

# **De l'intensité à la structure en physico-chimie des milieux dispersés**

F. Nallet

*Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, avenue du Docteur Schweitzer, 33600 Pessac, France*

## **1. INTRODUCTION**

## **2. DESCRIPTION ASYMPTOTIQUE**

### **2.1. Micelles sphériques**

### **2.2. Phase lamellaire non orientée**

### **2.3. Cas général**

## **3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE**

### **3.1. Milieu dispersé idéal**

### **3.2. Phase « éponge » et phase lamellaire**

## **4. MODÈLES GÉOMÉTRIQUES SIMPLES**

### **4.1. Sphères**

### **4.2. Coquilles sphériques**

### **4.3. Bâtonnets et disques**

## **5. STRUCTURES DENSES OU ORDONNÉES**

### **5.1. Structures ordonnées**

### **5.2. Structures denses désordonnées**

## **RÉFÉRENCES**

## 1. INTRODUCTION

Les milieux dispersés colloïdaux, couramment obtenus par l'auto-assemblage de substances tensio-actives en solution, présentent en volume une grande richesse de structures, isotropes ou anisotropes, décrites par ailleurs dans ces cours [1]. Les structures anisotropes ne sont d'ailleurs pas seulement celles de phases organisées à l'équilibre thermodynamique (phases cristallines ou cristal-liquides) mais apparaissent également sous l'effet d'une contrainte externe, par exemple sous cisaillement [2].

Un des attraits de ces milieux dispersés est que les structures, parfois complexes, qui sont réalisées peuvent se maintenir sur une gamme étendue de dilution, depuis le régime concentré où la fraction volumique  $\phi$  de l'espèce dispersée est proche de 1 jusqu'à des régimes, apparemment dilués puisque  $\phi \ll 1$ , mais en réalité *semi-dilués* seulement du point de vue thermodynamique, tant que  $\phi$  n'est pas inférieure à la fraction volumique de recouvrement  $\phi^*$ . Dans certains cas, le régime dilué au sens strict ne peut d'ailleurs jamais être atteint : en effet, si, dans les phases de micelles vermiculaires par exemple,  $\phi^*$  prend des valeurs certes petites, la fraction volumique de recouvrement reste néanmoins finie mais ce n'est pas le cas des structures cristal-liquides, lamellaires ou colonnaires, pour lesquelles  $\phi^* = 0$  ! Plus remarquable encore est le cas de la phase «éponge» puisque la structure à grande échelle est telle que  $\phi^*$  est égale à  $\phi$  à toute dilution.

Du point de vue de la diffusion du rayonnement, l'analyse des structures devra souvent se faire sur une gamme étendue de vecteurs d'onde de diffusion puisque les dimensions structurales caractéristiques vont de quelques nm en ce qui concerne les «briques» auto-assemblées – molécules de tensio-actif, micelles, films ou bicouches – jusqu'à parfois plus du  $\mu\text{m}$  – phases lamellaires ou «éponge» extrêmement diluées, émulsions concentrées de grosses gouttelettes, etc. De ce fait, l'analyse des données expérimentales procède rarement (en dépit du titre...) «de l'intensité à la structure» mais plutôt d'une confrontation des prédictions pour la section efficace par unité de volume  $s(q)$  d'une modélisation *a priori* de la structure avec les résultats de diffusion. En pratique, les ingrédients, géométriques ou thermodynamiques, des modèles utilisés sont au départ simples, voire frustes, n'introduisant qu'un minimum de paramètres. Les modèles qui en résultent sont alors de portée limitée, la validité de la prédiction pour  $s(q)$  n'étant assurée que dans un domaine restreint de fraction volumique de matière dispersée ou de vecteur d'onde de diffusion. L'approche est néanmoins féconde et sera illustrée dans les sections suivantes.

## 2. DESCRIPTION ASYMPTOTIQUE

L'approche maintenant présentée (également utilisée dans d'autres domaines que la physico-chimie des milieux dispersés, cf. [3]) est adaptée au cas où le vecteur d'onde  $q$  est suffisamment grand devant l'inverse  $1/\delta$  d'une dimension structurale caractéristique des «briques»,  $q\delta \gg 1$ , tout en restant dans le domaine de la diffusion aux petits angles, soit typiquement  $q \leq 4 \text{ nm}^{-1}$ . À ces échelles spatiales, toutes les structures des milieux dispersés peuvent être vues comme une collection d'interfaces *planes* et d'orientations *aléatoires* (le cas des phases anisotropes orientées nécessite bien sûr un traitement spécifique, *vide infra* Section 5), ces interfaces séparant deux milieux distincts par leur densité de longueur de diffusion neutronique.

Dans la situation la plus simple, toutes les interfaces sont de même nature et séparent un milieu homogène 1 (le solvant), de densité de longueur de diffusion

$$\rho_1 = \frac{\sum_i a_{i,1}}{V_1},$$

où la somme porte sur tous les noyaux des espèces constituant le solvant et  $V_1$  est le volume que ce dernier occupe, d'un milieu homogène 2 (le milieu dispersé), de densité de longueur de diffusion  $\rho_2$ .

La section efficace par unité de volume est alors donnée par la loi de Porod [4] :

$$s(q) = \frac{2\pi}{q^4} \Delta\rho^2 S_V, \quad (1)$$

où  $\Delta\rho \equiv \rho_1 - \rho_2$  et  $S_V$  est l'aire spécifique (ou aire par unité de volume) des interfaces entre les milieux 1 et 2. Cette expression est facilement généralisable au cas où les interfaces de saut de densité de longueur de diffusion séparent plus de deux milieux homogènes, en remplaçant  $\Delta\rho^2 S_V$  par une somme des  $\Delta\rho^2$  associés à chaque famille de la collection d'interfaces, pondérés par les  $S_V$  correspondantes. La décroissance du signal est alors toujours en  $q^{-4}$ , signature caractéristique de la présence d'interfaces abruptes.

L'utilisation de la loi de Porod est illustrée par deux exemples simples, présentés ci-dessous.

### 2.1. Micelles sphériques

Le milieu dispersé, de fraction volumique  $\phi$ , est formé de micelles sphériques de rayon  $R$ . Le rayon est ici celui de la sphère séparant le milieu de densité de longueur de diffusion  $\rho_1$  (le solvant) de «l'intérieur» d'une micelle, caractérisé par  $\rho_2$ . L'aire interfaciale par micelle est  $4\pi R^2$  et le nombre de micelles dans le volume  $V$  est  $n = \phi V / (Nv)$  si  $N$  est le nombre d'agrégation des micelles et  $v$  le volume moléculaire d'un tensio-actif. L'aire spécifique est ici  $S_V = 4\pi R^2 \phi / (Nv)$  et l'utilisation de l'Éq. (1) conduit à l'expression suivante :

$$s(q) = \Delta\rho^2 \phi \frac{8\pi^2 R^2}{Nv q^4}, \quad (2)$$

dans la limite de vecteurs d'onde tels que  $qR \gg 1$ .

Comme  $Nv \approx 4\pi R^3/3$  (il ne peut évidemment s'agir d'une égalité stricte, puisque la modélisation de la structure par un saut de densité de longueur de diffusion est quelque peu arbitraire), une seconde forme pour l'Éq. (2) est :

$$s(q) \approx \Delta\rho^2 \phi \frac{6\pi}{Rq^4}. \quad (3)$$

Une mesure absolue de l'intensité diffusée dans le régime de Porod permet donc, moyennant l'hypothèse *a priori* d'une structure sphérique, d'obtenir une estimation du rayon  $R$  des micelles. Il sera sage, en pratique, de valider cette hypothèse par d'autres moyens...

### 2.2. Phase lamellaire non orientée

Le milieu dispersé, de fraction volumique  $\phi$ , est formé de l'empilement périodique (période  $d$ ) de bicouches planes d'épaisseur  $\delta$ . L'épaisseur est en fait ici la distance qui sépare le front montant du front descendant du profil en créneau de la densité de longueur de diffusion dans la direction perpendiculaire au plan des bicouches. Puisque le système n'est pas orienté, la direction de l'empilement varie de façon aléatoire dans le volume de l'échantillon. Les domaines d'orientation définies sont assimilés à des parallélépipèdes de section  $\mathcal{A}$  et de hauteur  $L$ . Par bicouche, l'aire interfaciale est  $2\mathcal{A}$  (le facteur 2 correspond à la prise en compte des fronts montant et descendant) et il y a  $n = L/d$  bicouches dans un domaine de volume  $L\mathcal{A}$ . Par domaine, l'aire spécifique est donc  $S_V = 2/d$  et tous les domaines dans le volume irradié d'échantillon sont de ce point de vue équivalents. L'application de l'Éq. (1) (il faut évidemment que  $q\delta$  soit grand devant 1) conduit alors à :

$$s(q) = \Delta\rho^2 \frac{4\pi}{dq^4}. \quad (4)$$

Une variante de cette expression fait intervenir la fraction volumique  $\phi$ , d'après la relation («loi de dilution») de la phase lamellaire)

$$\phi \approx \frac{n\delta\mathcal{A}}{L\mathcal{A}} = \frac{\delta}{d},$$

et prend la forme :

$$s(q) \approx \Delta\rho^2 \phi \frac{4\pi}{\delta q^4}, \quad (5)$$

ce qui permet une estimation de l'épaisseur  $\delta$  des bicouches par la mesure absolue de l'intensité diffusée dans le régime de Porod. Comme dans l'exemple précédent, la structure doit être connue par ailleurs et il sera également prudent de confronter le résultat pour  $\delta$  issu de l'Éq. (5) avec une estimation indépendante.

### 2.3. Cas général

Si la structure n'est pas connue indépendamment, la loi de Porod reste néanmoins d'une grande utilité, du point de vue qualitatif, puisque l'observation de la décroissance en  $q^{-4}$  signale la présence d'interfaces planes aux échelles définies par le vecteur d'onde  $q$ , mais également du point de vue quantitatif puisque, pour des interfaces construites par l'auto-association de tensio-actifs de volume moléculaire  $v$  dispersés à la fraction volumique  $\phi$ , l'aire spécifique est

$$S_V = \phi \frac{\Sigma}{v},$$

où  $\Sigma$  représente l'aire par tensio-actif. Les modèles structuraux comme ceux présentés ci-dessus sont en fait seulement des façons diverses de relier  $\Sigma$  aux paramètres géométriques des structures auto-assemblées.

### 3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

Cette approche est utile dans la limite opposée à celle considérée Section 2, à savoir dans la limite des *petits* vecteurs d'onde ou, plus précisément, quand  $qL$  est suffisamment petit devant 1,  $L$  désignant la plus grande des dimensions structurales caractéristiques. Elle n'est ni spécifique des techniques de diffusion des neutrons (la description thermodynamique est très couramment utilisée en diffusion de la lumière) ni des milieux dispersés colloïdaux (cf., par exemple, [5,6]).

À ces échelles spatiales, les fluctuations de densité de longueur de diffusion neutronique sont pilotées par les fluctuations de composition dans le volume irradié d'échantillon. Pour un milieu dispersé considéré comme binaire et incompressible, la composition est décrite localement par la valeur d'une seule variable, par exemple la fraction volumique  $\phi(\vec{x})$  du soluté. Si le solvant (respectivement : le soluté) est caractérisé par une densité volumique de longueur de diffusion  $\rho_1$  (resp. :  $\rho_2$ ), la valeur locale de la densité volumique de longueur de diffusion pour le milieu dispersé est donnée par la moyenne pondérée

$$\rho(\vec{x}) = \rho_1[1 - \phi(\vec{x})] + \rho_2\phi(\vec{x}),$$

et la section efficace par unité de volume devient :

$$s(\vec{q}) = \Delta\rho^2 \int d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \langle \delta\phi(\vec{x})\delta\phi(\vec{0}) \rangle, \quad (6)$$

avec  $\Delta\rho = \rho_1 - \rho_2$  et  $\delta\phi(\vec{x})$  qui représente l'écart local de composition du milieu dispersé par rapport à sa composition macroscopique. La thermodynamique statistique permet l'évaluation explicite de la fonction de corrélation des fluctuations de composition  $\langle \delta\phi(\vec{x})\delta\phi(\vec{0}) \rangle$  dans un certain nombre de situations idéalisées. Certaines de celles qui sont applicables aux milieux dispersés sont évoquées ci-dessous.

Dans la limite où  $q \rightarrow 0$ , et pour un système isotrope, l'Éq. (6) devient

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta\rho^2 \frac{k_B T}{\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}},$$

en utilisant le théorème de l'équipartition de l'énergie. Dans cette expression,  $f$  est la densité volumique d'énergie libre d'excès du système considéré. Parce que la pression osmotique  $\Pi$  exercée par le milieu dispersé en contact avec du solvant pur peut être exprimée sous la forme  $\Pi = \phi \partial f / \partial \phi - f$ , la relation entre propriétés thermodynamiques et intensité diffusée est souvent mise sous la forme équivalente

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 k_B T \phi \left( \frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1},$$

faisant donc intervenir la *compressibilité osmotique* du milieu dispersé.

### 3.1. Milieu dispersé idéal

Une application élémentaire du résultat précédent au cas d'une solution *diluée* de colloïdes formés par l'agrégation de  $N$  éléments de volume  $v$  repose sur le modèle des solutions idéales. L'énergie libre d'excès d'un système dilué est donnée par la seule contribution émanant de l'entropie de mélange des agrégats dans le solvant [7]

$$f = \frac{k_B T}{v} \left( \frac{\phi}{N} \ln \phi - \phi \right).$$

La section efficace par unité de volume est alors :

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 N v \phi, \quad (7)$$

montrant ainsi qu'une mesure du nombre d'agrégation  $N$  est possible à partir d'une mesure absolue de  $s(q)$ , extrapolée à angle de diffusion nul. Comme, dans la pratique, c'est la fraction massique  $c$  plutôt que volumique  $\phi$  qui est connue expérimentalement, l'expérience détermine plutôt la masse moléculaire  $Nm$  de l'agrégat ( $m$  est la masse de la «brique») en vertu de la relation

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 N m \frac{c}{\rho_m},$$

où  $\rho_m$  est la masse volumique de la solution.

### 3.2. Phase « éponge » et phase lamellaire

Deux cas spécifiques et intéressants sont ceux de la phase «éponge» et de la phase lamellaire orientée. Il n'existe évidemment pas de limite idéale pour de tels systèmes, les seconds présentant de surcroît des propriétés anisotropes.

La densité d'énergie libre d'une phase «éponge» de faible fraction volumique varie comme [8] :

$$f_{L_3} = \mathcal{F} \frac{k_B T}{v} \phi^3 \ln \left( \frac{\phi}{\hat{\phi}} \right), \quad (8)$$

où la dépendance en  $\phi^3$  est la conséquence de l'invariance d'échelle de la structure de la phase «éponge», la correction logarithmique provient des fluctuations d'ondulation des bicouches ( $\hat{\phi}$  est une concentration représentative de la limite de dilution de la phase «éponge») et  $\mathcal{F}$  une constante numérique. Il résulte de l'Éq. (8) que l'intensité diffusée par une phase «éponge» diverge aux hautes dilutions comme  $1/\phi$  avec une correction logarithmique :

$$\frac{1}{s(q \rightarrow 0)\phi} = \frac{\mathcal{F} \ln \phi / \hat{\phi}}{\Delta \rho^2 v}, \quad (9)$$

où  $\hat{\phi}$  est simplement proportionnelle à  $\tilde{\phi}$ .

Dans le cas des phases lamellaires, les fluctuations de composition  $\delta\phi$  proviennent pour l'essentiel des fluctuations de déplacement des bicouches. En repérant par la variable élastique  $u(z, \vec{x}_\perp)$  le

déplacement le long de  $z$ , direction moyenne d'empilement des bicouches, d'une portion de bicouche située au voisinage du point de coordonnées  $(z, \vec{x}_\perp)$ , les fluctuations de composition sont données par  $\delta\phi = -\phi\partial u/\partial z$ . La fonction de corrélation qui intervient dans l'Éq. (6) s'exprime donc à partir de la fonction de corrélation des fluctuations de déplacement des couches, c'est-à-dire en termes des constantes élastiques de compression  $\bar{B}$  et de courbure des couches  $K$ . Il en résulte pour l'intensité diffusée [9] :

$$s(\vec{q}) = \Delta\rho^2 \frac{k_B T \phi^2 q_z^2}{\bar{B} q_z^2 + K q_\perp^4}. \quad (10)$$

La section efficace par unité de volume dépend dans ce cas explicitement de l'orientation du vecteur d'onde  $\vec{q}$  par rapport à la direction d'empilement des bicouches.

Lorsque le vecteur d'onde est contenu dans le plan des bicouches,  $q_z = 0$  et l'intensité diffusée est nulle,  $s(q_z = 0, \vec{q}_\perp) = 0$ . En revanche si le vecteur d'onde est parallèle à la direction d'empilement,  $\vec{q}_\perp = \vec{0}$  et l'intensité diffusée dans cette direction est d'autant plus grande que la phase lamellaire est plus «molle», autrement dit que la constante élastique  $\bar{B}$  est plus petite,

$$s(q_z, \vec{q}_\perp = \vec{0}) = \Delta\rho^2 \frac{k_B T \phi^2}{\bar{B}}.$$

Parce que la constante élastique de compression des couches varie très différemment en fonction de la dilution selon la nature des interactions entre bicouches, l'allure qualitative des spectres de diffusion des phases lamellaires à stabilisation électrostatique diffère amplement de celle des phases à stabilisation stérique. Dans le premier cas (et dans la limite d'une densité de charges superficielles élevée ; pour une description plus complète, cf. [10]),  $\bar{B} = \pi k_B T \phi^2 / (2L_b \delta^2) - L_b$  est la longueur de Bjerrum du solvant, autour de 0,7 nm pour l'eau pure à température ambiante - et l'intensité diffusée dans la direction d'empilement est faible et indépendante de  $\phi$ . Au contraire, dans le second cas [11],  $\bar{B} \sim (k_B T)^2 \phi^3 / (\kappa \delta^3) - \kappa$  est le module d'élasticité de courbure d'une bicouche - et l'intensité diffusée dans la direction d'empilement *diverge* comme  $1/\phi$  à haute dilution [12].

#### 4. MODÈLES GÉOMÉTRIQUES SIMPLES

À la différence de la situation qui prévalait avec les approches développées Sections 2 et 3, le domaine de validité de l'approche maintenant présentée ne se définit pas en référence au vecteur d'onde  $q$  mais plutôt du point de vue de la concentration. On supposera en effet dans la suite que la fraction volumique  $\phi$  du milieu dispersé est petite devant la concentration de recouvrement  $\phi^*$ . Les colloïdes sont donc (en moyenne) bien séparés les uns des autres dans le volume de l'échantillon et il est licite de supposer que les corrélations entre les centres de masse de colloïdes distincts sont négligeables, comme le sont les corrélations entre la *position* et l'*orientation* d'un colloïde.

Pour un milieu dispersé considéré une fois encore comme binaire et incompressible, la densité de longueur de diffusion est convenablement représentée par :

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho_1 + \Delta\rho \sum_{i=1}^n \phi_i [\vec{x} - \vec{X}_i(t), t], \quad (11)$$

lorsque le volume irradié contient un ensemble de  $n$  colloïdes (supposés ici pour simplifier tous homogènes et de même densité de longueur de diffusion, mais non nécessairement identiques). Les centres de masse des colloïdes sont repérés par les positions  $\vec{X}_i(t)$  et la fonction  $\phi_i$ , de valeur 0 ou 1, caractérise la *forme* du colloïde  $n^\circ i$  à l'instant  $t$ . Dans cette description, les fluctuations de densité de longueur de diffusion sont donc pilotées par les fluctuations de position, de forme et d'orientation des colloïdes formant le milieu dispersé et la section efficace par unité de volume s'exprime à partir de l'Éq. (6) comme :

$$s(q) = \frac{\Delta\rho^2}{V} \sum_{i=1}^n \left\langle \left| \int_{\text{coll. } i} d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \right|^2 \right\rangle, \quad (12)$$

où les valeurs moyennes portent seulement sur les formes et les orientations des colloïdes présents dans le volume irradié  $V$ , dans la mesure où la fraction volumique reste suffisamment basse pour que soient négligées les corrélations entre centres de masse.

Pour des colloïdes tous identiques, formés par l'agrégation de  $N$  «briques» de volume élémentaire  $v$ , l'Éq. (12) est usuellement exprimée plus explicitement comme

$$s(q) = \frac{\Delta\rho^2}{V} n(Nv)^2 P(q) \equiv \Delta\rho^2 \phi Nv P(q).$$

Ainsi apparaît le facteur de forme  $P(q)$ , normalisé à 1 pour  $q = 0$ , et défini par :

$$P(q) = \frac{\langle |\int d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}}|^2 \rangle}{(Nv)^2}, \quad (13)$$

où l'intégrale porte sur le volume à l'intérieur duquel la densité de longueur de diffusion vaut  $\rho_2$ . La normalisation par le carré du volume occupé par le colloïde  $(Nv)^2$  constitue donc une approximation, déjà discutée dans la Section 2.

En physico-chimie des milieux dispersés, les modèles structuraux se limitent le plus souvent à quelques formes géométriques simples comme la sphère – appropriée aussi bien pour les micelles en solution diluée que pour les micro-émulsions et les émulsions dans les situations les plus courantes de contraste, notamment –, la coquille sphérique (il s'agira alors de décrire des vésicules ou peut-être, pour des contrastes plus subtils, des micro-émulsions ou des émulsions), le bâtonnet allongé (micelles vermiculaires, mais également phases nématiques calamitiques et phases colonnaires) et la plaquette (phases «éponge», lamellaires ou nématiques discotiques).

#### 4.1. Sphères

Pour une forme sphérique, la moyenne sur les orientations contenue dans l'Éq. (13) n'a pas lieu d'être et le facteur de forme se réduit simplement à :

$$P_s(q) = 9 \left[ \frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^3 R^3} \right]^2, \quad (14)$$

avec pour seul paramètre  $R$ , le rayon de la sphère à l'intérieur de laquelle la densité de longueur de diffusion est constante et vaut  $\rho_2$ .

L'intensité diffusée telle qu'elle résulte de l'Éq. (14) est caractérisée par un comportement en deux régimes, le régime de Guinier aux petits vecteurs d'onde où l'intensité décroît lentement comme  $1 - q^2 R_G^2/3$  avec un rayon de giration  $R_G$  donné par  $R_G^2 = 3R^2/5$ , et un régime «asymptotique» où la décroissance globale du signal est comme  $1/q^4$ , avec des annulations de l'intensité diffusée pour des vecteurs d'onde voisins de positions régulièrement espacées  $q_k \approx (2k+1)\pi/(2R)$  ( $k$  est un entier strictement positif). Dans la pratique, le comportement oscillatoire de l'intensité, et surtout les annulations, ne sont pas faciles à observer, pour de multiples raisons parmi lesquelles :

1. la forme des colloïdes (en fait, du profil de densité de longueur de diffusion) n'est pas rigoureusement sphérique ;
2. le paramètre de taille  $R$  n'est pas constant sur l'ensemble de la population ;
3. la résolution instrumentale est insuffisante.

En remplaçant alors par  $1/2$ , valeur moyenne sur une période, les fonctions trigonométriques apparaissant dans l'Éq. (14), l'intensité diffusée pour  $q$  suffisamment grand devant  $1/R$  se réduit à

$$s(q) = \Delta\rho^2 \phi Nv \frac{9}{2q^4 R^4},$$

c'est-à-dire à la forme décrite plus haut, Section 2, en prenant pour volume  $Nv$  du colloïde  $Nv = 4\pi R^3/3$ .

Pour contrôler en définitive la validité de l'hypothèse structurale faite quant à la forme sphérique, il convient idéalement de disposer d'une mesure *absolue* de l'intensité diffusée  $s(q)$  sur un domaine suffisamment grand de vecteurs d'onde  $q$  pour confronter les différentes estimations du paramètre  $R$  issues :

- d'une extrapolation à vecteur d'onde nul, avec  $Nv \equiv 4\pi R^3/3$  (cf. aussi Éq. (7), Section 3) ;
- de la mesure du rayon de giration  $R_G$ . Dans ce cas, mesurer l'intensité à une constante multiplicative près est suffisant, quoique non recommandé. . .
- d'un ajustement de la forme observée du signal, et notamment des positions des annulations et des maxima locaux d'intensité, aux prédictions de l'Éq. (14). Là encore, une mesure à un facteur multiplicatif près est possible ;
- de l'utilisation de la loi de Porod, Éq. (2) ou (3), dans le régime asymptotique.

Seule la convergence des estimations de  $R$  vers une valeur unique permettra la réalisation effective du programme *De l'intensité à la structure* !

#### 4.2. Coquilles sphériques

Dans le cas d'une coquille sphérique, d'épaisseur  $\delta$  et de rayon extérieur  $R$ , l'Éq. (13) est facilement évaluée tant que  $q\delta$  reste petit devant 1 et le facteur de forme est donné par :

$$P_c(q) = \frac{\sin^2 qR}{q^2 R^2}. \quad (15)$$

Le régime de Guinier est caractérisé par un rayon de giration  $R_G = R$ . Un régime «intermédiaire» apparaît (puisque par hypothèse  $q\delta \ll 1$ ), dans lequel le signal décroît globalement comme  $q^{-2}$  avec des annulations de l'intensité diffusée aux positions régulièrement espacées  $q_k = k\pi/R$ ,  $k$  entier strictement positif. Pour les raisons évoquées dans le cas des sphères (pleines), les oscillations peuvent être difficiles à observer dans la pratique. Dans le régime intermédiaire le facteur de forme se réduit alors à  $P_c(q) \approx 1/(2q^2 R^2)$ . Lorsque  $q\delta$  devient de l'ordre de ou supérieur à 1, le régime asymptotique est atteint. Le facteur de forme de la coquille sphérique de faible épaisseur devant son rayon s'approche alors de :

$$P_c(q) \approx \frac{2 \sin^2 q\delta/2}{q^4 \delta^2 R^2}. \quad (16)$$

En remplaçant les oscillations à la période (dans l'espace réciproque)  $2\pi/\delta$  par la valeur moyenne  $1/2$  de la fonction trigonométrique, cette expression permet l'identification à l'Éq. (5) de la Section 2, ce qui n'est guère surprenant puisque la structure *locale* d'une vésicule ou d'une phase lamellaire non orientée est la même, à savoir celle d'une bicouche.

Par comparaison avec la structure sphérique, la validation de l'hypothèse d'une coquille sphérique est *a priori* plus aisée puisque le modèle fait maintenant intervenir deux paramètres,  $R$  et  $\delta$ . Le bon expérimentateur aura donc à cœur de présenter ses résultats en unités absolues, depuis le régime de Guinier jusqu'au régime asymptotique. . .

#### 4.3. Bâtonnets et disques

Ces deux structures sont en fait identiques, puisqu'il s'agit dans les deux cas de *cylindres*. Pour un bâtonnet, la hauteur  $L$  du cylindre est cependant supposée *grande* devant son diamètre  $2R$  alors que l'inégalité est inverse pour le disque, d'épaisseur  $\delta$  petite devant son diamètre  $2R$ . Les cylindres

(longs ou plats) sont de plus supposés avoir une orientation quelconque par rapport à la direction définie par le vecteur d'onde  $\vec{q}$ .

Il est d'abord commode de repérer les points de l'espace dans un système de coordonnées cylindriques dont l'axe est défini par l'orientation instantanée de l'un des colloïdes. Un vecteur  $\vec{x}$  a pour représentation  $\vec{x} = z\vec{u}_z + r(\cos\theta\vec{u}_x + \sin\theta\vec{u}_y)$  et le vecteur d'onde a pour composantes  $\vec{q} = q_z\vec{u}_z + q_\perp(\cos\Theta\vec{u}_x + \sin\Theta\vec{u}_y)$ . L'Éq. (13) définissant le facteur de forme s'écrit alors (les notations sont adaptées pour des bâtonnets. Pour des plaquettes, il suffit de remplacer  $L$  par  $\delta$ )

$$P_b(q) = \frac{1}{\pi^2 R^4 L^2} \left\langle \left| \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{iq_z z} \int_0^R dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{iq_\perp r \cos(\theta-\Theta)} \right|^2 \right\rangle,$$

où la valeur moyenne fait intervenir les fluctuations d'orientation des cylindres. Un système de coordonnées sphériques, dont l'axe polaire est défini par la direction de  $\vec{q}$  devient maintenant mieux adapté et, en supposant que toutes les orientations sont équiprobables comme il est légitime en solution diluée, l'expression du facteur de forme se transforme en :

$$P_b(q) = \int_0^1 dx \left[ \frac{2 \sin(qLx/2)}{qLx} \right]^2 \left[ \frac{2J_1(qR\sqrt{1-x^2})}{qR\sqrt{1-x^2}} \right]^2, \quad (17)$$

où  $J_1$  est la fonction de Bessel d'ordre 1.

Comme précédemment, l'Éq. (17) permet de définir trois régimes caractéristiques. Dans le régime de Guinier,  $q$  est petit devant  $1/L$  (bâtonnets) ou  $1/R$  (disques). Le rayon de giration  $R_G$  est défini à partir du développement limité du facteur de forme, soit  $R_G^2 = L^2/12$  dans le cas des bâtonnets et  $R_G^2 = R^2/2$  pour les disques. À partir du domaine intermédiaire où l'inégalité  $qL \gg 1$  (bâtonnets) ou  $qR \gg 1$  (disques) se met à être vérifiée, la fonction sinus (resp. de Bessel) varie beaucoup plus rapidement en  $x$  autour de  $x = 0$  (resp. autour de  $x = 1$ ) que la fonction de Bessel (resp. sinus), et prend des valeurs négligeables en dehors du voisinage immédiat de  $x = 0$  (resp.  $x = 1$ ). Il paraît donc raisonnable de faire l'approximation :

$$P_b(q) \approx \left[ \frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2 \int_0^1 dx \left[ \frac{2 \sin(qLx/2)}{qLx} \right]^2 \approx \left[ \frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2 \frac{\pi}{qL}, \quad (18)$$

dans le cas des bâtonnets et :

$$\begin{aligned} P_d(q) &\approx \left[ \frac{2 \sin(q\delta/2)}{q\delta} \right]^2 \int_0^1 dx \left[ \frac{2J_1(qR\sqrt{1-x^2})}{qR\sqrt{1-x^2}} \right]^2 \\ &\approx \left[ \frac{2 \sin(q\delta/2)}{q\delta} \right]^2 \frac{\mathcal{I}}{q^2 R^2}, \end{aligned} \quad (19)$$

dans le cas des disques (avec pour ordre de grandeur grossier  $\mathcal{I} \approx 4$ ).

Dans le domaine intermédiaire au sens strict, à savoir  $1/L \ll q \leq 1/R$  pour des bâtonnets (resp.  $1/R \ll q \leq 1/\delta$  pour des disques), l'intensité diffusée décroît de façon monotone comme  $q^{-1}$  (resp.  $q^{-2}$ ) et elle est souvent représentée, par exponentiation du développement limité de la fonction appropriée, comme

$$s_b(q) \approx \Delta \rho^2 \phi \frac{\pi^2 R^2}{q} e^{-q^2 R^2/4},$$

dans le cas des bâtonnets, en admettant que leur volume soit proche de  $\pi R^2 L$ , ou comme

$$s_d(q) \approx \Delta \rho^2 \phi \frac{\mathcal{I} \pi \delta}{q^2} e^{-q^2 \delta^2/12},$$

dans le cas des disques, de volume supposé voisin de  $\pi R^2 \delta$ .

Finalement, dans le domaine asymptotique où  $qR \gg 1$  (resp.  $q\delta \gg 1$ ), les Éq. (18) ou (19) impliquent que l'intensité diffusée varie globalement comme  $q^{-4}$  dans les deux cas (la forme asymptotique de la fonction de Bessel  $J_1(x)$  est en effet  $\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos(x - \frac{3\pi}{4})$  pour  $x \rightarrow \infty$ ), avec des annulations du signal contrôlées par les zéros de  $\cos(qR - \frac{3\pi}{4})$  dans le cas des bâtonnets ou par ceux de  $\sin(q\delta/2)$  avec des disques. La loi de Porod est une fois de plus retrouvée sous la forme présentée en Section 2 par le remplacement des fonctions trigonométriques par leur valeur moyenne  $1/2$ .

## 5. STRUCTURES DENSES OU ORDONNÉES

Dans la situation la plus générale, l'étude par diffusion du rayonnement d'un milieu dispersé colloïdal n'est pas faite dans les régimes précédemment évoqués de vecteurs d'onde et de concentrations et donc, en dehors du domaine de validité des approximations faites jusqu'ici. C'est toujours le cas, quant à la concentration, lorsque la structure du milieu dispersé est cristalline, ou cristalline de type smectique ou colonnaire : l'existence de l'ordre translationnel impose que les *positions* de colloïdes distincts soient corrélées ; de même, pour les structures nématiques, des corrélations *d'orientation* existent du fait de l'existence d'une direction privilégiée, celle du directeur nématique. C'est encore le cas avec les milieux liquides, isotropes à grande échelle, aux concentrations supérieures à la concentration de recouvrement qui peut être ici définie comme la concentration au dessus de laquelle les fluctuations de position et d'orientation ne sont pas indépendantes, et même pour les dispersions de colloïdes sphériques si les interactions entre particules colloïdales ne sont pas réellement négligeables.

Une approche possible - toujours dans le cas d'une dispersion considérée comme binaire et incompressible - consiste à partir de l'Éq. (11), expression déjà utilisée Section 4 pour la densité de longueur de diffusion, ce qui conduit pour la section efficace par unité de volume à :

$$s(\vec{q}) = \frac{\Delta\rho^2}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^n e^{-i\vec{q}\cdot\vec{X}_i(t)} \int_{\text{coll. } i} d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \phi_i(\vec{x}, t) \right|^2 \right\rangle. \quad (20)$$

Une approximation envisageable pour utiliser l'Éq. (20) revient à considérer des colloïdes de formes et d'orientation *strictement* non fluctuantes, ce qui permet de ne faire porter la valeur moyenne que sur les seules variables de position  $\vec{X}_i(t)$  des centres de masse des objets dispersés. Ce schéma peut être acceptable pour décrire une phase nématique, smectique ou colonnaire - l'orientation non fluctuante des colloïdes se définit alors par référence à la direction connue à l'échelle macroscopique du directeur - mais doit évidemment être rejeté dans le cas d'une suspension isotrope d'objets anisotropes, phase de micelles vermiculaires ou phase «éponge» par exemple. Dans ce cadre, l'Éq. (20) devient (pour simplifier, en supposant les colloïdes tous identiques)

$$s(\vec{q}) = \Delta\rho^2 \phi N v P(\vec{q}) S(\vec{q}),$$

où le facteur de forme est défini par une expression analogue à l'Éq. (13) de la Section 4, mais dépend maintenant en général explicitement de l'*orientation* du vecteur d'onde, et où le facteur de structure est défini par :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{l,m} e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{X}_l - \vec{X}_m)} \right\rangle. \quad (21)$$

Au demeurant, puisque le facteur de structure présente la propriété remarquable que

$$\lim_{q \rightarrow \infty} S(\vec{q}) = 1,$$

les considérations développées dans la Section 4 pour les bâtonnets et les cylindres, valides *stricto sensu* seulement en solution diluée, sont donc en fait applicables à suffisamment grand vecteur d'onde

avec des échantillons non orientés de phases cristal-liquides concentrées, pour autant que l'ordre orientationnel local soit très marqué.

La poursuite de la discussion conduit à distinguer maintenant deux catégories de systèmes, suivant qu'ils présentent ou non un ordre de position.

### 5.1. Structures ordonnées

L'ordre de position est unidimensionnel dans les structures smectiques, bidimensionnel pour les structures colonnaires et tridimensionnel pour les structures cristallines. La description complète des allures très variées sous lesquelles se manifeste le facteur de structure dans ces différents cas est, pour une grande part, du ressort de la cristallographie (cf., parmi d'autres, l'une ou l'autre des références [13]) et ne sera pas tentée ici.

Une propriété générale de l'Éq. (21) est, en l'absence de tout désordre dans la répartition des colloïdes dans l'espace, la présence de *raies de Bragg*, c'est-à-dire de valeurs de  $\vec{q}$  pour lesquelles le facteur de structure prend une valeur très grande (à la limite, divergente pour  $n \rightarrow \infty$ ), sa valeur étant au contraire très petite (et, à la limite, nulle) en dehors de ces positions localisées caractéristiques. Lorsque du désordre est modérément introduit dans la structure (fluctuations thermiques ou défauts), les raies de Bragg subsistent mais sont moins intenses et le facteur de structure acquiert des valeurs finies entre les positions de Bragg, pour finalement s'approcher asymptotiquement de la valeur 1 pour  $q \rightarrow \infty$ . Ce comportement est maintenant illustré dans le seul cas, le plus simple qui soit, de la structure unidimensionnelle d'une phase lamellaire.

La structure considérée est celle, déjà décrite au paragraphe 2.2, de  $n$  bicouches planes de section  $A$  empilées sur une hauteur  $L$  le long d'une direction  $z$ . Les positions des bicouches sont données par

$$\vec{X}_l(t) = [ld - u_l(t)]\hat{z},$$

où  $d$  est la période de l'empilement et  $u_l(t)$  décrit l'écart de la  $l^e$  bicouche par rapport à la position requise pour un empilement strictement périodique. Le modèle n'est bien sûr pas très réaliste en ce qu'il suppose les bicouches *planes*, les fluctuations de courbure ne pouvant être considérées en raison de l'approximation initiale d'objets de forme fixe.

Le facteur de structure devient dans ce cadre :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{l,m} e^{-iq_z d(l-m)} \langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle. \quad (22)$$

Pour un empilement strictement périodique, les  $u_l(t)$  sont tous nuls et le facteur de structure se réduit à

$$S(\vec{q}) = \frac{\sin^2 nq_z d/2}{n \sin^2 q_z d/2},$$

c'est-à-dire présente aux positions de Bragg  $\vec{q} = (q_B^{(l)}, \vec{q}_\perp)$ , régulièrement espacées dans la direction  $z$  avec  $q_B^{(l)} = 2l\pi/d$ , des raies intenses et étroites, de hauteur  $n$  et de largeur de l'ordre de  $2\pi/(nd)$  mais une valeur faible de l'ordre de  $1/n$  en dehors de ces positions.

La prise en compte d'écarts à l'empilement périodique dus à la distortion élastique de la phase lamellaire du fait des fluctuations thermiques fait intervenir les fonctions de corrélation du type  $\langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle$ . Comme au paragraphe 3.2 de la Section 3, l'expression de ces fonctions de corrélation dépend des constantes élastiques de la phase lamellaire, avec (pour  $|l - m| \gg 1$ ) [14]

$$\langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle = [\pi e^\gamma |l - m|]^{-\eta q_z^2 / q_B^2},$$

où  $\gamma$  est la constante d'Euler,  $q_B \equiv 2\pi/d$ , la première position de Bragg et l'exposant  $\eta$ , qui contrôle en définitive la décroissance des corrélations entre distortions élastiques de bicouches distinctes, est

donné par

$$\eta = \frac{q_B^2 k_B T}{8\pi\sqrt{KB}}$$

La décroissance en loi de puissance des corrélations de distortions élastiques est inhabituellement rapide pour une structure ordonnée et se trouve être la conséquence directe de la nature unidimensionnelle de l'ordre dans un cristal-liquide smectique. Les conséquences sur le facteur de structure, Éq. (22), sont considérables puisque les raies de Bragg sont «étalées», avec un signal variant asymptotiquement au voisinage de la position de Bragg  $q_B^{(l)}$  comme

$$S(\vec{q}) \sim |q_z - q_B^{(l)}|^{-2+l^2\eta},$$

et que le facteur de structure rejoint beaucoup plus rapidement sa valeur limite de 1 aux grands vecteurs d'onde que dans le cas d'une structure dont l'ordre se déploie en dimension 2 ou 3. Ces propriétés sont d'ailleurs mises à profit pour estimer les constantes élastiques de phases lamellaires [15-18], mais cela sort du cadre *De l'intensité à la structure...*

## 5.2. Structures denses désordonnées

En l'absence d'ordre de position, le facteur de structure ne s'éloigne jamais beaucoup de sa valeur asymptotique de 1, sauf peut-être dans la limite  $q \rightarrow 0$ , et ses variations avec le vecteur d'onde sont beaucoup moins abruptes que dans le cas de structures ordonnées. Puisque la structure est désordonnée, tous les colloïdes sont en principe équivalents en moyenne et l'Éq. (21) est usuellement reformulée comme

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} [n + n(n-1) \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{X}_2 - \vec{X}_1)} \rangle],$$

puisqu'il y a  $n(n-1)$  couples de colloïdes distincts pour  $n$  colloïdes présents dans le volume irradié, puis en termes de la fonction de corrélation de paires  $g(\vec{X})$  sous la forme [19]

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{\phi}{Nv} \int d^3\vec{X} e^{i\vec{q} \cdot \vec{X}} [g(\vec{X}) - 1].$$

Les méthodes habituelles de la théorie des liquides simples appliquées aux systèmes colloïdaux fournissent une description en général satisfaisante (au moins pour des colloïdes de forme sphérique...) du facteur de structure en termes *d'interactions*, attractives aussi bien que répulsives, entre éléments dispersés [20,21]. Les développements y afférant excèdent là encore le cadre restreint de ce cours...

## RÉFÉRENCES

- [1] A.-M. Bellocq, in *Physico-chimie des milieux dispersés*, ce volume.
- [2] V. Schmitt, in *DNPA : étude sous cisaillement*, ce volume.
- [3] M.-H. Mathon et C.-H. de Novion, in *De l'intensité à la structure des matériaux*, ce volume.
- [4] G. Porod, in *Small Angle X-ray Scattering*, p. 17, éd. O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, Londres, 1983.
- [5] J.-P. Cotton, in *DNPA : concepts fondamentaux*, ce volume.
- [6] M. Rawiso, in *De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères*, ce volume.

- [7] E. Ruckenstein et R. Nagarajan, in *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, volume 1, p. 133, éd. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, 1977.
- [8] D. Roux, M.E. Cates, U. Olsson, R.C. Ball, F. Nallet et A.-M. Bellocq, *Europhys. Lett.*, **11** (1990) 229.
- [9] F. Nallet, D. Roux et S.T. Milner, *J. Phys. France* **51** (1990) 2333.
- [10] L. Porcar, C. Ligoure et J. Marignan, *J. Phys. II France* **7** (1997) 493.
- [11] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33a** (1978) 305.
- [12] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau et R. May, *Europhys. Lett.* **7** (1988) 713.
- [13] G. Friedel, in *Leçons de cristallographie professées à l'université de Strasbourg*, Berger-Levrault, Paris, 1926 ;  
A. Guinier, in *Théorie et pratique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956 ;  
B.K. Vainshtein, in *Modern Crystallography I*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [14] A. Caillé, *C. R. Hebd. Acad. Sci. Paris* **B274** (1972) 891.
- [15] J. Als-Nielsen, J.D. Litster, D. Birgenau, M. Kaplan, C.R. Safinya, A. Lindgaard-Andersen et S. Mathiesen, *Phys. Rev.* **B22** (1980) 312.
- [16] D. Roux et C.R. Safinya, *J. Phys. France* **49** (1988) 307.
- [17] F. Nallet, R. Laversanne et D. Roux, *J. Phys. II France* **3** (1993) 487.
- [18] R. Oda et J.D. Litster, *J. Phys. II France* **7** (1997) 815.
- [19] J.-P. Hansen et I.R. Mac Donald, in *Theory of simple liquids*, Academic Press, Londres, 1976.
- [20] J.B. Hayter et J. Penfold, *Mol. Phys.* **42** (1981) 109.
- [21] D.J. Cebula, R.H. Ottewil, J. Ralston et P.N. Pusey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 2585.