of isooctane to dry, preweighed amounts of AOT. The desired volumes of double distilled water (vol/vol) were added using Hamilton syringes and the samples shaken until optically clear. Dried, preweighed quantities of MBP were added and left for 2 h at room temperature. Dissolution was achieved by gentle shaking followed, when necessary, by 2 min of sonication in a Branson sonicator (Branson, Geneva, Switzerland) sonicator. A final centrifugation (model GR2000S; Jouan, Paris, France) at 5,000 rpm removed the undissolved protein.

Two series of microemulsions were prepared. The AOT concentration was 50 mM, the water to surfactant molar ratio was $w_0 = 5.6$ for the first series, and $w_0 = 22.4$ for the second. The samples were analyzed and studied at constant temperature $t = 20 \pm 0.01^\circ\text{C}$ in a thermostated bath (Haake, Karlsruhe, Federal Republic of Germany).

In the rest of the paper f is defined as the ratio of the number of protein molecules to the number of droplets initially present in the system.

Absorption Measurements

The absorption spectra were measured on a Cary model 118 spectrophotometer using a molar extinction coefficient of 1.07×10^4 for MBP in water or in reverse micelles, at 278 nm.

Light Scattering Measurements

Photon-beating spectroscopy (14) has been used to measure the hydrodynamic radius of microemulsion droplets. The light source is an Argon ion laser (model 165; Spectra Physics, Mountain View, CA). A typical value of the intensity impinging on the sample was 0.2 W at $\lambda = 514.5$ nm.

The self-correlation function of the scattered light has been recorded over a range of angles from 30° to 150° using an EMI 9558QB photomultiplier followed by a counting device. The Malvern 4 bits \times 4 bits digital correlator was interfaced to a desk computer (Hewlett-Packard 9835; Hewlett-Packard Co., Palo Alto, CA).

Due to the low scattering power of some samples, occasional dust particles could seriously disturb the results. This problem has been solved by introducing a check procedure. At the end of each run (10^6 sweeps), the baseline is calculated and compared with the value measured by using delay channels. If some discrepancy occurs ($>5 \times 10^{-3}$ of the signal amplitude), the data are rejected. If not, they are stored in the computer. At least 100 runs per experiment are collected. A nonlinear program using Marquardt procedure (15) is used to fit the experimental curve to analytical formulae, as discussed later.

MODEL FOR PROTEIN SOLUBILIZATION AND ITS CONSEQUENCES FOR LIGHT SCATTERING EXPERIMENTS

The results will be presented and discussed in terms of a model of Bonner et al. (8). The main features of this model are summarized below.

The initial microemulsion is a dispersion of spherical droplets ("empty" droplets). The radius R_w of the water core depends on the water to surfactant molar ratio, w_0 , and increases with it. The hydrodynamical

radius R_c is $R_c = R_w + l$, where l is the length of the AOT molecule ($l \approx 12 \text{ \AA}$ [16]). (The hydrodynamic radius, R_c , is actually measured by light-scattering experiments. R_c includes the water core as well as the tails of the surfactants.) The protein volume is V_p . For convenience, a radius R_p ($R_p = (3V_p/4\pi)^{1/3}$) is introduced, without making any assumption about the actual protein shape. Each protein molecule is supposed to be enclosed in the water core of a large droplet ("filled" droplet) built up with one protein molecule and n empty droplets. The n value is fixed by the following constraints: (a) the area per surfactant polar head is constant (17); (b) the w_0 ratio in the droplet is the same as in the initial microemulsion (8).

Let R_i be the radius of the core of the filled droplets. The constraints are expressed by

$$R_i = (R_p^3 + nR_w^3)^{1/3}, \quad (1a)$$

which is the volume conservation of the microemulsion droplet inner core

$$R_i = n^{1/2}R_w, \quad (1b)$$

which is the surface conservation of the microemulsion droplet. The hydrodynamical radius of the full droplets is $R_f = R_i + l$. Note that the size of the remaining empty droplets stays unchanged as a consequence of the second constraint.

Discussion of the Model Validity

The model assumes that there are enough empty droplets to accommodate all the proteins present, the filled droplets being made of n empty droplets. This means that the average number f of protein molecules per microemulsion droplet has to be smaller than $1/n$, which appears as a threshold value for f . For $f > 1/n$, it is no longer possible to insert each one protein molecule per one droplet: droplets containing two proteins or more will be formed and protein aggregation will take place (a distinction is made between droplets containing one or two protein molecules and aggregates containing greater numbers of them).

Predicted Correlation Functions

Without protein present, the microemulsion is a dispersion of spherical droplets. For a monodispersed system, the correlation function decay is monoexponential, with a time constant $\tau = 1/2Dq^2$, where D is the diffusion coefficient of droplets and q the scattering wave vector is expressed by

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2},$$

where θ is the scattering angle, n_0 the sample refractive index, and λ the wavelength of light in vacuo ($\lambda = 514.5$ nm). For dilute systems, the hydrodynamic radius R_c of droplets can be deduced from the Stokes-Einstein formula $R_c = kT/6\pi\eta D$, where k is the Boltzmann constant, T the absolute temperature, and η the isooctane viscosity. For moderately polydispersed systems, the correlation function is expected to deviate from the exponential shape according to

$$g_2(t) = \{Ae^{-t/\tau + p/2(t/\tau)^2}\}^2 \quad (2)$$

The polydispersity index p is related to the width of the size distribution function (18). As previously, τ scales as q^{-2} and a mean hydrodynamical radius R can be obtained. At low protein concentration ($f < 1/n$), empty droplets are expected to coexist with filled ones.

In the following section, the radii R_c (empty droplets) and R_f (filled droplets) will be found to be comparable. A two exponential fit is then not convenient. A one exponential fit with some degree of polydispersity will be better. Therefore, we expect a good agreement with Eq. 2.

Note that the polydispersity index accounts for the presence of two different radii, R_c and R_f , and for some size distribution around these values, due to the intrinsic polydispersity of the initial microemulsion. The

hydrodynamical radius, R , is an average of the radii R_d and R_a , weighed by the relative amount of empty and filled droplets and their scattering power and can be calculated as a function of f knowing R_d , R_a , and n (see Appendix). At higher protein concentration ($f \geq 1/n$), associations will occur, i.e., droplets containing two or three protein molecules and, very rapidly, larger aggregates. These are expected to be rather polydisperse. A slow, nonexponential decay is expected to occur. Since it is not meaningful to fit the correlation function with two exponentials both including polydispersity, the polydispersity of aggregates only will be taken into account.

Thus a good model for the correlation function will be

$$g_2(t) = \{A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2 + p/2(t/\tau_2)^2}\}^2 \quad (3)$$

with $\tau_2 \gg \tau_1$, both τ_1 and τ_2 scale with q^{-2} . From these values, the hydrodynamical radii, R_1 (average value for droplets) and R_2 (aggregates), are calculated.

RESULTS

Microemulsions without Proteins

The correlation function is fairly well fitted to a single exponential. As expected, the fit is improved and the systematic deviations suppressed by introducing a moder-

ate polydispersity. The hydrodynamical radii measured at w_0 values of 5.6 and 22.4 are 29 and $50 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$, respectively, with a polydispersity index p of 0.15 and 0.20. These radii are in good agreement with the measurements by Zulauf and Eicke (16). Theoretical estimations of the polydispersity due to thermal fluctuations in AOT microemulsions have been given by S. Safran (personal communication), in satisfactory agreement again with the measured index.

Protein Containing Microemulsions at

$$w_0 = 5.6$$

Two different situations have been observed, as expected from the model. Figs. 1 and 2 present the light-scattering data and the fits of the correlation function. (a) For $f < 0.20$, the correlation function fits well to Eq. 2 (see Fig. 1), from which R is deduced. p increases from 0.15 to a maximum value of 0.20 at $f = 0.09$. (b) for $f \geq 0.25$, a second much slower time decay becomes apparent (see Fig. 2). A good fit of the correlation function to the equation (3) is obtained, which allows calculation of the radii R_1 and R_2 ,

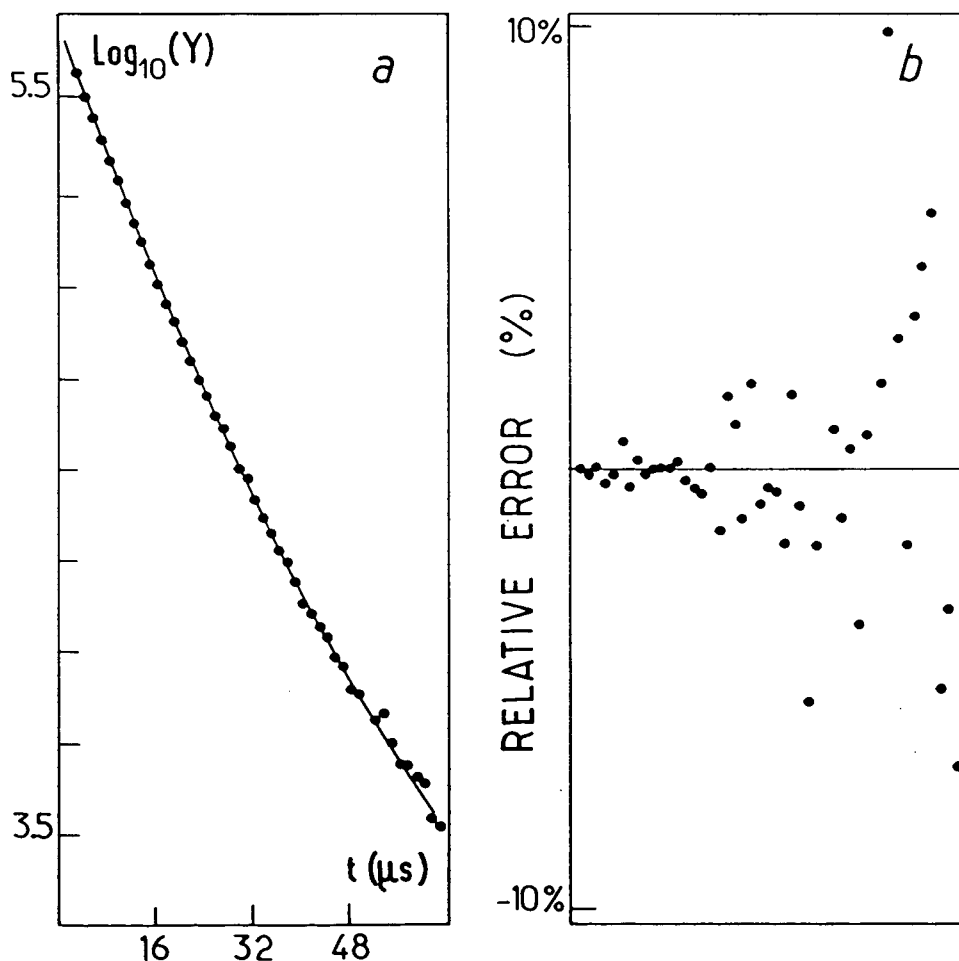


FIGURE 1 (a) Semi-logarithmic plot of the intensity autocorrelation function Y v. time for $w_0 = 5.6$ and $f = 0.05$. ●, experimental. —, theoretical points. (Y in arbitrary units.) (b) Relative errors, $(Y_{\text{exp}} - Y_{\text{th}})/Y_{\text{th}}$, vs. time for the same system.

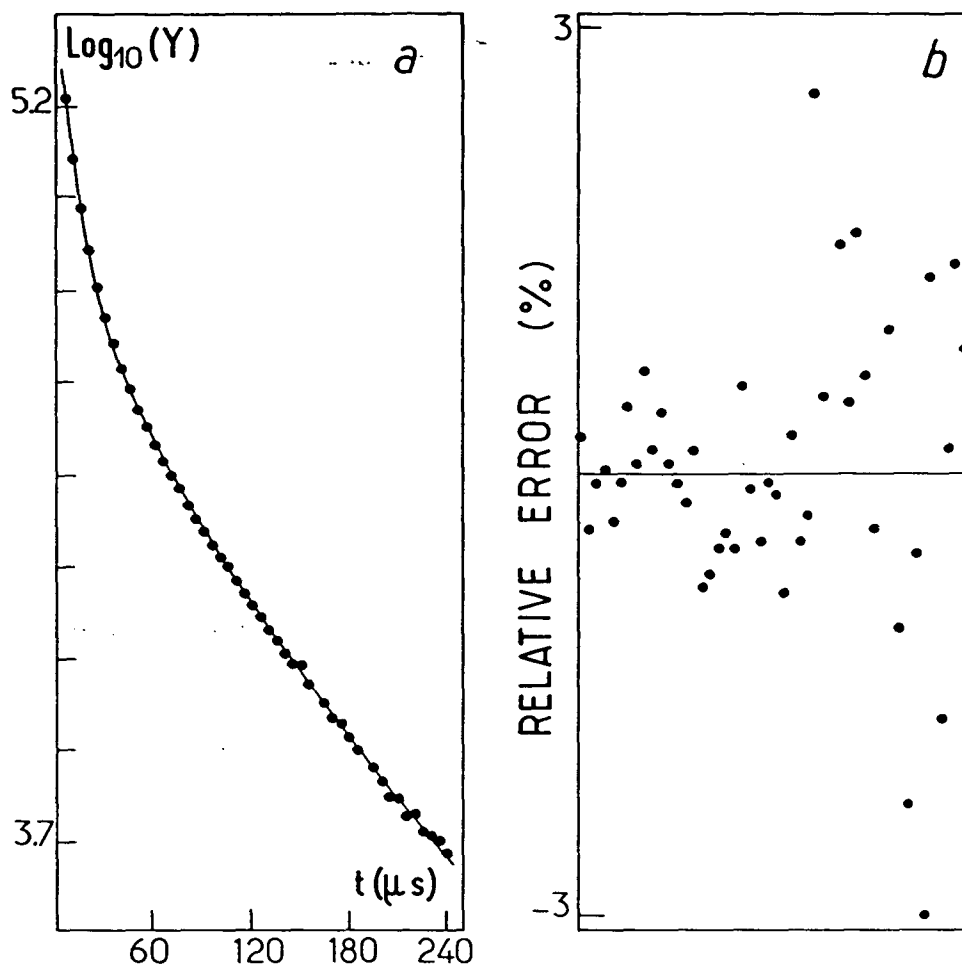


FIGURE 2 (a) Same as Fig. 1 a, but for $f = 0.34$ (b) Same as Fig. 1 b, but for $f = 0.34$.

for droplets and aggregates; respectively. Attempt to fit the correlation function to simpler formulae failed in this case, leading to significantly poorer results with systematic deviations.

In Fig. 3, the hydrodynamic radii R (from Eq. 2, for $f \leq 0.20$) and R_1 (from Eq. 3, for $f \geq 0.25$) are plotted vs. f . The occurrence of a plateau in the R_1 values suggests that the hydrodynamic radius R_f is close to 43 Å. Using the value of $R_c = 29$ Å (from which the radius of the water core is calculated: $R_w = 17$ Å) and the value of the radius of the filled droplet $R_f = 43$ Å (inner radius $R_i = 31$ Å), one can compute the values of n and R_p using Eq. 1 a and b. These values are 3.3 for n (average number of empty micelles necessary to build up a filled one) and 24 Å for the protein radius R_p .

No quantitative analysis of the size of aggregate can be made at present. In an attempt to reverse the aggregates, we have diluted microemulsions at high protein concentration, yet the aggregates remained present at the low protein concentration thus obtained. From the irreversible character of the aggregation process, it may be expected that only the order of magnitude of R_2 ($R_2 \sim 600$ Å) is significant. It

has to be pointed out that the concentration of aggregates, obtained from the relative weight of the two times of the correlation function, was always found very low, in the range of 10^{-4} – 10^{-6} times the concentration of filled droplets.

The mean radius, R , of droplets can also be calculated vs. f using the formulae given in the Appendix. It agrees quite satisfactorily with experimental points (see Fig. 3). The limit value of f (equal to $1/n = 0.3$) compares very well to experimental results. Indeed, some aggregates are formed even for $f \approx 0.25$, but the irreversibility of aggregation process causes the limiting value of f to be only approximative. The high value of R_1 at $f = 1$ suggests that droplets, including several protein molecules, actually exist. (We may note that a droplet with two protein molecules would have a hydrodynamic radius ~ 50 Å, provided they exist in a compact association. But at this point, we have no facts to support this assumption.) The results at $w_0 = 5.6$ are thus in good agreement with the model. Moreover, the calculated protein radius R_p is 24 Å, which agrees with the minimum value reported by Martenson in gel filtration experiments (19).

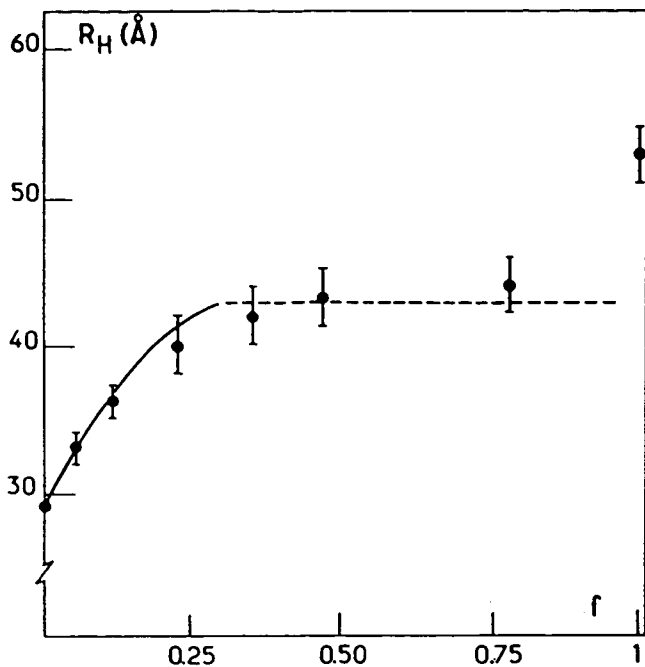


FIGURE 3 Hydrodynamic radius of droplets vs. protein occupancy factor f , for $w_0 = 5.6$; ● are the experimental values. The continuous curve is deduced from the model. The dotted line, R_H value for droplet with one protein ($R_H = 43 \text{ \AA}$).

Protein-containing Microemulsions at $w_0 = 22.4$

To extend the validity of the preceding analysis, we performed a series of experiments for $w_0 = 22.4$ in which the radius of the protein molecule is smaller than the radius of the water core of empty droplets. From the values $R_p = 24 \text{ \AA}$ and $R_c = 50 \text{ \AA}$ ($R_w = 38 \text{ \AA}$), it follows, without further assumption, from Eq. 1 a and b, that $R_f = 57 \text{ \AA}$. The value of n is then 1.4 and the limiting value of f is 0.7.

In Fig. 4, the calculated value of the mean radius is plotted vs. f and compared with experimental points. The agreement between both values is obviously excellent for $f < 0.6$. At higher f values, droplets including two protein molecules start to form as expected. Large aggregates were not observed at $w_0 = 22.4$, at least for $f \leq 1$. Indeed, droplets containing two protein molecules allow inclusion of all the protein present up to $f = 1.2$. Moreover, the probability of protein aggregation obviously decreases with decreasing n .

DISCUSSION

The water-shell model proposed by Bonner et al. (8), and some of its implications noted here, have been experimentally tested and found to be in excellent qualitative and quantitative agreement with the results obtained in this work by dynamic light scattering. The protein solubilization in the water core of droplets is satisfactorily described in the different situations, one in which the protein volume is larger ($w_0 = 5.6$) than the volume of the water core, the

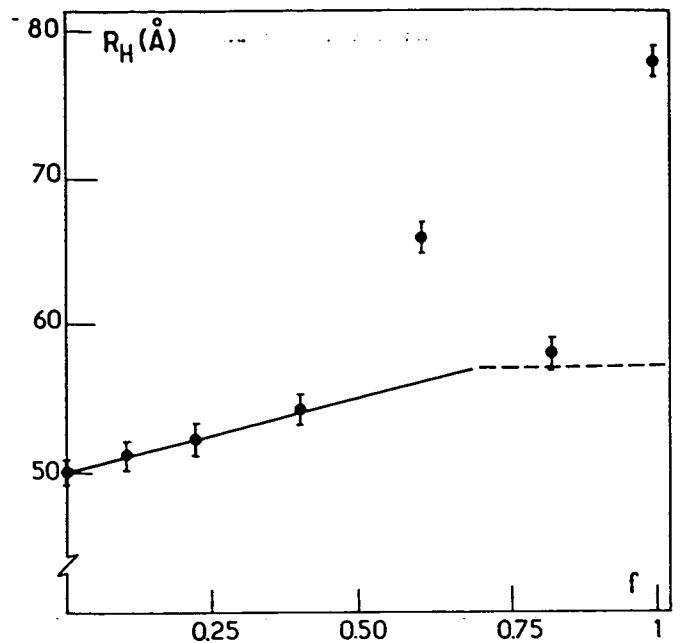


FIGURE 4 Same as Fig. 3, but for $w_0 = 22.4$.

other in which it is smaller ($w_0 = 22.4$). In the former case, more than three empty droplets are necessary to build up a droplet of a sufficient size to accommodate one protein molecule.

The results reported here can be explained in part by the preferential binding of interfacial water by MBP, which is also suggested by the high solubility of the protein in microemulsion droplets at low water to surfactant ratios (20). This result is unexpected: indeed, optimal solubilization of other water-soluble proteins, so far reported, requires much higher w_0 values. Such an uncommon solubility seems to reflect an unusual interaction of MBP with the water core of microemulsion droplets that exhibit peculiar physical-chemical properties at such low w_0 values (2). Furthermore, the change of secondary structure observed upon insertion of MBP in microemulsion droplets (20) may lead to a more energetically favorable conformation, conferring a preferential solvation to the protein. These effects may mirror some of the properties in the aqueous myelin spaces where the protein interacts with both interfacial water and charged membrane surfaces.

Finally, it is interesting that the other major protein of CNS myelin, the Folch-Pi proteolipid, which is insoluble in aqueous solution, can also be solubilized in microemulsion droplets and also shows maximal solubilization at $w_0 = 5.6$ (6). There may thus be a similarity in the mechanism of interaction of these proteins with the interface provided by this system, probably bearing a resemblance to the native myelin environment.

APPENDIX

Calculation of the apparent radius, R , deduced from light-scattering measurements in a dispersion of droplets, some with a radius, R_c , the other ones with a radius, R_f .

For simplicity, the two types of droplets are assumed to be monodisperse.

The real correlation function is

$$\{\alpha e^{-a/R_c} + \beta e^{-a/R_f}\}^2,$$

with $a = kTq^2/6\pi\eta$. The relative weight of the two exponentials depends on the scattering power of droplets of radius, R_c and R_f , respectively. The most important factor in this scattering power is the influence of the size that scales as its sixth power. So

$$\alpha = (1 - nf) R_c^6$$

$$\beta = f R_f^6.$$

This correlation function is approximated by

$$\{(\alpha + \beta)e^{-a/R + a^2 p/2(R)^2}\}^2.$$

Let $z = R_f/R_c$.

Taking the logarithm of the real correlation function and calculating its linear development, we can make an identification with the approximate formula. It leads to

$$R = R_c \frac{1 - nf + fz^6}{1 - nf + fz^5}$$

$$p = \left| \frac{z^2(z - 1)}{1 - nf + z^5 f} \right|^2 f(1 - nf)$$

This quantity vanishes for $z = 0$ ($R_f = 0$), $z = 1$ ($R_c = R_f$), $z \rightarrow \infty$ ($R_c = 0$), $f = 0$ and $f = 1/n$, as expected. Its maximum value is 0.04 for $w_0 = 5.6$ and 0.004 for $w_0 = 22.4$, actually very low (much lower than the polydispersity of microemulsion droplets). Therefore, the validity of the procedure is justified.

The authors thank Dr. S. Beychok for his critical comments and for reviewing carefully the manuscript.

Received for publication 5 February 1985 and in revised form 21 June 1985.

REFERENCES

- Eicke, H. F. 1982. The microemulsion concept in nonpolar surfactant solutions. In *Microemulsions*. I. D. Robb, editor. Plenum Publishing Corp., New York. 17-32.
- Gierasch, L. M., K. F. Thompson, J. E. Lacy, and A. L. Rockwell. 1984. Exploring peptide interactions with interfacial water using reversed micelles. In *Reverse Micelles*. P. L. Luisi and B. E. Straub, editor. Plenum Publishing Corp., New York. 265-277.
- Thompson, K. F., and L. M. Gierasch. 1984. Conformation of a peptide solubilized in a reversed micelle water pool. *J. Am. Chem. Soc.* 106:3648-3652.
- Wolf, R., and P. L. Luisi. 1979. Micellar solubilization of enzymes in hydrocarbon solvents. Enzymatic activity and spectroscopy properties of ribonuclease in n-octane. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 89:209-217.
- Imre, V. E., and P. L. Luisi. 1982. Solubilization and condensed packaging of nucleic acids in reversed micelles. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 107:538-545.
- Delahodde, A., M. Vacher, C. Nicot, and M. Waks. 1984. Solubilization and insertion into reverse micelles of the major myelin transmembrane proteolipid. *FEBS (Fed. Eur. Biochem. Soc.) Lett.* 172:343-347.
- Martinek, K., A. V. Levashov, N. L. Klyachko, V. I. Pantin, and I. V. Berezin. 1981. The principles of enzyme stabilization. VI. Catalysis by water-soluble enzymes entrapped into reversed micelles of surfactants in organic solvents. *Biochim. Biophys. Acta.* 657:277-294.
- Bonner, F. J., R. Wolf, and P. L. Luisi. 1980. Micellar solubilization of biopolymers in hydrocarbon solvents. I. A structural model for protein-containing reverse micelles. *J. Solid-Phase. Biochem.* 5:255-268.
- Eylar, E. H. 1970. Amino acid sequence of the basic protein of the myelin membrane. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 67:1425-1431.
- Carnegie, P. R., and W. J. Moore. 1980. Myelin basic protein. In *Proteins of the Nervous System*. 2nd ed. R. A. Bradshaw and D. M. Schneider, editors. Raven Press, New York. 119-143.
- Wong, M., J. K. Thomas, and M. Grätzel. 1976. Fluorescence probing of inverted micelles. The state of solubilized water clusters in alkane/diisooctyl sulfosuccinate (Aerosol OT) solution. *J. Am. Chem. Soc.* 98:2391-2397.
- Luisi, P. L., P. Meier, V. E. Imre, and A. Pande. 1984. In *Reverse Micelles*. P. L. Luisi and B. E. Straub, editors. Plenum Publishing Corp., New York. 323-337.
- Deibler, G. E., R. E. Martenson, and M. W. Kies. 1972. Large scale preparation of myelin basic protein from central nervous tissue of several mammalian species. *Prep. Biochem.* 2:139-165.
- Benedek, G. B. 1969. Optical mixing spectroscopy with applications to problems in physics, chemistry, biology and engineering. In *Polarisation, Matière et Rayonnement*. Presses Universitaires de France, Paris. 49-85.
- Bevington, P. R. 1969. Data reduction and error analysis for the physical sciences. MacGraw-Hill Inc., New York. 235-241.
- Zulauf, M., and H. F. Eicke. Inverted micelles and microemulsions in the ternary system H₂O/AOT/isooctane as studied by photon correlation spectroscopy. 1979. *J. Phys. Chem.* 83:480-486.
- Eicke, H. F., and J. Rehak. On the formation of water/oil-microemulsions. 1976. *Helvetica Chem. Acta.* 59:2883-2891.
- Koppel, D. E. 1972. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity in correlation spectroscopy. *J. Chem. Phys.* 57:4814-4820.
- Martenson, R. E. 1978. The use of gel filtration to follow conformational changes in proteins. Conformational flexibility of bovine myelin basic protein. *J. Biol. Chem.* 253:8887-8893.
- Nicot, C., M. Vacher, M. Vincent, J. Golloy, and M. Waks. 1985. Membrane proteins in reverse micelles: myelin basic protein in a membrane. Mimetic environment. *Biochemistry* In press.

Hydrodynamic Radii of Protein-Free and Protein-Containing Reverse Micelles As Studied by Fluorescence Recovery after Fringe Photobleaching. Perturbations Introduced by Myelin Basic Protein Uptake

Didier Chatenay,*† Wladimir Urbach,†† Claude Nicot,§ Monique Vacher,§ and Marcel Waks§

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure associé au Centre National de la Recherche Scientifique (UA.18), 75231 Paris, Cedex 05, France; Laboratoire de Biophysique associé au Centre National de la Recherche Scientifique (UA.593), UER Cochin-Port Royal, 75674 Paris, Cedex 14, France; and Equipe de Recherche 64.01 du Centre National de la Recherche Scientifique, Unité d'Enseignement et de Recherches Biomédicale des Saints Pères, 75270 Paris, Cedex 06, France (Received: October 16, 1986)

The determination of hydrodynamic radii of reverse micelles composed of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT)/isooctane/water has been carried out using a nonperturbative technique: fluorescence recovery after fringe pattern photobleaching. The technique allows the precise measurement of hydrodynamic radii of protein-containing as well as protein-free micelles. This is achieved by the covalent labeling of a protein (myelin basic protein) and of a small dipeptide (*N*-acetylglycyl-L-lysine methyl ester) with a fluorescent dye (fluorescein isothiocyanate). The measurements were performed at low and high water content of the system as defined by the water-to-surfactant molar ratio $w_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$. At $w_0 = 5.6$ and 50 mM AOT, the hydrodynamic radii were $R_h = 29 \text{ \AA}$ and $R_h = 44.5 \text{ \AA}$ for protein-free and protein-containing micelles, respectively. The radii do not seem measurably affected by the surfactant concentration or the amount of protein present. In contrast, at $w_0 = 22.4$, the effect of AOT concentration was prominent. Measurements carried out at various surfactant concentrations, extrapolated to $[\text{AOT}] = 0$, gave a single R_h value of 51 \AA for both protein-filled and protein-free micelles. All the results compared with previous measurements carried out by quasi-elastic light scattering were found to be in excellent agreement, provided the concentration effect of the surfactant was taken into account at high w_0 values. Moreover, under the latter experimental conditions, intermicellar interactions are significantly perturbed by the presence of the protein in the aqueous core of the micelles. The possible biological relevance of such attractive interactions involving myelin basic protein and the lipid monolayers of the myelin sheath is suggested.

Introduction

Mixtures of surfactant, water, and hydrocarbons in wide areas of phase diagrams can form fluid, transparent, isotropic solutions called microemulsions or reverse micelles. These consist of a dispersion of water droplets stabilized by an interfacial monolayer of surfactant in organic solvents.¹ The finding that the aqueous core of reverse micelles can solubilize various macromolecules²⁻⁵ has opened new avenues of investigation into various aspects of membrane mimetic chemistry⁶ and also protein-enzyme biotechnology.⁷ However, the fundamental dynamics of this system, which involve processes of rapid collision and exchange, remain relatively unexplored. Furthermore, the mechanism of incorporation of biomolecules is hardly understood, as is the extent to which the solubilized proteins can perturb the structural properties and dynamics of these organized assemblies, although it is clear they depend on the water content of the microemulsion.⁸ Elucidation of these questions requires a detailed characterization of both protein-free and protein-containing droplets. In this regard, a prerequisite is the precise determination of the hydrodynamic radius (R_h).

Previous experiments carried out by nonperturbative physical methods such as quasi-elastic light scattering (QELS) have been able to document changes in R_h upon protein incorporation, and a model has been proposed to explain these observations.⁹ The latter measurements however suffer from a shortcoming since the resulting R_h values are an average of protein-containing and protein-free radii. We have overcome this problem in the present work by the use of fluorescence recovery after fringe pattern photobleaching (FRAPP) to determine the R_h of sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate/water/isooctane reverse micelles containing myelin basic protein (MBP), a major protein from bovine brain¹⁰ labeled with fluorescein isothiocyanate (FITC).

Because the fluorescent probe is covalently bound to MBP and not to the surfactant, it is expected to provide minimal perturbation to the structure and the equilibrium properties of the system, as will be established. We have also shown that FRAPP experiments allow the measurements of protein-free micelles, provided the fluorescent probe could be inserted in the water core of the micelles without any measurable modification of their R_h . This was accomplished by the binding of FITC to the dipeptide *N*-acetylglycyl-L-lysine methyl ester.

One of the most interesting observations reported here concerns the alteration of the interaction potential of micelles after protein incorporation. This effect is more prominent at high water-to-surfactant molar ratios ($[\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}] = w_0 = 22.4$) than at low w_0 values (5.6) where the main effect observed is an increase of the micellar size due to optimum protein incorporation.

Material and Methods

Chemicals. Sodium bis(2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT), a gift from Cyanamid Co. (France), was purified according to Wong¹¹ and carefully dried in vacuo. The purity of the surfactant

(1) Eicke, H. F.; Kvita, P. In *Reverse Micelles*; Luisi, P. L., Straub, B. E., Eds.; Plenum: New York, 1984; pp 21-33.

(2) Luisi, P. L.; Henninger, F.; Joppich, M.; Dossena, A.; Casnati, G. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1977, 74, 1384-1389.

(3) Martinek, K.; Levashov, A. V.; Klyachko, N. L.; Berezin, I. V. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 1978, 236, 951-953.

(4) Delahodde, A.; Vacher, M.; Nicot, C.; Waks, M. *FEBS Lett.* 1984, 172, 343-347.

(5) Nicot, C.; Vacher, M.; Vincent, M.; Gallay, J.; Waks, M. *Biochemistry* 1985, 24, 7024-7032.

(6) Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*; Wiley: New York, 1982; pp 55-71.

(7) Leser, M. E.; Wei, G.; Luisi, P. L.; Maestro, M. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1986, 135, 629-635.

(8) Waks, M. *Proteins* 1986, 1, 4-15.

(9) Chatenay, D.; Urbach, W.; Cazabat, A. M.; Vacher, M.; Waks, M. *Biophys. J.* 1985, 48, 893-898.

(10) Lees, M. B.; Brostoff, S. M. In *Myelin*; Morell, P., Ed.; Plenum: New York, 1984; pp 197-224.

* Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'École Normale Supérieure associé au Centre National de la Recherche Scientifique (UA. 18).

† Laboratoire de Biophysique associé au Centre National de la Recherche Scientifique (UA. 593).

§ Equipe de Recherche 64.01 du Centre National de la Recherche Scientifique.

was checked according to the recommendations of Luisi et al.¹² FITC isomer I was from Sigma. Isooctane (Uvasol grade) was purchased from Merck (Darmstadt, FRG). *N*-Acetylglycyl-L-lysine methyl ester acetate was from Serva (Heidelberg, FRG). All materials used were of the best grades commercially available. Myelin basic protein was extracted from bovine brain, purified by the method of Deibler et al.,¹³ and lyophilized.

Since the last step before lyophilization consists of a dialysis against 0.1 M acetic acid, the lyophilized protein was extensively dialyzed against pure (MilliQ) water and lyophilized again. This prevents the presence of any electrolyte in reverse micelles as well as low pH values, which dramatically decrease the intensity of FITC fluorescence.¹⁴

Labeling with FITC. This was carried out with MBP and the dipeptide under the following conditions: 1 μmol of FITC in 20 μL of acetone was added by increments of 5 μL to 0.55 μmol of MBP solubilized in 1 mL of 50 mM borate (pH 9.0). The mixture was vigorously stirred at 0 $^{\circ}\text{C}$ for 20 min and left overnight at 4 $^{\circ}\text{C}$ with slow mixing. After centrifugation, the solution was filtered through a Sephadex G-15 (Pharmacia) 10- \times 2-cm diameter column, equilibrated with a 0.13 M (1%) ammonium bicarbonate buffer, and adjusted to pH 8.5 with 1 M NH_4OH . MBP-FITC fractions were separated from unbound dye and lyophilized. The reaction with *N*-acetylglycyl-L-lysine methyl ester acetate was carried out by a slightly different procedure: 40 μmol of dipeptide dissolved in 4 mL of 0.13 M ammonium bicarbonate (pH 8.5) was added to 5.5 μmol of FITC as a dry powder. The mixture was then vigorously stirred for 2 h at 0 $^{\circ}\text{C}$ and left overnight with slow mixing at 4 $^{\circ}\text{C}$. The labeled dipeptide was separated from unbound dye on a Bio-Rad P-2 12.5- \times 0.9-cm diameter column, equilibrated in bicarbonate buffer (pH 8.5), collected, and kept frozen.

Preparation of Microemulsions. The micellar solutions were prepared by addition of measured volumes of isooctane to dry preweighed amounts of AOT. The required volume of MilliQ (Millipore) purified water was delivered with Hamilton syringes, and the samples were shaken until optically clear. Dried, preweighed quantities of MBP were added and left at room temperature. Usually, solubilization was achieved in less than 1 h; when necessary, mixtures were sonicated for 2 min. For the dipeptide, measured volumes of FITC-dipeptide aqueous solution were directly injected into the AOT-isooctane solution with a Hamilton syringe in order to obtain the required w_0 values, and gently shaken.

Instruments

The absorption spectra were measured on a Cary Model 118 spectrophotometer. A millimolar extinction coefficient of 10.7 cm^{-1} was used for MBP at 278 nm. The optical density of micellar solutions of MBP-FITC was kept between 0.1 and 0.2 at 495 nm ($\epsilon = 72\,100\ \text{M}^{-1}\ \text{cm}^{-1}$ at pH > 8.1) (ref 14). Fluorescence spectra were measured on a SLM 8000 spectrofluorometer coupled to a Hewlett-Packard 9815 A minicomputer. Steady-state anisotropy measurements were performed on the same instrument in the T format configuration, as already described.⁵

FRAPP Measurements. The experimental setup is shown in Figure 1. The principle of the experiment is as follows. The fluorescence of the dye molecules (FITC) bound to MBP can be destroyed by intense laser (Spectra Physics) illumination ($\lambda_{\text{exc}} = 488\ \text{nm}$). In a first step, the sample is illuminated with a high-intensity fringe pattern produced by two crossed laser beams; this creates a nonuniform dye concentration distribution, since some of the dye molecules located in the bright fringes are irreversibly destroyed. Then, the relaxation of this concentration profile is monitored with the same fringe pattern, but of much weaker

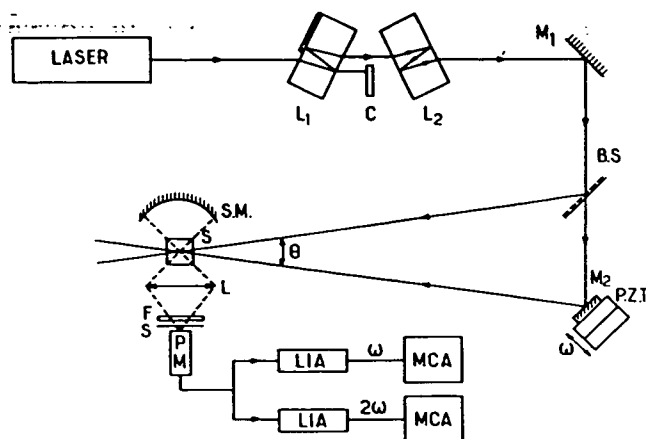


Figure 1. Scheme of the experimental setup for FRAPP measurements: The laser is an argon ion laser (Spectra Physics); L_1 and L_2 , glass plates producing two beams of unequal intensities; C, chopper; M_1 and M_2 , mirrors; PZT, piezoelectric stack; SM, spherical mirror; L, high aperture lens; S, sample; F, filter centered at the fluorescence wavelength; S, shutter; LIA, lock-in amplifier; MCA, multichannel analyzer.

intensity in order to prevent a further bleaching of the dye. The system is monitored by simply measuring the fluorescence intensity as a function of time. The diffusion coefficient D is obtained from the characteristic time τ of the fluorescence recovery curve

$$D = i^2 / 4\pi^2\tau$$

where i is the fringe spacing. The apparent hydrodynamic radius is calculated from

$$R_h^a = kT / 6\pi\eta D$$

where k is the Boltzmann constant, T the absolute temperature, and η the isooctane viscosity. In order to increase the signal-to-noise ratio, we have used a phase-modulated interferometer, which produces a modulated fluorescence signal detected by a lock-in amplifier. For each sample, three experiments were performed at different values of the interfringe spacing (in the range of 10–100 μm) in order to check the i^2 dependence of the fluorescence recovery characteristic time. Each recovery curve was then fitted with a single exponential.

QELS measurements were done as described by Chatenay et al.⁹ Both experimental techniques were carried out at 20 $^{\circ}\text{C}$.

Results

Upon incorporation in reverse micelles, FITC covalently bound to an amino group has absorption and fluorescence spectra very similar to those obtained in aqueous solutions and already published by different investigators.^{14,15} Indeed, for MBP-FITC both absorption and fluorescence excitation spectra yielded, as expected at pH > 8, a maximum at $\lambda = 495\ \text{nm}$ and a shoulder at 460 nm. The binding of the fluorescent dye to the protein or to the dipeptide was further evidenced by steady-state anisotropy measurements ($\lambda_{\text{exc}} = 488\ \text{nm}$). In aqueous solutions, FITC displayed a value of 0.02 (in arbitrary units), in reverse micelles at low w_0 values, the anisotropy increased to 0.127, while after binding to MBP the value rose again to 0.262, indicating a sharp decrease in the mobility of the fluorescent dye.

Protein-Free Droplets. The measurements were carried out at two w_0 values, 5.6 and 22.4, i.e., at low and high water content of the micellar system, using a FITC labeled dipeptide (see methods section). At $w_0 = 5.6$ and at 50 mM AOT, the R_h of protein-free droplets was measured by FRAPP. The value obtained, $R_h = 29 \pm 1\ \text{\AA}$, is identical with that of protein or peptide-free droplets measured by QELS and reported previously.⁹ At high water content ($w_0 = 22.4$), the radius $R_h = 60 \pm 1\ \text{\AA}$, measured in 50 mM AOT, differs from that measured by QELS experiments, $R_h = 50 \pm 1\ \text{\AA}$. Since it appears very unlikely that

(11) Wong, M.; Thomas, J. K.; Grätzel, M. J. *Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2391–2397.

(12) Luisi, P. L.; Meier, P.; Imre, V. E.; Pande, A. In *Reverse Micelles*; Luisi, P. L., Straub, B. E., Eds.; Plenum: New York, 1984; pp 323–337.

(13) Deibler, G. E.; Martenson, R. E.; Kies, M. W. *Prep. Biochem.* 1972, 2, 139–167.

(14) Garel, G. E. *Eur. J. Biochem.* 1976, 70, 179–189.

(15) Tietze, F.; Mortimore, G. E.; Lomax, N. R. *Biochim. Biophys. Acta* 1962, 59, 336–346.

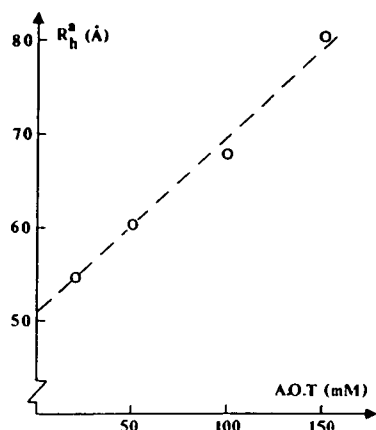


Figure 2. Variation of the apparent hydrodynamic radius (R_h^a) of protein-free reverse micelles, measured by FRAPP at $w_0 = 22.4$ and using a fluorescent dipeptide (see methods section).

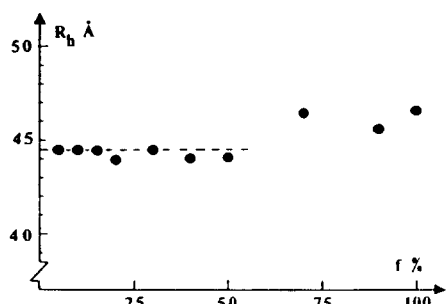


Figure 3. Hydrodynamic radius (R_h) of reverse micelles measured by FRAPP at $w_0 = 5.6$ and 50 mM AOT, as a function of protein occupancy factor f . (f is defined as the percent of protein molecules per number of droplets initially present in the system.)

the incorporation of a small dipeptide into the aqueous core of a rather large reverse micelle might increase the R_h to such an extent, the possibility of concentration effects due to micellar interactions was investigated. We have therefore carried out a series of FRAPP experiments at several AOT concentrations ranging from 25 to 100 mM. As shown in Figure 2, the value of R_h decreases with decreasing surfactant concentrations and the curve extrapolates to a value of $50 \pm 1 \text{ \AA}$ for zero AOT concentration. The extrapolated value is therefore consistent with the values obtained by QELS.⁹

Protein-Containing Droplets. The R_h of MBP-FTC-containing droplets was measured under similar experimental conditions. As shown in Figure 3, at $w_0 = 5.6$ and at 50 mM AOT, the R_h of droplets remains constant over a wide range of protein occupancy. The protein occupancy factor f is defined here as the percentage of protein molecules, determined from absorption at 280 nm, per number of droplets initially present in the system and calculated from the surfactant concentration and the aggregation number (i.e., the number of surfactant molecules per micelle). The value of R_h determined here is $44.5 \pm 1 \text{ \AA}$, again in excellent agreement with the plateau value obtained as a function of f (for $f > 3.3$) in earlier QELS experiments, where $R_h = 43 \pm 1 \text{ \AA}$.⁹

Since at high water content FRAPP experiments with protein-free droplets have shown a marked dependence of R_h on AOT concentration, the R_h of MBP-FTC-containing micelles was measured at several surfactant concentrations. As illustrated in Figure 4, the experimental curves extrapolate to $R_h = 51 \pm 1 \text{ \AA}$, for zero AOT concentration. Furthermore, the extrapolation is identical for all the values of protein occupancy measured.

At first, this result seems to be inconsistent with the increase of R_h values as a function of protein micellar occupancy observed by earlier QELS experiments, at a single AOT concentration (50 mM) and yielding to a value of 57 \AA .⁹ Therefore, we have again performed a series of QELS experiments for $f = 55\%$, at several AOT concentrations. Figure 5 illustrates the result of such experiments. Here again, when the curve is extrapolated for zero

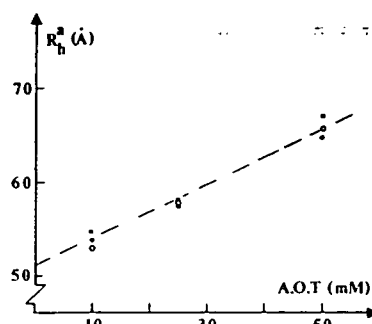


Figure 4. Apparent hydrodynamic radius (R_h^a) of reverse micelles, measured by FRAPP as a function of AOT concentration, at $w_0 = 22.4$, for values of $f = 80\%$ (■), 55% (●), and 30% (○), respectively.

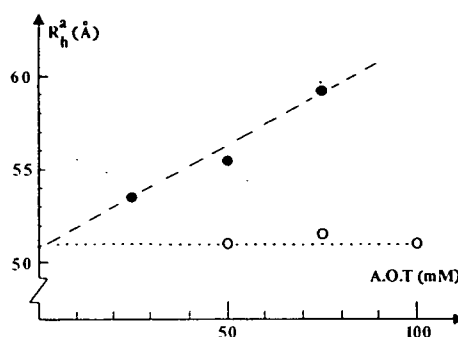


Figure 5. Variation of the apparent hydrodynamic radius (R_h^a) of protein-containing and protein-free reverse micelles with AOT concentration, measured by QELS at $w_0 = 22.4$. The protein occupancy factor is $f = 55\%$ (●) and $f = 0$ (○). Experiments were carried out as previously described.⁹

AOT concentration, the same value of $R_h = 51 \pm 1 \text{ \AA}$ is obtained. However, for $f = 0$ the value of $R_h = 51 \pm 1 \text{ \AA}$ is independent of AOT concentration. It can be concluded that, at $w_0 = 22.4$, the R_h values of protein-free and protein-containing droplets are identical for zero AOT concentration and for all the values of f measured. These results underline the fact that, at high water content, care must be exercised in the estimation of R_h at finite surfactant concentrations, since intermicellar interactions can significantly affect the diffusion measurements.

Discussion

In an earlier publication⁹ we have discussed in detail a model to account for the structural modifications observed in micellar systems by QELS after MBP incorporation. The model, derived from the water-shell model described by Bonner et al.,¹⁶ is purely geometrical, each protein molecule being enclosed in a large micelle built up, when required, from several initially empty droplets. One of the goals of this investigation was to refine previous measurements carried out by another nonperturbative technique.⁹ A fundamental difference between the two techniques lies in the fact that while QELS measurements lead to an average R_h value of protein-filled and protein-free micelles, FRAPP allows the size determination of exclusively the protein-filled micelles. Incidentally, we have also demonstrated that the presence of a fluorescent dipeptide does not measurably affect the size of the aqueous core of reverse micellar droplets. The method which thus provides a direct estimation of their radius can be safely used for further studies of "empty" (protein-free) micelles, at any amount of water present. In this respect, it is interesting to note that the free fluorescent label entrapped in the micelles does not bleach.

Several significant points deserve comment. At low water content, the R_h values obtained by both techniques are in excellent agreement and confirm the validity of the above-mentioned model. At $w_0 = 5.6$, experiments have been carried out at a finite AOT concentration (50 mM), since no concentration effect has been reported whatsoever by investigators using various physical methods: ultracentrifugation, fluorescence, photon correlation spectroscopy, nuclear magnetic resonance.¹⁶⁻¹⁹ All these results

are in excellent agreement with the data presented here.

At high water content, the geometrical model does not hold; we have demonstrated that, at $w_0 = 22.4$, the radii of protein-containing and protein-free micelles are identical ($51 \pm 1 \text{ \AA}$). In fact, such a result should be expected: a rough calculation taking into account the increase of the volume of the aqueous core after addition of the volume of the solubilized protein leads to a final increase in R_h of about 3 \AA . On the other hand, QELS measurements have shown, at a finite concentration of AOT (50 mM), an apparent increase of the R_h with protein occupancy from 50 to 57 \AA .⁹ We conclude that this increase reflects, as clearly shown in Figure 5, a modification of the intermicellar interactions, due to the incorporation of a protein of 18.500 daltons into the micelles.

It should be emphasized that such a modification does not significantly affect self-diffusion experimental results; indeed, self-diffusion coefficients are mostly insensitive to direct interactions between micelles, as recently demonstrated.²⁰ Although this modification might depend on the occupancy factor (f), it is not evidenced by self-diffusion experiments.

Finally, two distinctive types of perturbation are observed by FRAPP experiments after MBP solubilization in the micellar system, depending on the initial size of protein-free droplets. At low w_0 values (5.6), the radius of the micelles increases from 29 to 43 \AA , indicating a consistent change in the structural properties of the system at the molecular level. Conversely, at high w_0 values

(22.4), the radius of the droplets does not measurably vary after protein incorporation ($R_h = 51 \pm 1 \text{ \AA}$). However, a more subtle alteration affecting the dynamic properties of the system appears at $w_0 = 22.4$; i.e., the variation of the apparent R_h as a function of AOT concentration and the change of the slope of the curve after protein solubilization (Figures 4 and 5). This type of effect originates from intermicellar interactions which are obviously modified by the presence of MBP in the water core. Incidentally, these modifications probably also take place at $w_0 = 5.6$, but they are masked by the much more important effect of structural changes at the molecular level.

In this respect, we can suggest two possible explanations: (i) by interacting with the polar heads, the protein may also modify the overlapping of the aliphatic tails of the surfactant monolayers from different host micelles; (ii) alternatively, the protein may alter the magnitude of the time constant during which the rapid process of collision, exchange, and formation of the "transient dimer"²¹ by two micelles occurs. One can therefore question the role of such attractive interactions²² in maintaining the compaction of the intact myelin sheath, since it has been shown that reverse micelles of AOT/isooctane/water constitute an excellent biomimetic system for myelin proteins.^{4,5}

Acknowledgment. The authors thank Pr. Anne-Marie Cazabat for many stimulating discussions. This work was supported by Grant No. 85.C.1099 from Ministère de la Recherche et de la Technologie. The authors are grateful to Cyanamid (France) for generous gifts of AOT.

(16) Bonner, F. J.; Wolf, R.; Luisi, P. L. *J. Solid-Phase Biochem.* **1980**, *5*, 255-268.

(17) Keh, E.; Valeur, B. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *79*, 465-478.

(18) Zulauf, M.; Eicke, H. F. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 480-486.

(19) Maitra, A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 5122-5125.

(20) Chatenay, D.; Urbach, W.; Messenger, R.; Langevin, D. *J. Chem. Phys.*, in press.

(21) Auvray, L. *J. Phys. Lett.* **1985**, *46*, L-163.

(22) Afshar-Rad, T.; Bailey, A.; Luckham, P.; McNaughtan, W.; Chapman, D. *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1986**, *81*, 125-127.

IV ETUDE DES BASSES TENSIONS INTERFACIALES DANS LES EQUILIBRES DE WINSOR

Cette étude a été menée en collaboration avec A. Pouchelon et a fait l'objet de sa thèse de Docteur Ingénieur. Il s'agissait lors de ce travail de comprendre l'origine des basses tensions interfaciales obtenues dans les équilibres de Winsor (cf chapitre D.II). Afin de mesurer ces basses tensions interfaciales nous avons utilisé un montage de diffusion de la lumière par les surfaces, technique développée au laboratoire par J. Meunier et D. Langevin. Dans la mesure où ce type de technique est assez peu répandue (surtout dans les laboratoires industriels) nous avons cherché à la comparer à une technique couramment utilisée dans ce domaine qui est celle de la goutte tournante ; ce travail fait l'objet du premier article présenté plus loin. Dans cet article nous présentons brièvement les deux techniques et les résultats de mesures obtenus sur deux types de systèmes. Enfin nous discutons des avantages respectifs de ces deux méthodes.

Dans les deux articles suivants nous présentons le travail effectué sur un système modèle à 4 constituants (eau salée, huile, tensioactif et co-tensioactif) présentant des équilibres de Winsor lorsque la salinité de l'eau varie. Nous montrons dans ces deux articles qu'il est possible, dans le cas des équilibres de type Winsor I et II, de diluer les microémulsions obtenues et ainsi de mesurer les tensions interfaciales en fonction de la concentration de gouttelettes des microémulsions. Nous avons ainsi prouvé que dans ces domaines les basses tensions interfaciales obtenues sont entièrement dues à la présence d'un film mixte (tensioactif + co-tensioactif) aux interfaces. Dans le cas des équilibres de type Winsor III nous avons pu montrer que la plus élevée des tensions interfaciales mesurées avait également pour origine la présence d'un film interfacial, en mettant simplement en contact les deux phases extrêmes des systèmes étudiés.

MEASUREMENT OF LOW INTERFACIAL TENSION.
COMPARISON BETWEEN A LIGHT SCATTERING TECHNIQUE AND
THE SPINNING DROP TECHNIQUE

D. Chatenay, D. Langevin, J. Meunier,

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS,
24 rue Lhomond, 75231 PARIS CEDEX 05 - France

D. Bourbon, P. Lalanne, A.M. Bellocq,

Centre de Recherche Paul Pascal,
Domaine Universitaire
33405 TALENCE - France

ABSTRACT

We have compared two recently developed techniques for the measurement of low interfacial tensions between two liquid phases : the spinning drop technique and a surface light scattering technique. The agreement between the data obtained from the two techniques is satisfactory for the samples that we have tested ($10^{-1} > \gamma > 10^{-3}$ dyn/cm).

INTRODUCTION

The measurement of very low interfacial tensions between two liquids has attracted great interest recently, especially for tensions below 10^{-2} dyn/cm and down to 10^{-4} - 10^{-5} dyn/cm. These systems now have many practical applications, particularly in tertiary oil recovery (¹). It has become necessary to find convenient methods allowing the measurement of low interfacial tensions. Indeed, most classical methods for measuring interfacial tensions were limited to values larger than 10^{-1} dyn/cm : Wilhelmy plate, drops weights, shape of pendent drops, ... (²). A method based on the analysis of the shape of a spinning drop proposed by Vonnegut in 1942 was then developed. It appeared rapidly that the method was perfectly suitable to low interfacial tension measurements. Several commercial instruments based on this principle are now available.

A more sophisticated method, based on the analysis of the Brownian motion at the interface with light scattering techniques, was developed several years ago (³). The method also appeared very well suited for low interfacial tension measurements. Indeed, the amplitude of the thermal motion is inversely proportional to interfacial tension and is therefore easier to detect optically when the tension is low. The technique already has allowed very precise studies of the variation of interfacial tension versus temperature close to critical points (³).

The principles of the two techniques, spinning drop, surface light scattering, are very different. They give access to what can be called static and dynamic interfacial tension respectively. Indeed, in surface light scattering measurements, interfacial tensions are deduced from the oscillation frequency of capillary waves. In low interfacial tensions systems containing surfactant molecules, it is not clear whether static and dynamic values should be equal (⁴). On the other hand, several authors have pointed out that the spinning drop technique does not always give perfectly reliable

data (5).

Our purpose in this paper is to present a comparison between the two techniques for several samples having interfacial tensions between 10^{-1} and 10^{-3} dyn/cm. The same samples were studied by both techniques in order to avoid possible discrepancies due to slight differences in chemical composition.

In the following, we will give some details on sample preparation, on the spinning-drop apparatus and on the light scattering apparatus. The comparison of the different sets of data will be presented and discussed.

SAMPLE PREPARATION

The systems studied are mixtures of sodium p octylbenzene sulfonate (OBS) - pentanol - water - sodium chloride - dodecane. Phase-diagram of this system has been studied in detail (6). These mixtures can separate into two or three phases depending on composition, one of these phases being a microemulsion. Their interfacial tensions are usually low (below 1 dyn/cm), the lowest being found in three-phase systems. These three-phase equilibria have been obtained in two different ways. In the first series, a salinity scan has been performed, in the second series, the active mixture (alcohol + OBS) content has been varied. The weight compositions of both series are the following :

- series (1) water-oil ratio = 2; pentanol-OBS ratio = 2; active mixture = 7%; brine salinity S is varied between 2 and 13%
- series (2) water-oil ratio = 4.5; brine salinity = 2%; pentanol-OBS ratio = 5; the range of variation of pentanol + OBS is included between 5 and 20%.

Mixtures were allowed to stand in a temperature controlled chamber at 21°C. The process of phase separation took two months in series (1) and three weeks for series (2) ; this difference results from different overall alcohol concentration in both series of samples. Under these conditions, reliable interfacial tension data are obtained.

SPINNING DROP TECHNIQUE

As in classical methods (sessile, pendent drops, ...), interfacial tension is derived from shape and geometrical characteristics of a drop placed in a gravitational field.

At the beginning of the century, several authors studied the shape of a spinning drop as a function of angular velocity, volume of drop and interfacial tension.

In 1942, Vonnegut suggested the method be used for measuring surface and interfacial tensions (7). However his analysis was restricted to the approximation that the drop could be treated as a cylinder with hemispherical ends. Princen et al. gave an exact solution to the problem of the shape of a spinning drop and its relation to interfacial tension (8). Determination of this latter needs measurements of the length and diameter of the drop as well as its volume. These authors showed that their treatment leads to the solution proposed by Vonnegut (7) for high rotation speeds.

In order to describe the shape of a spinning drop at hydrodynamical equilibrium, theory requires a finite density difference between both phases and negligible gravitational effects. In order to satisfy that last condition, one assumes that the angular speed is high.

Let us consider two non-miscible fluids (or two thermodynamically equilibrated phases) of densities ρ_1 and ρ_2 such that

$\rho_1 > \rho_2$. The system studied consists of a drop of liquid L_1 immersed in liquid L_2 placed in a rotating tube. One assumes that the long axis of the drop coincides with the axis of rotation Ox (fig. 1). As the speed of rotation is increased, the drop goes to the rotation axis and elongates until centrifugal and interfacial forces balance. The shape of the drop satisfies the classical equation

$$\Delta P = \gamma J \quad (1)$$

where ΔP is the difference of pressure across the interface, γ is the interfacial tension and J is the total curvature of the interface.

The difference in pressure can be written as

$$\Delta P = p_0 - \frac{1}{2} \Delta \rho \omega^2 r^2 \quad (2)$$

and

$$J = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[\frac{r}{1 + \left(\frac{dr}{dx} \right)^2} \right] \quad (3)$$

where r is a cylindrical coordinate; $\Delta \rho$ is the difference of density between the two phases; ΔP_0 is the value of ΔP at $r = 0$ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾. The Vonnegut approximation is verified when the ratio between the length L and the diameter y_0 is larger than 4 ⁽⁷⁾ ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾. Substituting equations (2) and (3) in (1) yields, within this approximation, the relation

$$\gamma = \frac{1}{4} y_0^3 \Delta \rho \omega^2. \quad (4)$$

Therefore, determination of interfacial tension is related only to the diameter and does not require measurement of the drop volume. All our measurements have been performed within this approximation. The diameter y_0 has been measured by means of a telescope; it is related to the y value read on the vernier by :

$$y_0 = k \frac{n_0}{n_2} y \quad (5)$$

where n_0 and n_2 are respectively the refractive indices of the thermostating fluid and the denser phase (fig. 2); k is a constant characteristic of the optic set-up. We deduce k from the measurement of the diameter of metallic - calibrated shank immersed in various liquids of known refractive indices. Relation (4) can then be expressed in terms of the measured properties as :

$$\gamma = 9.72 \cdot 10^{-12} \left(\frac{n_0}{n_2} \right)^3 N^2 \Delta\rho y^3 \quad (6),$$

if the used units are γ in dyn/cm, N in rpm, $\Delta\rho$ in g/cm³ and y in the arbitrary units of the vernier. A series of measurements of the drop diameter as a function of speed allows to determine γ (fig. 3).

By considering the precision of measurements for n_0 , n_2 , F , $\Delta\rho$ and y , one can estimate that the precision of γ is approximately 8%.

The experimental apparatus was built at the University of Clausthal in Germany. The volume of the less dense, injected phase is around .3 to 1 μ l. The cell temperature is controlled to within $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Thermostating is performed by circulation of Spinesso-10 oil which also lubricates the ball-bearings. Measurements have been made at different speeds ranging from 2000 to 6000 rpm.

The method so far described places stringent requirements on experimental procedure if very precise measurements of interfacial tensions are needed. The most important concerns the necessity for the phases of a sample to be at the thermodynamic equilibrium. Therefore, very precise control of the temperature and cell properties is required.

The most serious disadvantages of this method are, on the one hand, the formation of artifacts (dumbbell, dogbone shapes, ...) which most frequently appear as the interfacial tension level is low, and, on the other hand, the difficulty of specifying criteria characteristic of hydrodynamic equilibrium.

This method, however, is perfectly suitable to measurement of low tensions, since instability of the meniscus does not occur in contrast to what is observed in most classical methods where a third solid phase is present. Considering vibration and bearing heating problems, such a method is not suited for measurements of tensions requiring speeds either too low (< 1500 rpm) or too high (> 6000 rpm). Thus the measurable values of γ range from $5 \cdot 10^{-4}$ dyn/cm to $5 \cdot 10^{-1}$ dyn/cm.

LIGHT SCATTERING APPARATUS

The experimental set-up has already been described elsewhere⁽³⁾. It is represented on fig. 4. Let us briefly recall its principle.

The interface between two fluids is never perfectly flat. Thermal motion creates a little roughness : the mean displacement ζ with respect to the flat equilibrium position is of the order of 2 \AA for an interfacial tension of the order of 10 dyn/cm. The mean displacement ζ increases when the interfacial tension γ decreases according to $\langle \zeta^2 \rangle \propto \gamma^{-1}$.⁽³⁾ The deformation of the interface can be written as the sum of Fourier components that behave optically as diffraction gratings. Each scattering angle is associated in this way to a given wave vector q of the Fourier decomposition.

The temporal evolution of the deformation can be described with the help of hydrodynamics. Each Fourier component behaves like a capillary wave of wavelength $2\pi/q$. The wave equation involved

ves restoring forces due to capillarity and gravity, and damping forces due to the liquid viscosities. The light scattered by this moving grating is frequency shifted if the wave is propagating, and it is frequency broadened in all cases.

The scattered light is received on a photomultiplier and mixed with light having the same characteristics as the laser source. This second type of light (local oscillator) is obtained with a diffraction grating set close to the scattering cell. The detection is made at scattering angles corresponding to the diffraction spots of the grating. We adjust the contrast of the grating in order to have heterodyne detection. It can then be shown that the photocurrent power spectrum reflects exactly the power spectrum of the thermal fluctuations at the interface.

Our interest here is in low interfacial tension systems. In this case, the capillary waves do not propagate : the restoring forces are small compared to damping forces. The photocurrent power spectrum has a Lorentzian shape; it is centered at zero frequency and has a width :

$$\Delta\nu = \frac{\gamma \cdot q + (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{q}}{4\pi (\eta_1 + \eta_2)} \cdot \frac{1}{1 + \frac{Nq}{2(\eta_1 + \eta_2)}} \quad (7)$$

where ρ_1 , ρ_2 , η_1 and η_2 are respectively the densities and the viscosities of the two liquid phases. N is a surface viscosity associated with the vertical motion of the interface; N can be related to the frequency dependence of interfacial tension (⁴).

When the interfacial tension is larger than about 10^{-1} dyn/cm, this simple expression is no longer valid. A better approximation of the spectrum is given by (¹⁰) :

$$P(\nu) = \frac{k_B T}{2\pi^2 \nu} \frac{\tau_0}{2(\eta_1 + \eta_2) q} \operatorname{Im} \frac{1}{F(S)} \quad (8)$$

with :

$$F(S) = Y + TS\sqrt{1+2S} (1 + \sqrt{1+2S}) + (1-2T) \left[(1+S)^2 - \sqrt{1+2S} \right]$$

$$S = -2i\pi\nu\tau_o \quad \tau_o = \frac{\rho_1 + \rho_2}{2(\eta_1 + \eta_2) q^2}$$

$$Y = \frac{(\rho_1 + \rho_2) \gamma_q}{4(\eta_1 + \eta_2) q^2} \quad \gamma_q = \gamma + (\rho_1 - \rho_2) \frac{g}{q^2} + 2i\pi\nu N$$

$$T = \frac{2\rho_1\rho_2}{(\rho_1 + \rho_2)} \quad k_B \text{ is the Boltzmann constant,}$$

T the absolute temperature.

The spectrum is analyzed with a real time wave analyzer built in the laboratory. The lowest frequency scale is 0 - 1 Hz for a 400 points spectrum. Typical values of ρ and η are 1 g/cc and 1 cp; q is the order of 10^3 cm^{-1} . This means from Eq. 7 that values of γ down to 10^{-5} dyn/cm can, in principle, be measured. In practice, there is no upper limit : γ values up to 70 dyn/cm have already been measured (3).

The samples are contained in cylindrical Hellma cells of 20 mm diameter and 20 mm length. They are filled with equal volumes of the two liquid phases in equilibrium. The cells are sealed with silicon epoxy in order to avoid evaporation. Temperature is controlled within $\pm 0.1^\circ\text{C}$ with a water bath. Equilibration times of about 24 hours are allowed before the measurements in order to obtain perfectly flat interfaces. Indeed small planeity defects created by partial emulsification during the cell filling process scatter a large amount of light around the reflected beam.

Several spectra are recorded for a given sample, at different scattering angles : $300 < q < 3000 \text{ cm}^{-1}$. In all cases, interfacial tensions were found to be independent of scattering angle (i.e. of frequency) within experimental accuracy which is typically better

than 10% (see fig. 5). As expected (γ independent of frequency), N was found to be negligible : $N < 10^{-5}$ s.p.

COMPARISON OF THE DATA

The data relative to the two different series of samples are reported on figs. 6 and 7. The agreement between the values obtained with the two techniques is satisfactory; the differences are lower than experimental accuracy.

In some few cases, the measurement with the spinning drop apparatus could not be made : the drop of the less dense liquid appeared to dissolve into the more dense one. This difficulty can arise from slight evaporation during the filling of the rotating tube. Indeed the volume of the drops being small, the evaporation problems are likely to be more crucial than in the surface light scattering experiment where the volume of the two liquids are equal. More generally, if the composition of the phases put into contact does not correspond exactly to equilibrium compositions, the re-equilibration processes can greatly modify the composition of the drop and lead to meaningless values of γ . This is, in our opinion, the probable origin of previously reported spinning-drop data dispersion in non pre-equilibrated samples.

This points out one of the advantages of the light scattering technique.

In other aspects, the two techniques appear equivalent.

- the lowest measurable γ are similar (about 10^{-5} dyn/cm)
- they require similar total liquid volumes (a few cubic cm)
- the time of the measurement is a few hours to achieve an experimental accuracy of about 10%
- at least one liquid phase must be transparent (the denser one in the spinning-drop tensiometer).

Finally, the most serious disadvantage of the light scattering apparatus lies on its elevated cost : it requires a laser, optical mountings, a photomultiplier, a wave analyzer and a small computer for the data analysis.

CONCLUSION

We have compared two recently developed techniques for the measurement of low interfacial tensions between liquid phases : the spinning-drop technique and the surface light scattering technique. Although the principles of these two techniques are very different, they give access to interfacial tension values in perfect agreement for the samples that we have tested.

The advantages of the two techniques are very similar. The light scattering technique requires more expensive equipment but is less sensitive to slight deviations from phase equilibrium.

It has been pointed out that interfacial tension can be frequency dependent although this was not the case for the samples that we have studied. In general, the two techniques are expected to give complementary results : static interfacial tension with the spinning-drop tensiometer and dynamic interfacial tension together with its associated surface viscosity in the light scattering experiments.

ACKNOWLEDGMENTS

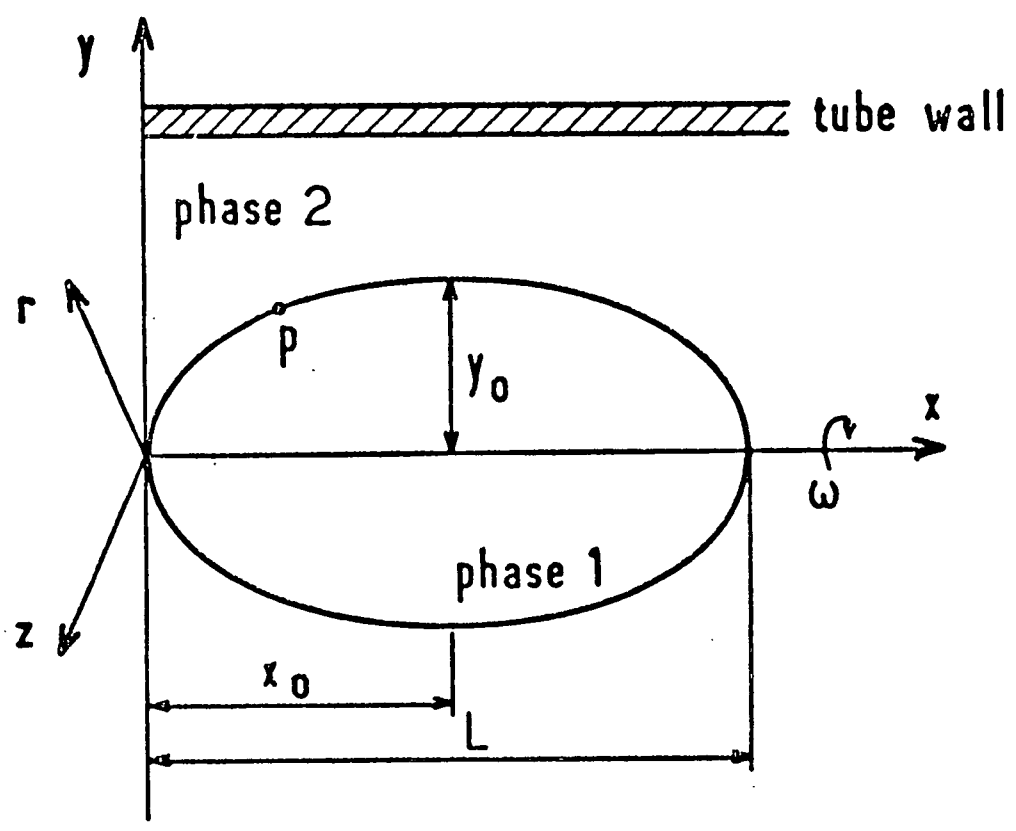
We are grateful to R. Ober and J.L. Dussossoy for their help during the calibration procedure of the spinningdrop apparatus.

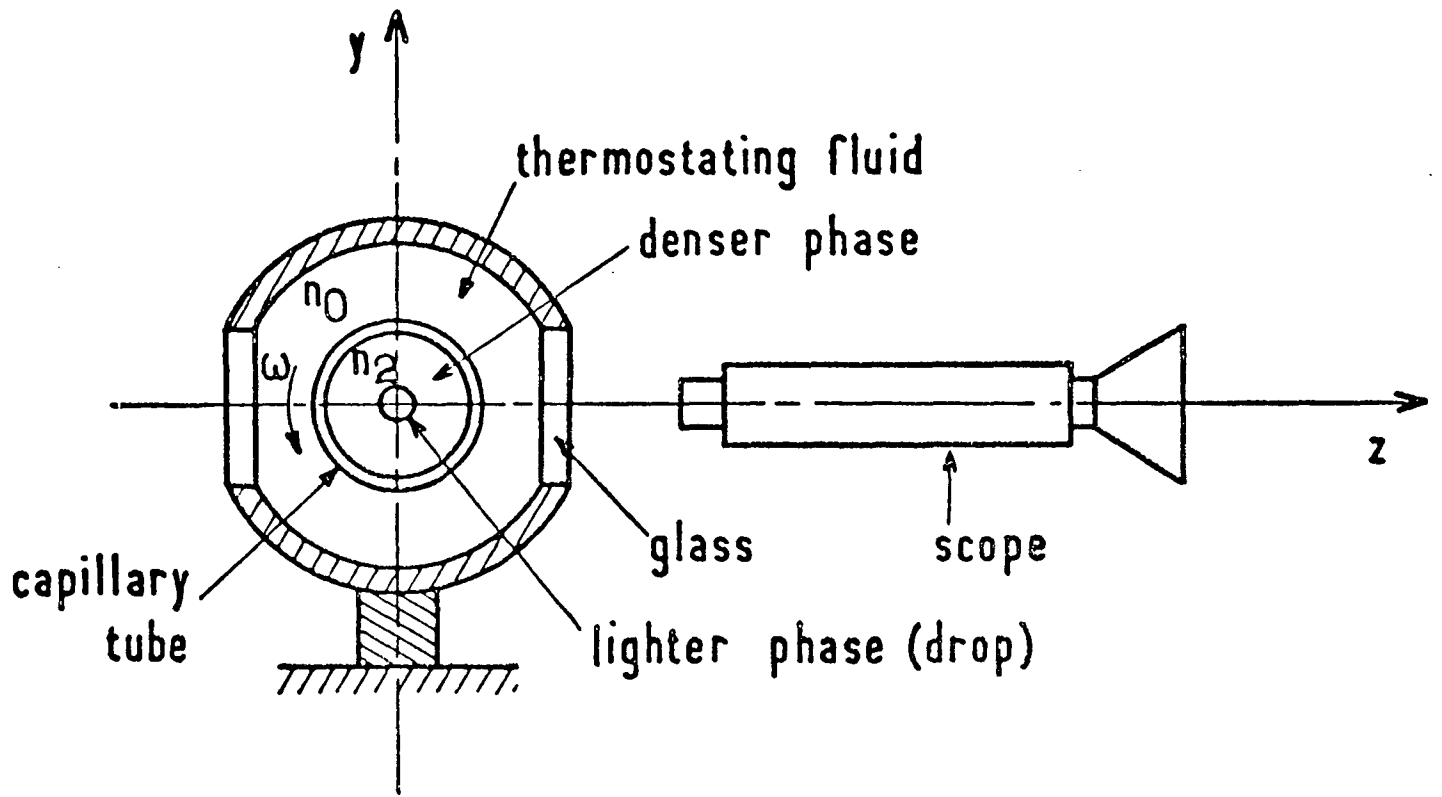
REFERENCES

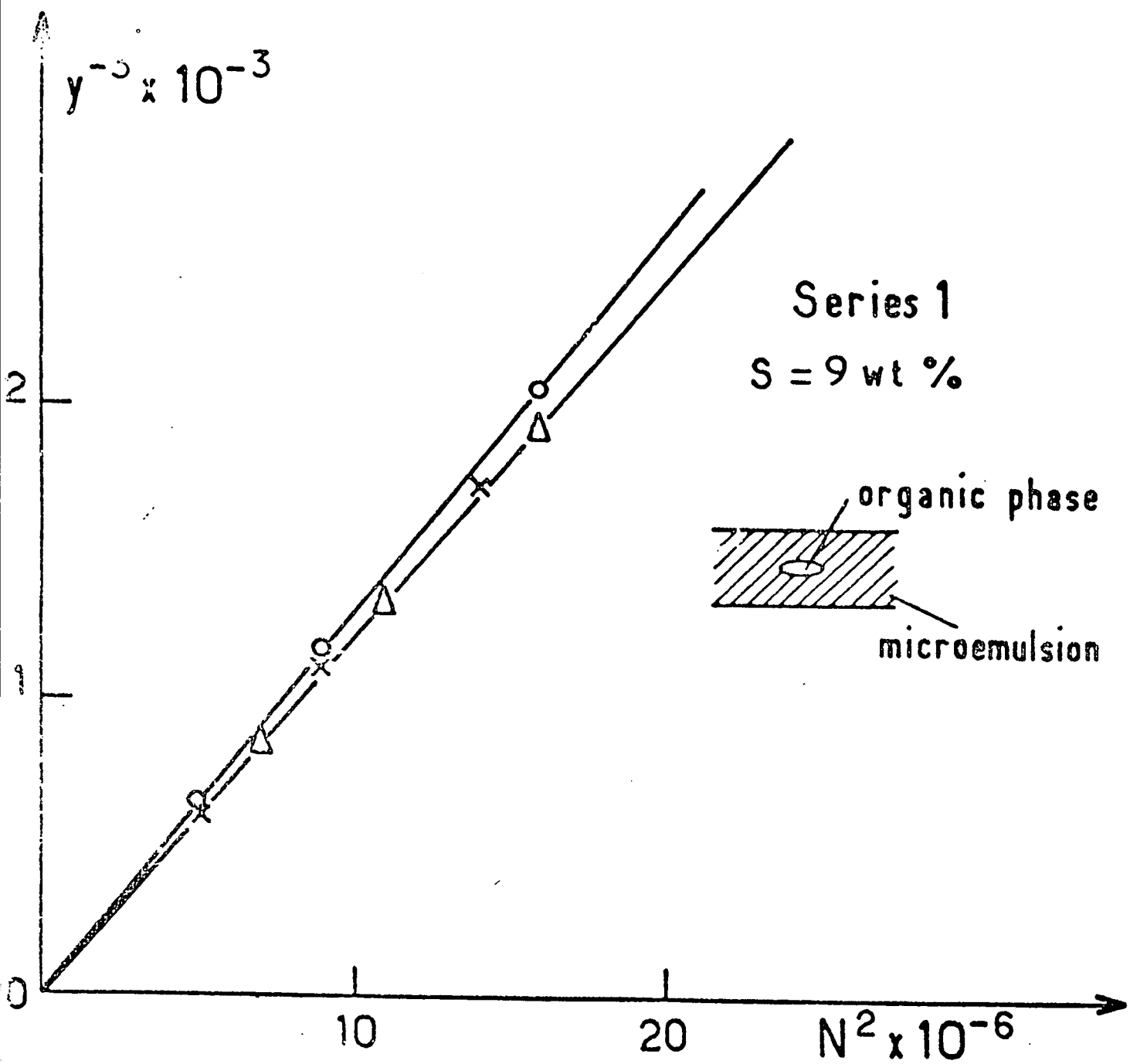
- (1) D.O. SHAH and R.S. SCHECHTER, Improved oil recovery by surfactants and polymer flooding, Acad. Press, 1977
- (2) A.W. ADAMSON, Physical chemistry of surfaces, Wiley, 1976
- (3) D. LANGEVIN, J. MEUNIER, Photon correlation spectroscopy and velocimetry, Plenum Press, 1977
- (4) A.M. CAZABAT, D. LANGEVIN, J. MEUNIER, A. POUCHOLON, Proceedings of 3rd International Conference on Surface and Colloid Science, Stockholm, 1979
- (5) J.E. PUIG, E.I. FRANCES, H.T. DAVIS, L.E. SCRIVEN, Soc. Pet. Eng. J. n° 7055, 1979, p. 71
- (6) A.M. BELLOCQ, D. BOURBON, B. LEMANCEAU, J. Coll. Int. Sci. 79, 419, 1981
- (7) B. VONNEGUT, Rev. Sci. Instrum. 13, 6, 1942
- (8) H.M. PRINCEN, I.Y.Z. ZIA and S.G. MASON, J. Coll. Int. Sci. 23, 99, 1967
- (9) D.K. ROSENTHAL, J. Fluid Mech. 12, 358, 1962
- (10) J.C. HERPIN, J. MEUNIER, J. de Phys. 35, 847, 1974

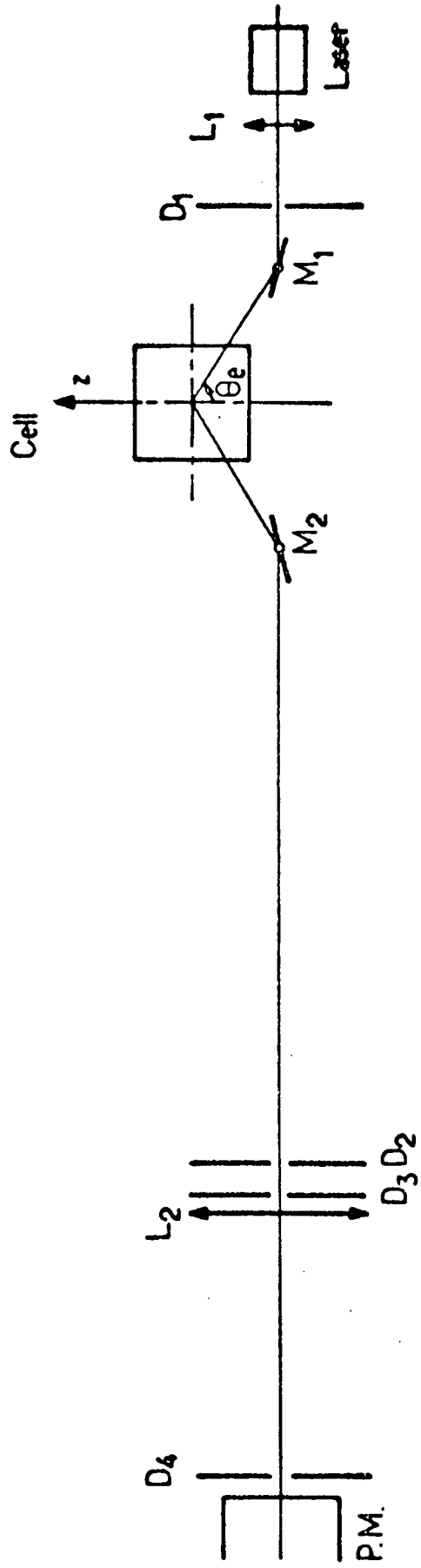
FIGURE CAPTIONS

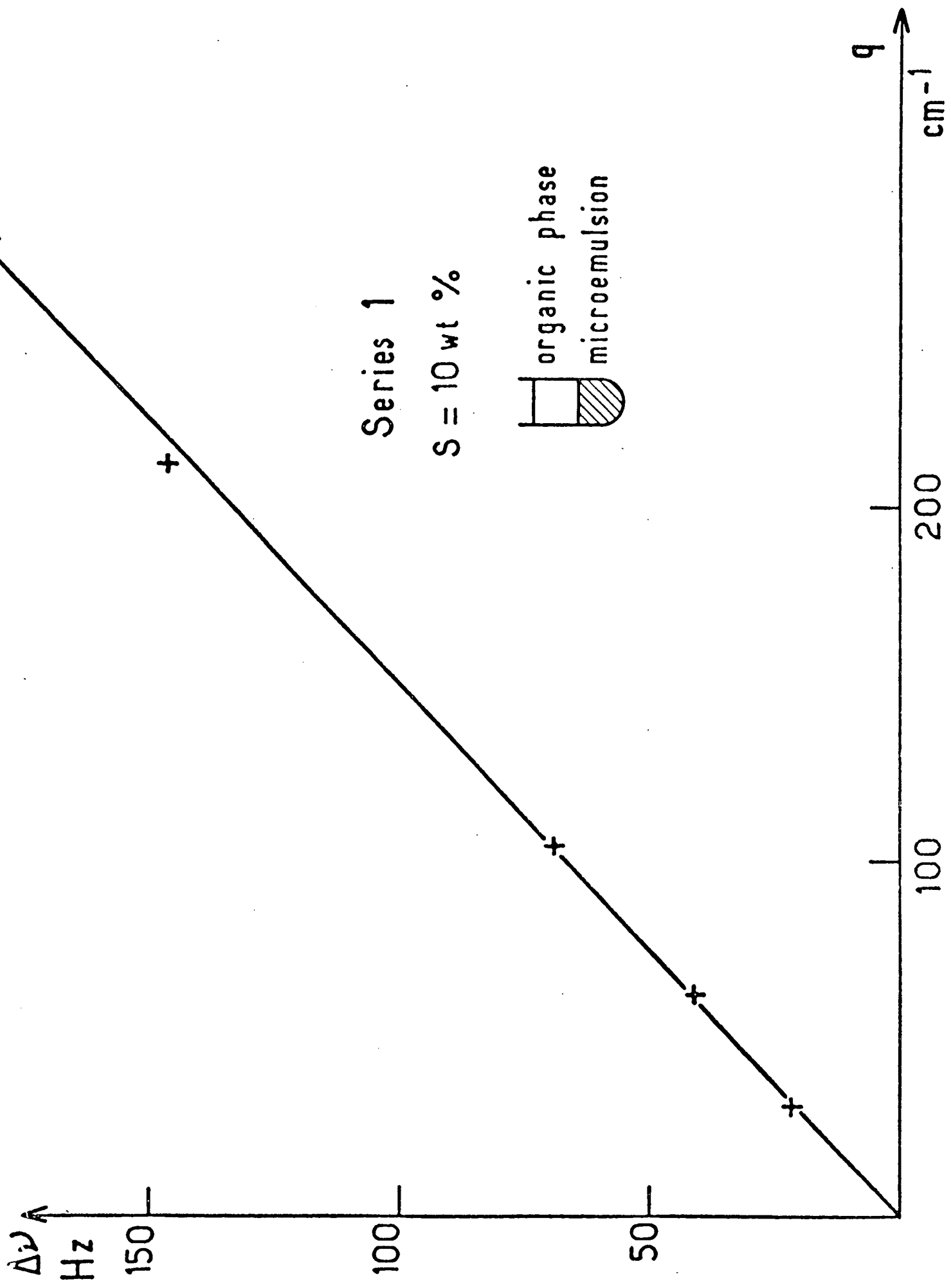
- FIG. 1 Coordinate system to describe the shape of a drop rotating around an horizontal axis
- FIG. 2 yOz schematic section of the apparatus; n_2 refractive index of the dense phase; n_0 refractive index of thermostating fluid.
- FIG. 3 Plot of γ^{-3} versus N^2 ; x , Δ and O are relative to three independent experiments. The two extreme lines indicate the experimental accuracy on γ (3%).
- FIG. 4 Experimental set-up of surface light scattering experiments. M_1 and M_2 are mirrors which determine the angle of incidence for total internal reflection; L_1 and D_1 form a spatial filter; L_2 images the cell on the photocathode; D_2, D_3, D_4 are diaphragms that remove parasitic light.
- FIG. 5 Linewidth of the spectrum of the light scattered by the interface versus scattering wave vector. Points are experimental, the line is theoretical. $\gamma = 2.7 \cdot 10^{-3}$ dyn/cm.
- FIG. 6 Series 1 : interfacial tensions between microemulsions and aqueous phases γ_{mw} and microemulsions and organic phases γ_{mo} versus salinity in two and three-phase systems; Δ : γ_{mw} ; \blacktriangle : γ_{mo} spinning-drop data; \circ : γ_{mw} ; \bullet : γ_{mo} light scattering results.
- FIG. 7 Series 2 : γ_{mw} and γ_{mo} interfacial tensions versus active mixture (pentanol + OBS) content, in two- and three-phase systems. Δ, \blacktriangle : spinning-drop data; \circ, \bullet : light scattering results.

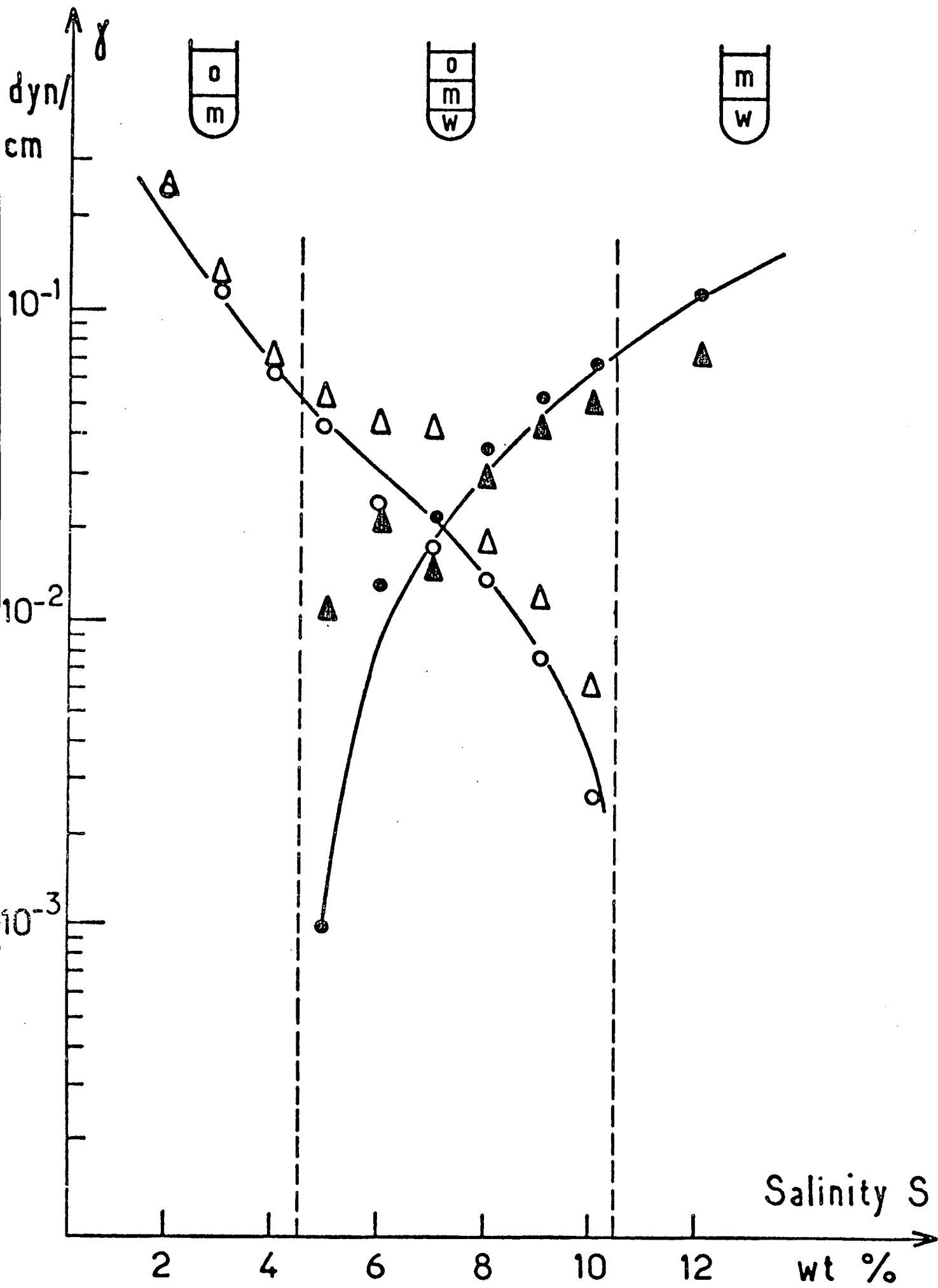


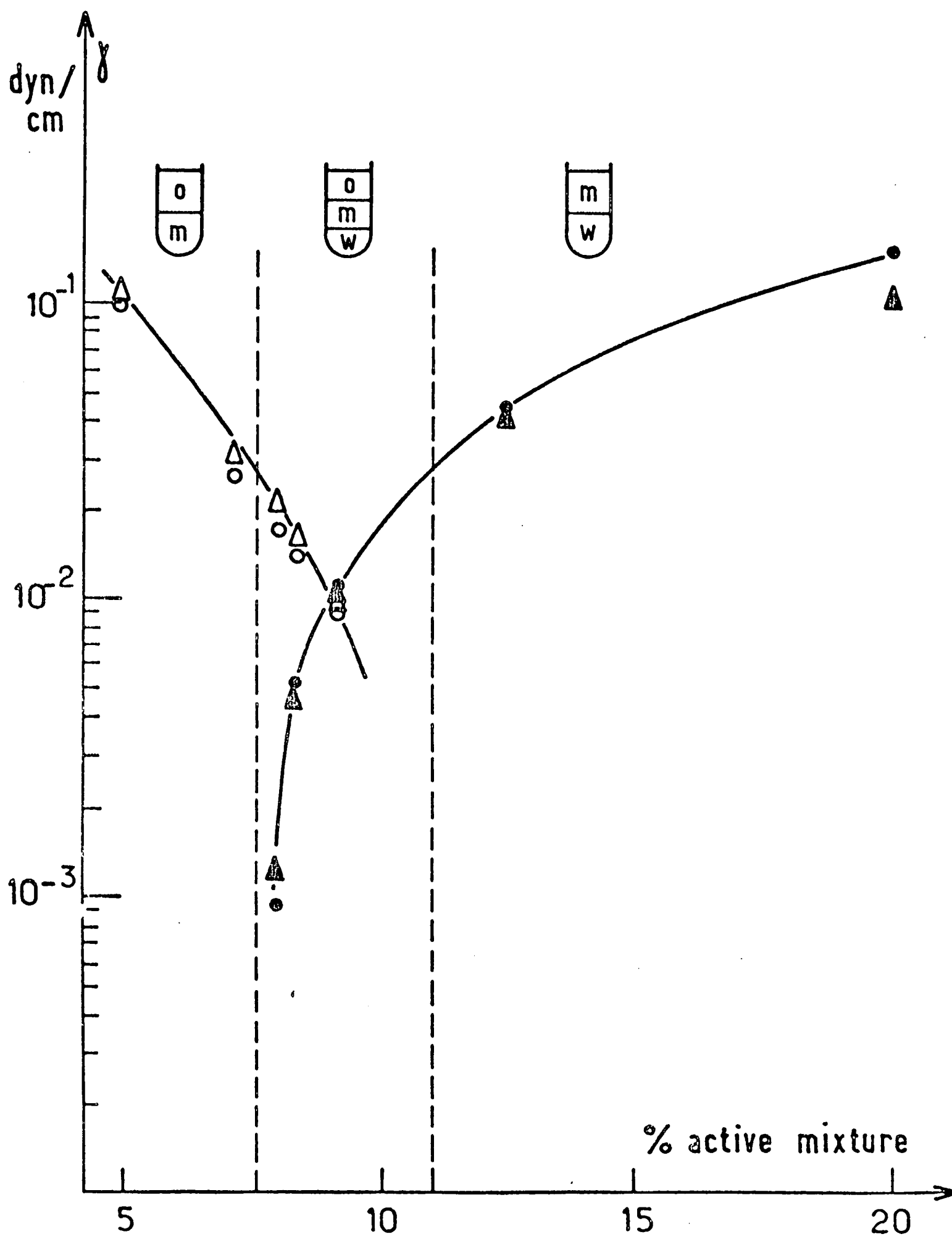












Origin of Low Interfacial Tensions in Systems Involving Microemulsion Phases

A. POUCHELON, D. CHATENAY, J. MEUNIER, AND D. LANGEVIN

Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'Ens, 24, rue Lhomond, 75231 Paris Cedex 05 France

Received September 12, 1980; accepted December 30, 1980

We have studied the systems obtained from phase separation of a quaternary mixture: brine-toluene-SDS-butanol, in the domain where they give two phases: a microemulsion in contact with an organic or an aqueous phase. We have measured the resulting low interfacial tensions and we show that they are not affected by microemulsion dilution even until all the micelles are removed. We conclude that in these systems the low interfacial tensions are due to the presence of a surfactant layer at the interface.

INTRODUCTION

In the presence of a surface active agent, the interfacial tension of an oil-water interface decreases appreciably. If besides the surfactant some other chemicals are introduced: cosurfactant, salt, . . . the interfacial tension can be further lowered. Depending on the relative amounts of the components, the mixture may separate into two or three phases. One of these phases is a microemulsion that contains most of the surfactant. The partitioning of the surfactant therefore determines whether the microemulsion forms in the lower phase, upper phase, or the middle phase, and is in equilibrium with respectively excess oil, water, or both. Winsor referred to these respective equilibria as Types I, II, and III (1).

These systems have recently attracted much interest, in relation to tertiary oil recovery techniques, in which it is necessary to achieve low oil-water interfacial tensions (2).

Up to now the relationship between phase equilibria involving microemulsions and low interfacial tension is not clearly established. It has been suggested that when the amount of surfactant at the interface is sufficiently large, the spreading pressure can be large

enough to produce small values of the interfacial tension (3). Another interesting possibility is the formation of a thick oil-water interface, the thickness being related to micellar size. In this scope, Miller *et al.* (4) have proposed a model relating interfacial tension to micellar size: the basic idea is that interfacial tension is low because the number of interacting particles and consequently the total interaction energy per unit volume has been drastically reduced from the small molecule situation.

In order to test these different possibilities, we tried to investigate the influence of micellar concentration on the interfacial tension. For this purpose we have worked out a dilution procedure of the involved microemulsions. We present some preliminary results dealing with different systems related to Winsor Types I and II equilibria. These systems differ only by the salinity of the aqueous phase.

Interfacial tensions have been measured by a technique of surface light scattering developed in our laboratory (5).

SAMPLE COMPOSITION

The samples were prepared by mixing several pure chemicals: bidistilled water

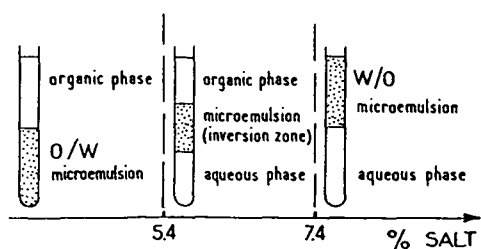


FIG. 1. Phase behavior transition in a quaternary mixture brine-toluene-SDS-butanol, when the salt concentration in water is increased.

+ sodium chloride (brine, 46.8% by weight), toluene (oil, 47.25%), sodium dodecyl sulfate (surfactant, 1.99%), and butanol (co-surfactant, 3.96%). The temperature of phase separation was fixed to 20°C. The transitions from Winsor I toward Winsor II equilibria were observed by changing brine salinity as shown in Fig. 1.

The composition of the different phases have then been determined. We have measured the amount of alcohol in oil or aqueous phases, using chromatography analysis (SE30 column). The concentration of surfactant in aqueous phases has been found to closely correspond to the critical micellar concentration (CMC) from surface tension measurements and bulk light-scattering experiments.¹ The concentration of surfactant in oil phases unfortunately cannot also be extracted from surface tension measurements: the variation of surface tension versus surfactant concentration shows no evidence of a critical micellar concentration. Moreover, the CMC concept may not be valid in these organic phases (6). Table I summarizes the results relative to phase composition of the two studied samples:

Sample 1:

Winsor type I, salt concentration = 5%,

Sample 2:

Winsor type II, salt concentration = 8%.

¹ Bulk light-scattering experiments showed no evidence of the presence of micelles in the solution.

The composition of the continuous phase of microemulsions will be explained in the next paragraph.

DILUTION OF MICROEMULSIONS

Microemulsions contain small oil or water droplets surrounded by a mixed layer of surfactant and alcohol molecules, dispersed into a continuous phase. The continuous phase contains mainly water in the first case (oil droplets, oil-in-water microemulsions) and mainly oil in the second (water droplets, water-in-oil microemulsions).

In the present measurements the microemulsions are obtained from phase separation of an initial brine-oil-surfactant-alcohol mixture. The continuous phase of this microemulsion has therefore a composition corresponding to a phase boundary in the quaternary phase diagram.

In system 1, the O/W microemulsion has a continuous phase containing mainly water and butanol. We will see later on that the surfactant must also be present; its amount will correspond to the CMC of this particular brine-butanol mixture.² The dilution is done by adding a given amount of brine that will define the dilution degree, and then further adding the amount of alcohol just necessary to reobtain a transparent microemulsion. Figure 2 shows the dilution curve

² The CMC was deduced from surface tension measurements.

TABLE I

Composition of the Different Equilibrated Phases and of the Continuous Phases of the Microemulsions

| | Brine | Toluene | SDS | Butanol |
|----------------------------------|-------|---------|---------------------|---------|
| Oil phase 1 | | 95.8 | ? | 4.2 |
| Microemulsion 1 | 78.9 | 13.9 | 3.3 | 3.8 |
| Continuous phase microemulsion 1 | 98.02 | | $3 \cdot 10^{-3}$ | 1.98 |
| Aqueous phase 2 | 98.4 | | CMC | 1.6 |
| Microemulsion 2 | 12.8 | 78.4 | 3.3 | 5.5 |
| Continuous phase microemulsion 2 | | 95.57 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ | 4.42 |

Note. In sample 1, the brine contains 5% NaCl, in sample 2, 8%. The numbers correspond to weight percentages.

obtained in this way: it is a straight line, as expected. The addition of a small amount of SDS corresponding to the CMC does not modify this dilution curve. But we will see in the following that it considerably affects interfacial tension measurements. For this reason we adopted the composition of the continuous phase of Table I. Let us note that the CMC is $3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, about two order of magnitude lower than CMC in pure water: this is a well-known effect of salt and alcohol. It is now simple to calculate the weight fraction of micelles in microemulsion 1. We have found $\phi_1 = 0.194$.

In system 2, the W/O microemulsion has a continuous phase containing mainly toluene and butanol. It is known that W/O microemulsion continuous phases also contain water. But when salt is added, the water amounts in the continuous phase become negligible (7). In the dilution procedure we then add a given amount of toluene, and continue with butanol until the transparency is recovered. The dilution curve is shown in Fig. 3. The determination of the amount of SDS in the continuous phase is more complex than in case 1. We decided to choose a value slightly larger than the CMC of the aqueous phase 2. Indeed, it was shown by Shah *et al.* (8) that for dilute petroleum sulfonate aqueous solutions equilibrated with oil, the CMC in the aqueous phase corresponds to a partition coefficient of the surfactant between aqueous and organic phases near unity. The composition of continuous phase 2 is shown in Table I. As in the former case we can

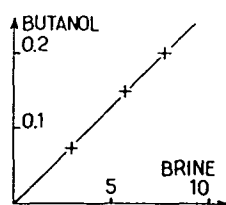


FIG. 2. Dilution curve for microemulsion 1. The volumes of brine and butanol were added to 1 volume of the microemulsion.

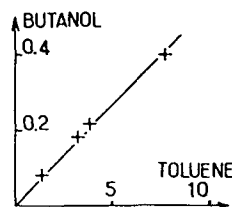


FIG. 3. Dilution curve for microemulsion 2. The volumes of toluene and butanol were added to 1 volume of the microemulsion.

calculate the weight fraction of micelles in microemulsion 2: $\phi_2 = 0.180$.

INTERFACIAL TENSION MEASUREMENTS

The interfacial tensions are deduced from spectral analysis of the light scattered by spontaneous thermal deformations of the interface. The technique has already successfully been applied to oil-water interfaces in our laboratory (5).

The results are summarized in Table II for system 1. The continuous phase 1' contains an amount of SDS equal to two times that of continuous phase 1. We note that dilution does not change significantly the interfacial tension. In the absence of micelles, provided there is enough surfactant at the interface, the interfacial tension is still the same. The measurement with continuous phase 1' proves that the interface was already saturated in SDS molecules with the continuous phase 1.

The results for system 2 are reported on Table III. The continuous phase 2' contains two times more soap than 2. The continuous phase 2'' contains no soap.

Again it can be concluded that micellar concentration does not affect the interfacial tension. But as it can be expected, if the interface is not saturated in SDS molecules, the interfacial tension is much larger (a factor 100 in the particular example of phase 2'').

DISCUSSION

We have seen that the dilution of a microemulsion does not change the interfacial

TABLE II
Interfacial Tensions versus Micellar Concentration
for Sample I

| Upper phase | Lower phase | Micellar* concentration | Interfacial tension (dynes/cm) |
|-------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| Oil phase I | Microemulsion I | 0.194 | $2.1 \cdot 10^{-2}$ |
| | Diluted microemulsion I | 0.097 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ |
| | Diluted microemulsion I | 0.039 | $2.4 \cdot 10^{-2}$ |
| | Diluted microemulsion I | 0.019 | $2.8 \cdot 10^{-2}$ |
| | Continuous phase I | 0 | $3.1 \cdot 10^{-2}$ |
| | Continuous phase I' | 0 | $3.5 \cdot 10^{-2}$ |

Note. The continuous phase I' contains twice as much soap as continuous phase I.

* Weight fraction.

tensions in Winsor I and II phase equilibria. The microemulsion can even be replaced by its continuous phase provided this phase is saturated in surfactant monomers.

We can therefore conclude that in these systems the origin of low interfacial tensions is entirely due to the mixed surfactant alcohol layer at the interface. Let us note that it was already found that dilute surfactant solution/oil systems could present low interfacial tensions provided the CMC of the equilibrated aqueous phase is reached (8, 9).

Let us show now that it can be possible to find in the phase diagram a domain of constant interfacial tension. Let us take as model the very simple case of a ternary system oil-water-surfactant. If we have a mixture G, it will separate into microemul-

TABLE III
Interfacial Tensions versus Micellar Concentration*
for Sample 2

| Upper phase | Lower phase | Micellar concentration | Interfacial tension |
|-------------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| Microemulsion 2 | Aqueous phase 2 | 0.180 | $2.3 \cdot 10^{-2}$ |
| Diluted microemulsion 2 | | 0.036 | $1.4 \cdot 10^{-2}$ |
| Diluted microemulsion 2 | | 0.018 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ |
| Continuous phase 2 | | 0 | $1.7 \cdot 10^{-2}$ |
| Continuous phase 2' | | 0 | $1.9 \cdot 10^{-2}$ |
| Continuous phase 2'' | | 0 | 2.95 |

Note. The continuous phase 2' contains twice as much soap as continuous phase 2; continuous phase 2'' contains no soap.

* Expressed as weight fraction.

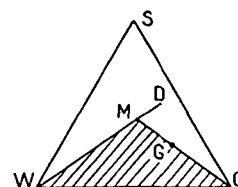


FIG. 4. Schematic oil-water-surfactant phase diagram showing the existence of a constant interfacial tension domain.

sion M and oil O (Winsor I). This is represented schematically in Fig. 4. All the mixtures of the line OM will separate into the same phases and will give the same interfacial tension.

On the other hand, microemulsion M can be diluted with water: dilution line WD. All the microemulsions situated on the dilution line WD will give the same interfacial tension in contact with oil. We conclude that the triangle WMO is a surface of constant interfacial tension.

In order to test this assumption, we have prepared a mixture leading to the oil phase I and a microemulsion I diluted 10 times. Such a mixture contains: toluene 44.4%, brine 52.2%, SDS 0.22%, butanol 3.15%. The measured interfacial tension is $2.6 \cdot 10^{-2}$ dyn/cm, very close indeed to the values of Table II.

CONCLUSION

It has been shown that when a microemulsion is in equilibrium with an oil or an aqueous phase (Winsor I, II) the interfacial tension is not affected significantly by the micellar structure, and is more likely determined by the surfactant layer arrangement at the interface.

Current experiments are in progress in the domain where the microemulsion is in equilibrium with both oil and aqueous phase (Winsor III) and where interfacial tensions are still lower.

In the cases involving two-phase equilibria, microemulsions in tertiary oil recovery thus act very much as surfactant

reservoirs, allowing to keep the oil–water interfaces saturated in surfactant molecules during the oil recovery process.

REFERENCES

1. Winsor, P. A., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376 (1948).
2. See for instance, Foster, W. F., *J. Petrol. Technol.* **25**, 205 (1973).
3. Antoniewicz P., and Rodriguez, R., *J. Colloid Interface Sci.* **64**, 320 (1978).
4. Miller, C. A., Hwan, R., Benton, W. J., and Fort, T., *J. Colloid Interface Sci.* **61**, 554 (1977).
5. Pouchelon, A., Meunier, J., Langevin, D., and Cazabat, A. M., *J. Phys. Lett.* **41**, L-239 (1980).
6. Kertes, A. S., in "Micellization, Solubilization and Microemulsion," p. 445. Plenum, New York, 1977.
7. Cazabat, A. M., and Langevin, D., *J. Chem. Phys.* **74**, 3148 (1981).
8. Chan, K. S., and Shah, D. O., *J. Disp. Sci. Tech.* **1**, 55 (1980).
9. Doe, J. H., Wade, W. H., and Schechter, R. S., *J. Colloid Interface Sci.* **59**, 525 (1977).
10. Pouchelon, A., Meunier, J., Langevin, D., Chatenay, D., and Cazabat, A. M., *Chem. Phys. Lett.* **76**, 277 (1980).

LOW INTERFACIAL TENSIONS IN THREE-PHASE SYSTEMS OBTAINED WITH OIL-WATER SURFACTANT MIXTURES

A. POUCELON*, J. MEUNIER, D. LANGEVIN, D. CHATENAY[†] and A.M. CAZABAT
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne de l'ENS, 75231 Paris Cedex 05, France

Received 28 July 1980; in final form 9 September 1980

We have studied the quaternary mixture, brine-toluene-SDS-butanol, in the domain where it gives three phases, a microemulsion in contact with an organic and an aqueous phase, and measured three low interfacial tensions γ_{mo} , γ_{mw} and γ_{ow} . We find γ_{ow} stays equal to the largest of the two others, and conclude that the origin of low interfacial tensions between the microemulsion and organic or aqueous phases are due to different phenomena.

1. Introduction

Oil-water surfactant systems are known to exhibit unusual phase equilibria, where extremely low interfacial tensions are found between the different phases. Changes are usually produced by introducing some other chemicals beside the surfactant: alcohol as cosurfactant, salt, etc. or by varying the temperature. For instance if the salinity is increased the partitioning of the surfactant changes; one generally observes at low salinity a microemulsion in equilibrium with an organic phase, at intermediate salinity a middle-phase microemulsion in equilibrium with both aqueous and organic phases and at high salinities a microemulsion in equilibrium with an aqueous phase. Winsor referred to these respective equilibria as type I, III and II [1].

These systems have recently attracted much interest, in relation to tertiary oil recovery techniques, where it is necessary to achieve low oil-water interfacial tensions [2]. The lowest interfacial tensions are usually observed in the three-phase region: as salinity increases, microemulsion-oil interfacial tension decreases and microemulsion-water tension increases. In most systems, a middle-phase composition can be

found ($\approx 50\%$ water, 50% oil) where these two tensions become equal. The corresponding salinity S^* is termed optimal, since it is generally assumed that it corresponds to the best oil displacing characteristics during the recovery process [3].

Up to now, the relationship between phase equilibria involving microemulsions and low interfacial tensions is not clearly established. It has been first suggested that if the surfactant forms a thin layer at the interface the interfacial pressure can be large enough to balance the initial oil-water interfacial tension. In this case the interfacial tension is not expected to depend on droplet concentration in the microemulsion, exactly as for simpler micellar solutions. In a former paper [4], we have shown that this is indeed the case for Winsor type I and II equilibria where the microemulsion is in equilibrium with excess oil or water. The case of phase equilibria where a middle-phase microemulsion[§] can coexist with both excess oil and water is much more complex. Even the structure of this phase is very poorly known. Miller et al. [6] have proposed an interesting model accounting for both phase separation and low interfacial tension values. In this model, above a critical salinity S_1 , the oil-in-water microemulsion in equilibrium with excess oil separates into two water-continuous microemul-

* Permanent address: Rhone Poulenc, Centre de Recherches de Décines, 69150 Décines, France.

[†] Recipient of a fellowship from the Institut Français du Pétrole.

[§] The term "middle-phase microemulsion" was used by Healy et al. [3]. Shinoda [5] called it a "surfactant phase".

sions having different concentration of oil drops. The interfacial tension is zero at S_1 , increases above S_1 but stays ultralow. Similarly below a second critical salinity S_2 , the w/o microemulsion in equilibrium with excess water separates into two oil-continuous microemulsions. The interfacial tension is also ultralow. The salinities S_1 and S_2 correspond to critical consolute points.

In this model the middle-phase microemulsion structure does not differ from those of a normal microemulsion: oil or water droplets dispersed in water or oil. This is in agreement with ultracentrifugation studies [7].

However this picture must fail when the middle-phase microemulsion inverts from an oil-in-water to a water-in-oil structure. Several authors have proposed alternative models to account for the experimentally observed features of the transition: continuity of physical properties, low viscosity. Shah et al. [8] proposed that the middle phase could be a true molecular solution among surfactants, oil and water. Other authors suggest the possibility of bicontinuous structure: sponge-like structures [9], mixtures of oil-in-water and water-in-oil microemulsions [10], lamellar structures [5]. In these bicontinuous structures the surfactant is concentrated mainly at the internal surface between the oil and water regions and surface layers are assumed to be flexible and freely movable. Interfacial tensions with excess oil and water have been calculated by assuming that the middle phase has a lamellar structure in all the salinity range and are also in agreement with experimental data [11]. The hypothesis of transient lamellar structure is also consistent with the large observed flow birefringence values of middle phases [12].

Our purpose in this letter is to present several new observations on both interfacial and bulk properties in the three-phase region and in its vicinity that may help to achieve a better understanding of these phenomena. These observations involve mainly results from light-scattering experiments.

2. Sample composition

The samples are mixtures of several pure chemicals: bidistilled water + sodium chloride (brine,

46.8 wt%), toluene (oil, 46.25 wt%), sodium dodecyl sulfate (surfactant, 1.99 wt%) and butanol (cosurfactant 3.96 wt%). The temperature of phase separation was fixed at 20°C. The transitions from Winsor I toward Winsor II equilibria were observed by changing brine salinity as shown in fig. 1.

The volume fractions of the different phases (fig. 1) as well as their composition have been determined. The amount of surfactant in aqueous phases has been found to correspond closely to the critical micellar concentration (CMC) from surface tension and bulk light-scattering experiments (that showed no evidence of the presence of micelles). However, when the salinity S approaches S_1 (fig. 1), the bottom aqueous phase changes continuously into a turbid phase before disappearing. The turbid phase looks much like a microemulsion. Similarly, we found no evidence of micelles in organic phases except close to S_2 where the top organic phase changes continuously into a turbid phase, probably also a microemulsion (see fig. 1). Similar observations have just been reported for a system containing aerosol OT as surfactant [13].

The precise amount of surfactant in organic phases cannot further be extracted from surface tension

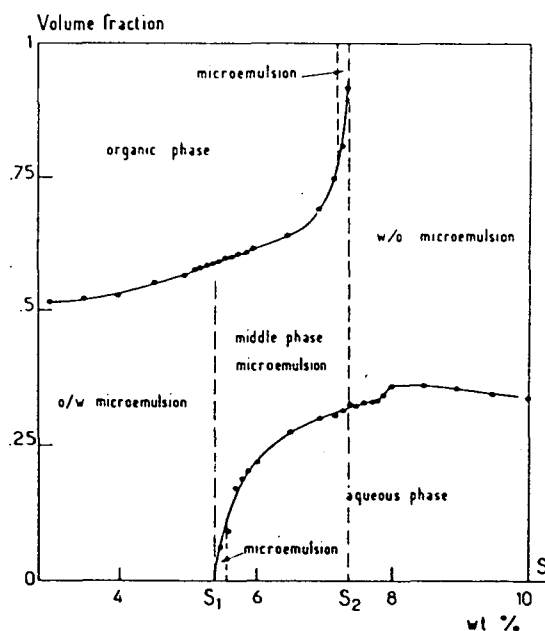


Fig. 1. Effect of salinity on the volume fractions of phases. S_1 and S_2 are the boundaries of the three-phase domain.

measurements, the variation of surface tension versus surfactant concentration being too small.

3. Interfacial tension measurements

The interfacial tensions have been measured by a technique of light scattering developed in our laboratory [14].

The results of the measurements on the samples obtained from phase separation are shown in fig. 2. As in most systems, interfacial tension between microemulsions and organic phases γ_{mo} decreases when salinity increases and tension between microemulsions and aqueous phases γ_{mw} increases with salinity. The two curves intersect at the optimal

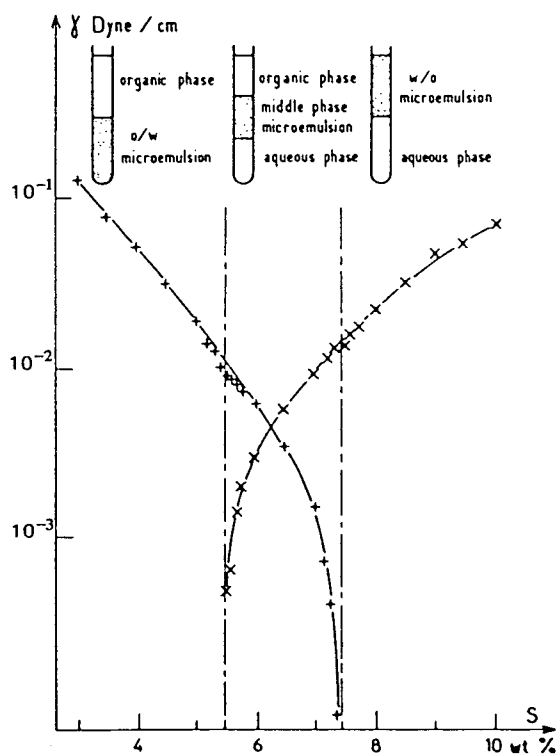


Fig. 2. Interfacial tension between the different phases versus salinity: + interfacial tension between microemulsions and top phases; x interfacial tension between microemulsions and bottom phases. Dotted lines show the limit of the three-phase domain. Close to these boundaries the smallest interfacial tensions are relative to interfaces between two microemulsions (see fig. 1).

salinity S^* and their common value is $\gamma^* = 4.5 \times 10^{-3}$ dyn/cm.

In a former paper we have shown that in the two-phase domains $S < S_1$ and $S > S_2$, interfacial tension was independent of droplet concentration in the microemulsion phase [4]. In particular its value was not changed when the microemulsion was replaced by its continuous phase. Moreover the composition of this continuous phase approximately coincides with the extrapolation at the corresponding salinity to the composition of either aqueous phases for o/w microemulsions or organic phases for w/o microemulsions. This led us to measure also the interfacial tension between the upper organic phase and the lower aqueous phase in the three-phase domain. The results are shown in fig. 3. As expected the curve does not show discontinuities at S_1 and S_2 . But at all

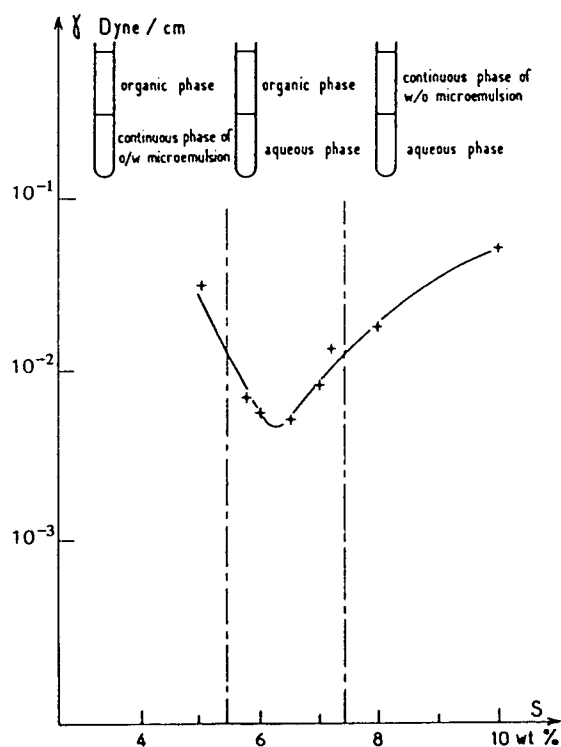


Fig. 3. Interfacial tension between organic and aqueous phases containing no micelles: top and bottom phases in the three-phase domain, top phase and continuous phase of the microemulsion in the left phase domain, bottom phase and continuous phase of the microemulsion in the right two-phase domain.

other salinities γ_{ow} stays equal to the highest interfacial tension in the initial three-phase system within experimental accuracy ($\pm 10\%$).

These results are significantly different from those of Healy et al. [3] who report for γ_{ow} values of the order of 0.1 dyn/cm, much larger than γ_{mo} and γ_{mw} ($\gamma^* \approx 10^{-3}$ dyn/cm; surfactants are petroleum sulfonates). However the thermodynamic inequality $\gamma_{ow} \leq \gamma_{om} + \gamma_{mw}$ is not satisfied in their case, indicating that the three phases have not yet reached equilibrium [15]. Indeed if for instance the surfactant concentration in the aqueous phase is less than CMC, γ_{ow} can be much larger than the equilibrium values reported here. Let us also point out that recent measurements with systems containing octyl benzene sulfonates are in closer agreement with ours [16].

4. Discussion

The interfacial tension between organic and aqueous phases γ_{ow} was found identical to the interfacial tension between organic and middle phases γ_{mo} for salinities $S_1 < S < S^*$ and to the interfacial tension between middle and aqueous phases γ_{mw} for $S^* < S < S_2$ (figs. 2 and 3). The interfacial tension between organic and aqueous phases can be as low as $\gamma^* = 4.5 \times 10^{-3}$ dyn/cm. This is only possible if a thin condensed surfactant layer forms at the interface optimizing hydrophile-lipophile balance (HLB). The interfacial tension does not change when one replaces the aqueous phase by the middle phase if $S < S^*$ and the organic phase by the middle phase if $S > S^*$. This suggests that the interface structure is not strongly affected by this procedure and in particular that interfacial tension does not likely depend on middle-phase structure. This is essentially the same result as for two-phase region, where interfacial tensions do not change when microemulsions are replaced by their continuous phase. The origin of all these low interfacial tensions can then probably be attributed to the thin surfactant layer at the interface.

The still lower interfacial tensions in the three-phase domain, $\gamma < \gamma^*$ (fig. 2) seem to be of quite different origin. The model of Miller et al. can explain some of the observed features:

- At least close to the boundaries S_1 and S_2 - if we identify the middle phase as the micelle-rich phase,

the aqueous phase at salinities $S > S_1$ and the organic phase at $S < S_2$ have the aspect of micelle-lean phases; the corresponding interfacial tensions with the middle phase are the smallest ones, as expected. - The turbidity of the microemulsion phases increases sharply near the boundaries and on both sides of these boundaries, just as close to a critical point (fig. 4). This is associated with a decrease of diffusion coefficient [14] and the onset of angular variations of both scattered-light intensity and diffusion coefficient. All these phenomena are also observed near critical points [17].

However, the model fails to explain some other features:

- The behavior of phase volume fractions at S_1 and S_2 is not characteristic of critical consolute points: the volume fraction of the micelle-lean phase should be non-zero at this point: bottom microemulsion phase at S_1 , top microemulsion phase at S_2 .

- A still more serious problem concerns the structure of the middle phase. If this phase is a true microemulsion near the boundaries S_1 and S_2 , one should expect this microemulsion to have a well defined

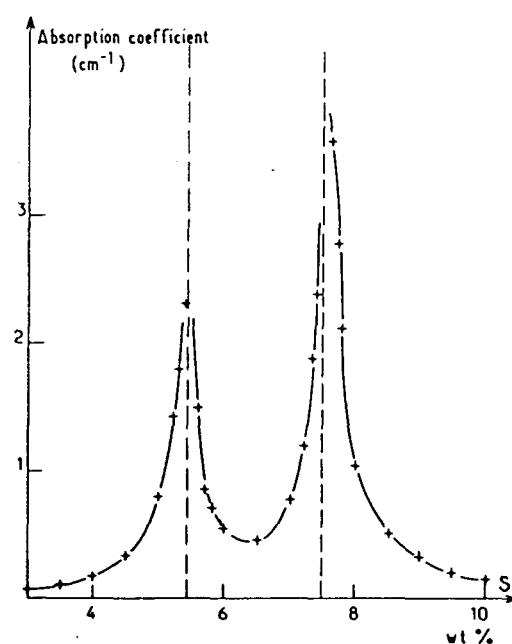


Fig. 4. Absorption coefficient of microemulsion phases versus salinity. In the three-phase domain the points are relative to middle-phase microemulsions.

continuous phase whose composition will depend on salinity. Its extrapolation to $S = S_1$ must coincide with the extrapolation for $S = S_1$ of the continuous phase composition for o/w microemulsions of the two-phase region ($S < S_1$). We have already seen that these last ones and the bottom aqueous phases have the same limit composition at $S = S_1$. But if this aqueous phase is identified with the middle-phase continuous phase, it is no longer possible to understand how the middle-phase microemulsion can be in equilibrium with an excess of its own continuous phase. The same difficulty also holds at the boundary $S = S_2$. We of course tried some other possibilities for the continuous phase composition but we did not succeed in finding a satisfactory dilution procedure.

We tried to compare our data with the models where the middle phase is assumed to have a bicontinuous structure. The theory calculates both γ_{mw} , γ_{mo} and compares them to γ_{ow} . In particular at optimal salinity: $\gamma_{mw} = \gamma_{mo} \approx \gamma_{ow}/2.33$. This is clearly in contradiction with our experimental results (figs. 3 and 4). It can also be noted that the theoretical value of γ_{ow} is slightly larger than $\gamma_{mo} + \gamma_{mw}$, in contradiction with the thermodynamic relation $\gamma_{ow} \leq \gamma_{mo} + \gamma_{mw}$ [15].

5. Conclusion

We have measured the three interfacial tensions γ_{mo} , γ_{mw} and γ_{ow} in the three-phase region. We found that γ_{ow} stays equal to the largest of the two others. This means that when the three phases are in equilibrium the largest interfacial tension originates from surfactant arrangement in a thin interfacial layer. The origin of the lowest interfacial tension is likely to be associated with thicker interfaces, as in critical phenomena. Some evidence of the vicinity of a consolute point was indeed found close to the three-phase domain boundaries. The existing theories of interfacial tension cannot explain all the observed experimental features but can certainly be improved.

Current experiments have been undertaken to elucidate the problem of microemulsion structures. Measurements of both scattered intensity and the

autocorrelation function as a function of micellar concentration and scattering angle are in progress.

Finally, since the oil displacing efficiency during the recovery process is controlled by the largest interfacial tension, the presence of the middle-phase microemulsion is not required to achieve such a value. In fact microemulsions are expected to act as surfactant reservoirs allowing the oil-water interfaces to be saturated in surfactant molecules during the recovery process.

Acknowledgement

We are grateful to P. Lalanne who suggested that we perform the measurements of γ_{ow} .

References

- [1] P.A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* 44 (1948) 376.
- [2] W.F. Foster, *J. Pet. Tech.* 25 (1973) 205.
- [3] R.N. Healy, R.L. Reed and D.G. Stenmark, *Soc. Petrol Eng. J.* 16 (1976) 147.
- [4] A. Pouchelon, D. Chatenay, J. Meunier and D. Langevin, *Chem. Phys. Letters*, submitted for publication.
- [5] K. Shinoda and S. Friberg, *Advan. Colloid Interface Sci.* 4 (1975) 281.
- [6] C.A. Miller, R. Hwan, W.J. Benton and T. Fort, *J. Colloid Interface Sci.* 61 (1977) 554.
- [7] R. Hwan, C.A. Miller and T. Fort, *J. Colloid Interface Sci.* 68 (1979) 221.
- [8] D.O. Shah et al., *Improved Oil Recovery Symposium*, Soc. Pet. Eng. Tulsa, Oklahoma, March 1976.
- [9] L.E. Scriven, in: *Micellization, solubilization and microemulsions*, Vol. 2, ed. K. L. Mittal (Plenum Press, New York, 1977).
- [10] P.A. Winsor, *Solvent properties of amphiphilic compounds* (Butterworths, London, 1954).
- [11] C. Huh, *J. Colloid Interface Sci.* 71 (1979) 408.
- [12] G.B. Thurston, J.L. Salager and R.S. Schechter, *J. Colloid Interface Sci.* 73 (1979) 517.
- [13] K. Kunieda and K. Shinoda, *J. Colloid Interface Sci.* 75 (1980) 601.
- [14] A. Pouchelon, J. Meunier, D. Langevin and A.M. Cazabat, *J. Phys. (Paris)* 41 (1980) L239.
- [15] B. Widom, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 1332.
- [16] A.M. Bellocq, D. Bourbon and B. Lemanceau, *J. Colloid Interface Sci.*, to be published.
- [17] H.L. Swinney and D.L. Henry, *Phys. Rev. A* 8 (1973) 2586.

CONCLUSION

CONCLUSION

Ce travail constitue une étude expérimentale (non exhaustive) de quelques propriétés des solutions isotropes d'amphiphiles par diverses techniques optiques.

Dans une première partie nous avons considéré ces systèmes comme des systèmes colloïdaux modèles afin d'étudier plus particulièrement les mécanismes d'auto-diffusion dans les suspensions colloïdales ; nous avons dans ce but, mis au point une technique relativement peu répandue chez les physiciens : le Recouvrement de Fluorescence après Photo-blanchiment. L'utilisation de cette technique dans le cas des systèmes micellaires (eau + amphiphiles) nous a permis de montrer que le coefficient d'auto-diffusion, dépend peu des interactions. La combinaison de ces résultats avec ceux obtenus par Diffusion Quasi-élastique de la Lumière a démontré que les coefficients de friction associés aux modes d'auto-diffusion et de diffusion collective étaient clairement différents. Dans le cas des microémulsions, nous avons pu montrer que les mécanismes d'agrégation réversible (responsable des phénomènes de percolation électrique dans ces milieux) avaient des conséquences spectaculaires sur les propriétés d'auto-diffusion alors que la Diffusion Quasi-élastique de la Lumière y était insensible.

Dans une seconde partie l'ensemble des techniques expérimentales, développées dans le cadre de l'étude décrite ci-dessus, a été utilisé afin d'éclaircir les mécanismes de solubilisation de protéines par des microémulsions. Nous avons en particulier montré tout l'intérêt de combiner les expériences d'Auto-diffusion et de Diffusion Quasi-élastique de la Lumière. Nous avons pu ainsi obtenir des résultats précis sur la structure des microémulsions en présence de protéines solubilisées. Enfin dans une dernière partie nous nous sommes intéressés aux propriétés interfaciales des mélanges polyphasiques eau + huile + amphiphiles. Nous avons ainsi pu

mettre en évidence le rôle primordial du film interfacial dans l'obtention de basses tensions interfaciales dans ces systèmes. Là encore nous avons utilisé pour ce travail une technique optique : la diffusion de la lumière par les interfaces liquide-liquide.

Nous espérons ainsi avoir convaincu le lecteur, au terme de ce mémoire, de tout l'intérêt que présente les solutions d'amphiphiles et de la puissance des techniques optiques (relativement simples) que nous avons utilisées. Par ailleurs ce travail doit présenter un certain nombre de prolongements naturels. On peut par exemple songer à effectuer les expériences d'auto-diffusion sur les solutions micellaires dont l'étude par Diffusion Quasi-élastique de la Lumière a montré une analogie de comportement avec les solutions polymériques ; ceci doit permettre de tester jusqu'où va cette analogie, en particulier de savoir si l'auto-diffusion dans ces systèmes peut être décrite par un modèle de reptation. Il serait également souhaitable d'effectuer ces expériences sur des phases de type cristal liquide. Dans ce domaine on peut penser par exemple aux phases lamellaires gonflées telles que celles étudiées par le groupe de Montpellier, ou aux phases smectiques dont l'étude structurale a fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire de Physique des Solides d'Orsay. Un autre prolongement naturel de ce travail serait l'adaptation du montage de Recouvrement de Fluorescence après Photoblanchiment à l'étude de systèmes bidimensionnels telles que bicouches lipidiques ou films monomoléculaires sur l'eau. Enfin il serait également souhaitable de poursuivre les travaux sur les interactions entre solutions d'amphiphiles et protéines solubilisées ; on peut penser en particulier à l'utilisation de phases de type cristal liquide ou à l'étude des modifications des propriétés d'interfaces liquide-liquide en présence de protéines.

REFERENCES

- [1] Franks, F. (1972-1982) "Water : A comprehensive treatise" (F. Franks, Ed.), vol 1-7, Plenum, New York and London.
- [2] Joesten, M.D., et Schaad, L.J. (1974) "Hydrogen Bonding" Dekker New York.
- [3] Israelachvili, J.N., (1985) "Intermolecular and Surface forces" Academic Press, Londres.
- [4] Tanford, C., (1973-1980) "The hydrophobic effect", Wiley, New York.
- [5] Adamson, A.W., (1976) "Physical Chemistry of Surfaces", John Wiley and Sons, New York.
- [6] A Ben Shaul, I. Szleifer et W.M. Gelbart dans "Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions" p. 404, édités par V. Degiorgio et M. Corti, (1985) North Holland, Amsterdam.
- [7] J.F. Sadoc, J. Charvolin, J. Physique, 47 (1986) p. 683.
- [8] G. Porte, Thèse d'Etat, Montpellier (1982)
- [9] P.J. Missel, N.A. Nazer, G.B. Benedek, C.Y. Young et M.C. Carey, J. Phys. Chem, 84, (1980), p. 1044.
- [10] S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, J. Coll. Interface. Sci. 105, (1985), p. 521.
- [11] E.W. Anacker, H.M. Ghose, J. Amer. Chem. Soc. 90, (1968), p. 3161 J. Phys. Chem., 67, (1966), p. 1713
- [12] W.M. Gelbart, A. Ben Shaul, A. Masters, W.E. Mc. Mullen, dans "Physics of Amphiphiles : Micelles, Vesicles and Microemulsions" p. 394, édité par V. Degiorgio et M. Corti (1985), North Holland, Amsterdam.
- [13] M. Corti, V. Degiorgio, J. Phys. Chem, 85, (1981), p. 711
- [14] E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeck, (1948) "Theory of the stability of Lyophobic Colloïds", Elsevier, New York.
- [15] J. Lang, C. Tondre, R. Zana, R. Bauer, H. Hoffmann, W. Ulbricht, J. Phys. Chem., 79, (1975), p. 276.
- [16] E.A.G. Aniansson, S.N. Wall, M. Almgren, H. Hoffmann, I. Kielmann, W. Ulbricht, R. Zana, J. Lang, C. Tondre, J. Phys. Chem, 80, (1976), p. 905.

- [17] Y. Rocard, "Thermodynamique", (1967), Masson,
- [18] J.S. Rowlinson, B. Widom, "Molecular Theory of Capillarity" (1982), Clarendon Press, Oxford.
- [19] A.W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", (1976), John Wiley and Sons, New York.
- [20] D. Roux, Thèse d'Etat, Bordeaux, (1984)
- [21] R. Ober, C. Taupin, J. Phys. Chem. 84 (1980), 2418.
- [22] A.M. Cazabat, D. Langevin, J. Chem. Phys. 74, (1981), 3148.
- [23] A. Pouchelon, Thèse, Paris, (1982).
- [24] S.J. Chen, D.F. Evans, B.W. Ninham, J. Phys. Chem., 88, (1984), 1631.
F.D. Blum, S. Pickup, B.W. Ninham, S.J. Chen, D.F. Evans, J. Phys. Chem., 89, (1985), 711.
- [25] M. Lagues, R. Ober, C. Taupin, J. Phys. Lett., 39, (1978).L-.
- [26] P. Guering, Thèse, Orsay, (1985).
- [27] S. Friberg, J. Coll. Int. Sci. 56, (1976), 19
- [28] L.E. Scriven, dans "Micellization, Solubilization and Microemulsions" (1977), Ed. K.L. Mittal, Plenum.
- [29] L. Auvray, J.P. Cotton, R. Ober, C. Taupin, J. Phys., 45 (1984) 913 ; J. Phys. Chem. 88 (1984), 4586.
- [30] M. Kotlarchyk, S.H. Chen, J.S. Huang, M.W. Kim, Phys. Rev. Lett. 53 (1984) 941.
S.H. Chen, J.S. Huang, Phys. Rev. Lett. 55, (1985), 1888.
- [31] W.D. Bancroft, C.W. Tucker, J. Phys. Chem. 31 (1927) 1680. 0
- [32] D.J. Mitchell, B.W. Ninham, J. Chem. Soc. Faraday. Trans. II, 77, (1981), 601.
- [33] W. Helfrich, Z. Naturforsch. C, 28 (1973) 693.
- [34] P.G. De Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem., 86 (1982) 2294.
- [35] J.M. Di Meglio, Thèse d'Etat, Paris (1984).
- [36] Y. Talmon, S. Prager, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2984.
- [37] J. Jouffroy, P. Levinson, P.G. De Gennes, J. Physique 43 (1982) 1241.
- [38] J.H. Schulman, J.B. Montagne, Ann. N.Y. Acad. Sci. 92 (1961) 366.

- [39] S. A. Safran, L. A. Turkevich, Phys. Rev. Letters 50 (1983) 1930.
- [40] B. J. Widom, J. Chem. Phys. 81 (1984) 1030.
- [41] S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates, D. Andelman, Phys. Rev. Letters 57 (1986) 491.
- [42] B. J. Berne, R. Pecora, "Dynamic Light Scattering", (1976), J. Wiley, New York.
- [43] C. Tanford, "Physical Chemistry of Macromolecules", (1961), J. Wiley, New York.
- [44] M. Kerker, "The scattering of Light and Other Electromagnetic radiation", (1969), Academic New York.
- [45] "Photon Correlation and Light Beating Spectroscopy", Ed. H. Z. Cummins et E. R. Pike, (1974), Plenum Press, New York.
- [46] Photon Correlation Spectroscopy and Velocimetry" Ed. H. Z. Cummins et E. R. Pike (1977), Plenum Press, New York.
- [47] "Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Non Equilibrium Systems", Ed. S. H. Chen, B. Chu et R. Nossal, (1981), Plenum Press, New York.
- [48] "Light Scattering in Liquids and Macromolecular Solutions", Ed. V. Degiorgio, M. Corti et M. Giglio, (1980), Plenum Press, New York.
- [49] N. F. Carnahan, K. E. Starling, J. Chem. Phys. 51 (1969), 635.
- [50] L. Landau, F. Lifschitz, "Physique Statistique", (1967), Ed. MIR.
- [51] J. P. Hansen, I. R. Mac Donald, "Theory of simple liquids", (1976), Academic Press, Londres.
- [52] A. A. Calje, W. G. M. Agterof, A. Vrij, dans "Micellization, Solubilization, and Microemulsions", (1976) Vol 2 p. 779.
- [53] L. Belloni, Thèse d'Etat, Paris (1987)
- [54] B. Cabanne dans "Colloïdes et Interfaces", Ecole d'Eté d'Aussois, Eds A. M. Cazabat, M. Veyssié, Les Editions de Physique (1984).
- [55] P. Mazur et W. Van Saarloos, Physica 115A (1982), 21.
- [56] S. Wabrand, Thèse de l'Université, Paris (1986).
- [57] R. J. Glauber, Ecole d'Eté des Houches, A64 p. 63, (1965) Gordon and Breach.

- [58] P.N. Pusey, J. Phys. A, A8 (1975), 1433
et le même auteur dans la référence 48
- [59] P.N. Pusey, J. Phys. A, A11 (1978), 119.
- [60] B.J. Ackerson, J. Chem. Phys., 64 (1976) 242.
- [61] G.K. Batchelor, J. Fluid. Mech., 74 (1976) 1.
- [62] R. Klein, W. Hess, Faraday Discuss. Chem. Soc. 76 (1984)
- [63] P.N. Pusey dans la référence 42.
- [64] M.B. Weissman, J. Chem. Phys. 72 (1980) 231.
- [65] P.N. Pusey, H.M. Fignaut, A. Vrij, J. Chem. Phys.,
77 (1982) 4270.
- [66] M.M. Kops-Werkhoven, H.J. Mos, P.N. Pusey, H.M. Fignaut,
Chemical Physics Letters, 81 (1981) 365.
- [67] A.M. Cazabat, D. Chatenay, D. Langevin, J. Meunier, L. Léger,
dans "Surfactant in Solutions" (1984), édité par K.L. Mittal
et B. Lindman, Plenum Press, New York.
- [68] G.K. Batchelor, J. Fluid. Mech., 74 (1976) 1.
- [69] B.U. Felderhof, J. Phys. A 11 (1987) 929.
- [70] G.T. Evans, C.P. James, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5553.
- [71] M. Venkatesan, C.S. Hirtzel, R. Rajagopalan, J. Chem. Phys.
82 (1985) 5685.
- [72] S. Hanna, W. Herss, R. Klein, Physica A 111
(1982) 181.
- [73] B.J. Ackerson, L. Fleishmann, J. Chem. Phys. 76 (1982)
2675.
- [74] G.K. Batchelor, J. Fluid Mech. 131 (1983) 155 et
137 (1983) 467.
- [75] R. Klein, U. Genz, J.K.G. Dhont, dans "Physics of Amphiphilic
Layers" Edité par J. meunier, D. Langevin et N. Boccara,
à paraître aux Editions Spinger Verlag.
- [76] W.D. Dozier, H.M. Lindsay, P.M. Chaikin, J. Phys. (Paris)
C3 46, (1985) 165.
- [77] G.D. Phillies, Macromolecules 17 (1984) 2050.
- [78] G.M. Trotter, D.N. Pinder, J. Chem. Phys. 75
(1981) 118.
- [79] W. Hess dans la référence 42, page 31.
- [80] A.R. Altenberger, M. Tirrell, J. Polym. Sci. Polym. Phys.
22 (1984) 909.

- [81] C.G. de Krulf, J.W. Jansen, A. Vrij, dans "Physics of Complex and Supramolecular Fluids", édité par S.A. Safran, N.A. Clark, Exxon Monograph, John Wiley and sons, New York (1987).
- [82] D.H. Mc Queen, J.J. Hermans, J. Colloid. Int. Sci., 39 (1972) 389.
- [83] P. Turq, M. Drifford, M. Hayounn, A. Perera, J. Tabony, J. Phys. Lett. 44 (1983) 471.
- [84] J.B. Hayter "Scattering techniques applied to supramolecular and non equilibrium systems", p.49, édités par S.H. Chen, B. Chu et R. Nossal, (1981), Plenum Press, New York.
- [85] A.M. Glass dans "Photonics", édité par M. Balkanski et P. Lallemand, (1975), Gauthier Villars, Paris.
- [86] K.S. Pennington dans "Handbook of Lasers", édité par R.J. Pressley (1971), C.R.C. Press, Ohio.
- [87] W. Urbach, Thèse d'Etat (1981), Paris.
- [88] H. Herve, L. Léger et F. Rondelez, Phys. Rev. Lett. 42 p.1691 (1979).
- [89] G.G. Guilbault, "Practical Fluorescence- Theory, methods and Techniques", (1973) Marcel Dekker Inc., N.Y.
- [90] M. Spajer, D.A. Nguyen et J. Monneret, Optics Communications 55, (1985), 300.
- [91] I.P. Kaminow, L.W. Stulz, E.A. Chandross, C.A. Pryde, Applied Optics, 11, (1972), 1563.
- [92] J. Tessie, J.F. Tocanne, A. Baudras, Eur. J. Biochem. 83 (1978) 77.
- [93] B.A. Smith, H.M. Mc. Connell, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 75 (1978) 2759.
- [94] J. Davoust, D.F. Devaux, L. Léger, EMBO J., 1 (1982), 1233.
- [95] S.J. Candau, E. Hirsch, R. Zana, J. Physique 45 (1984) 1263.
- [96] W.D. Dozier, M.W. Kim, P.M. Chaikin, J. Colloid. Int. Sci. 115 (1987) 545.

TABLE DES MATIERES

PARTIE A : INTRODUCTION

PARTIE B: PRESENTATION DES SYSTEMES ETUDIES

Chapitre A : LES AMPHIPHILES

| | |
|--|------|
| I- INTRODUCTION..... | p. 4 |
| II- HYDROPHILICITE - HYDROPHOBICITE..... | p. 4 |
| 1) L'eau | p. 4 |
| 2) Hydrophobicité | p. 5 |
| 3) Hydrophilicité | p. 5 |
| III- AMPHIPHILES..... | p. 5 |

Chapitre B : MICELLES

| | |
|---|-------|
| I-INTRODUCTION..... | p. 8 |
| II-MODELE THERMODYNAMIQUE DE L'AGREGATION..... | p. 9 |
| II-1) Le modèle d'équilibre multiple | p. 9 |
| II-2) Modèle simplifié pour les μ°_S . | p. 11 |
| II-3) Micelles sphériques | p. 13 |
| II-4) Micelles cylindriques | p. 14 |
| II-5) Quelques remarques | p. 15 |
| III-INTERACTIONS MICELLAIRES..... | p. 16 |
| IV-DYNAMIQUE DES SYSTEMES MICELLAIRES..... | p. 17 |

Chapitre C : LES AMPHIPHILES AUX INTERFACES

| | |
|---|----------------|
| I-INTRODUCTION..... | p. 19 |
| II-TENSION SUPERFICIELLE OU INTERFACIALE DES SOLUTIONS D'AMPHIPHILES..... | p. 19 |
| II-a) Définition | p. 19 |
| II-b) Modèle simplifié pour le calcul de la tension interfaciale entre deux liquides simples | p. 21 p. 21 |
| II-c) Thermodynamique de l'adsorption | p. 23 |
| II-d) Cas des solutions d'amphiphiles | p. 25 |

Chapitre D : LES MICROEMULSIONS

| | |
|---|-------|
| I-INTRODUCTION..... | p. 27 |
| II-DIAGRAMME DE PHASES..... | p. 29 |
| III-STRUCTURE ET STABILITE..... | p. 30 |
| III-a) Quelques faits expérimentaux à propos de la structure | p. 30 |
| III-b) Courbure des films d'amphiphiles | p. 32 |
| III-c) Modèles structuraux | p. 34 |
| III-d) Stabilité | p. 35 |
| 1) Effets entropiques | p. 36 |
| 2) Effets de courbure | p. 37 |

PARTIE C : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre E : LES EXPERIENCES DE DIFFUSION DE LA LUMIERE

| | |
|---|-------|
| I-INTRODUCTION..... | p. 39 |
| II-RAPPEL DE THERMODYNAMIQUE DES SOLUTIONS..... | p. 40 |
| II-a) Pression osmotique | p. 40 |
| II-b) Fluctuation dans les solutions | p. 41 |
| II-b-1) Amplitude quadratique moyenne des fuctuations | p. 41 |
| II-b-2) Corrélacion spatiale des fluctuations | p. 43 |
| II-b-3) Quelques remarques | p. 48 |
| III-DEFINITION DES GRANDEURS UTILISEES ET CALCUL DU CHAMP DIFFUSE..... | p. 48 |
| IV-CALCUL DE L'INTENSITE DIFFUSEE..... | P. 51 |
| IV-a) Cas d'une solution de particules identiques | p. 51 |
| IV-a1) Le facteur de forme | p. 53 |
| IV-a-2) Le facteur de structure | p. 53 |
| IV-b) Cas des solutions d'amphiphiles | p. 54 |
| IV-c) Effets de la polydispersité | p. 55 |
| V-DIFFUSION DE LA LUMIERE DYNAMIQUE..... | p. 56 |
| Va) Introduction | p. 56 |
| V-b) Calcul des quantités mesurées | p. 57 |
| V-c) Différentes expressions de $g^{(1)}$. | p. 58 |
| IV-c1) Cas de particules identiques sans interaction | p. 58 |

| | |
|---|-------|
| IV-c2) Cas de particules identiques corrélées sans interaction hydrodynamique | p. 59 |
| IV-c3) Effet des interactions hydrodynamiques | p. 61 |
| V-d) Effets de la polydispersité | p. 62 |
| V-d-1) Effets de la polydispersité sur les mesures des coefficients de diffusion | p. 62 |
| V-d-2) Cas des systèmes en forte interaction | p. 64 |
| V-e) Variation des coefficients de diffusion avec la concentration. | p. 66 |
| V-e-1) Cas de D_C . | p. 67 |
| V-e-2) Cas de D_S . | p. 68 |
| V-f) Comparaison entre les différents coefficients de friction | p. 69 |
| V-g) Cas particulier des systèmes micellaires | p. 69 |
| VI-LES EXPERIENCES..... | p. 71 |
| VI-a) Les mesures d'intensité | p. 71 |
| VI-b) Les mesures dynamiques | p. 74 |

Chapitre F : LES EXPERIENCES D'AUTO-DIFFUSION

| | |
|---|-------|
| I-INTRODUCTION..... | p. 76 |
| I-a) Quelques généralités sur les mesures de coefficients d'auto-diffusion | p. 76 |
| I-b) Intérêts des techniques optiques | p. 77 |
| I-c) Choix d'une technique expérimentale | p. 78 |
| II-LA FLUORESCENCE..... | p. 79 |
| II-a) Généralités à propos des marqueurs en solution | p. 79 |
| II-b) Les applications de la fluorescence | p. 81 |
| II-c) Le photoblanchiment | p. 81 |
| III-MESURES DE COEFFICIENTS D'AUTO-DIFFUSION PAR R. F. A. P..... | p. 82 |
| III-a) Introduction | p. 82 |
| III-b) Théorie | p. 83 |
| III-b-1) Hypothèses du calcul | p. 83 |
| III-b-2) Résultats généraux | p. 83 |
| III-b-3) Utilisation d'une modulation de phase | p. 85 |

| | |
|---|------------|
| III-c) Quelques remarques supplémentaires | p. 86 |
| III-c-1) Photoblanchiment parasite durant la phase de recouvrement de la fluorescence | p. 86 |
| III-c-2) Effet du nombre fini de franges | p. 87 |
| III-d) Conclusion | p. 91 |
| IV-DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL..... | p. 92 |
| IV-a) Introduction | p. 92 |
| IV-b) Dispositif expérimental | p. 93 |
| V-EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX..... | p. 95 |
| VI-DEUX DERNIERES REMARQUES..... | p. 96 |
| VI-a) Effet de l'échauffement | p. 96 |
| VI-b) Effet de la polydispersité | p. 96 |
| PARTIE D : RESULTATS EXPERIMENTAUX | |
| I-INTRODUCTION..... | p. 98 |
| II-COEFFICIENT DE DIFFUSION DANS LES SOLUTIONS D'AMPHIPHILES... | p. 99 |
| II-a) Cas des systèmes micellaires | p. 99 |
| II-b) Cas des microémulsions | p. 111 |
| III-STRUCTURE DES MICROEMULSIONS EN PRESENCE DE PROTEINES SOLUBILISEES..... | P. 117 |
| III-a) Introduction | p. 117 |
| III-b) Présentation des résultats | p. 117 |
| IV-ETUDE DES BASSES TENSIONS INTERFACIALES DANS LES EQUILIBRES DE WINSOR..... | p. 130 |
| Partie E : CONCLUSION..... | p. 161 |
| REFERENCES..... | p. 163 |

LISTE DES FIGURES

- Figure A1 : Amphiphiles en solution.
- Figure A2 : Quelques exemples de molécules amphiphiles.
- Figure B1 : Solubilité des amphiphiles dans l'eau.
- Figure B2 : Variation de quelques propriétés macroscopiques.
d'une solution d'amphiphiles autour de la c. m. c. .
- Figure B3 : Le modèle d'équilibre multiple.
- Figure B4 : Variation de la concentration totale d'amphiphiles libres.
et micéllisés en fonction de la concentration totale.
- Figure B5 : Potentiels d'interactions intermicellaire.
- Figure C1 : Description d'un interface.
- Figure C2 : Tension superficielle d'une solution aqueuse d'amphiphiles.
- Figure D1 : Principe des diagrammes ternaires.
- Figure D1 Bis : Diagrammes modèles de Winsor.
- Figure D2 : Structure de type bicontinue.
- Figure D3 : Influence des paramètres géométriques du tensio-actif.
sur la courbure des interfaces eau-huile.
- Figure D4 : Illustration de l'effet de l'alcool sur les propriétés
du film interfacial.
- Figure D5 : Découpage de l'espace en polyèdres de Voronoï.
- Figure E1 : Pression osmotique.
- Figure E2 : Définition des conditions d'une expérience de diffusion
de la lumière.
- Figure E3 : Facteur de structure.
- Figure F1 : Spectres d'absorption et d'émission de la fluorescéine
dans l'eau.
- Figure F2 : Spectres d'absorption d'un marqueur fluorescent libre
et micéllisé.

- Figure F3 :** Allure du signal de fluorescence.
- Figure F4 :** Allure de la tâche laser.
- Figure F5 :** Effet du nombre fini de franges sans modulation.
- Figure F6 :** Effet du nombre fini de franges avec modulation.
- Figure F7 :** Montage expérimental de R. F. A. P.
- Figure G1 :** Vue "artistique" de la membrane myélinique.

Nom : CHATENAY

Prénom : Didier

Titre : "Diffusion, Solubilisation et Propriétés interfaciales dans les solutions isotropes d'amphiphiles"

Résumé : Nous avons étudié, à l'aide de techniques optiques, plusieurs propriétés des solutions isotropes d'amphiphiles (micelles et microémulsions). Dans une première partie, nous avons utilisé ces systèmes en tant que systèmes colloïdaux modèles afin d'étudier les variations du coefficient d'auto-diffusion de particules en interaction avec la concentration de particules et les interactions ; cette étude a été réalisée à l'aide d'un montage de Recouvrement de Fluorescence Après Photoblanchiment que nous avons réalisé. En utilisant des solutions micellaires, nous avons ainsi pu montrer que le coefficient d'auto-diffusion de particules en interaction dépend peu de ces interactions (contrairement au coefficient de diffusion collective mesurée par Diffusion Quasi-élastique de la Lumière) et que les coefficients de friction associés à ces deux coefficients de diffusion étaient différents. Dans le cas des microémulsions, nous avons mis en évidence l'effet des phénomènes d'agrégation réversible (responsables des phénomènes de percolation électrique) sur les mécanismes d'auto-diffusion. Dans une seconde partie, nous avons utilisé les techniques expérimentales utilisées dans le cadre du travail décrit ci-dessus en vue d'étudier la structure de microémulsion en présence de protéines solubilisées. En particulier, nous avons pu déterminer les rayons des gouttelettes de microémulsion ayant solubilisé une protéine dans les deux cas extrêmes où le volume du coeur aqueux est supérieur ou inférieur au volume de la protéine.

Enfin, nous avons étudié les propriétés interfaciales des mélanges polyphasiques eau-huile-amphiphiles ; nous avons ainsi pu mettre en évidence le rôle primordial du film interfacial dans l'obtention de basses tensions interfaciales.

Mots-clés : Amphiphiles, Micelles, Microémulsions, Diffusion quasi-élastique de la lumière, Photoblanchiment, Auto-diffusion, Tension interfaciale, Protéine.