

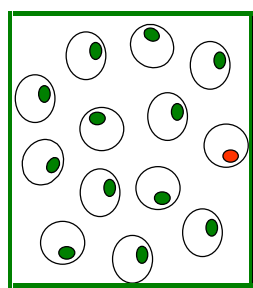
Formation et croissance de vésicules suivies en temps réel par diffusion de neutrons aux petits angles couplée à un appareil “stopped-flow”

Isabelle Grillo

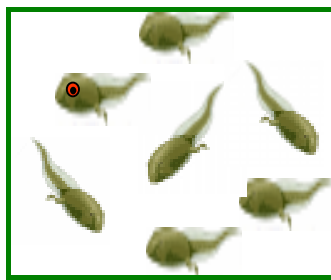
Division Science, Large Scale Structures

Institut Laue Langevin, Grenoble

grillo@ill.fr



t_0



t_1 , phase intermédiaire



t_∞ , état d'équilibre

Théorie

E.I. Kats ^{1,2}, A.R. Muratov ^{1,3}

² L.D. Landau Institute for Theoretical Physics, Moscow, Russia

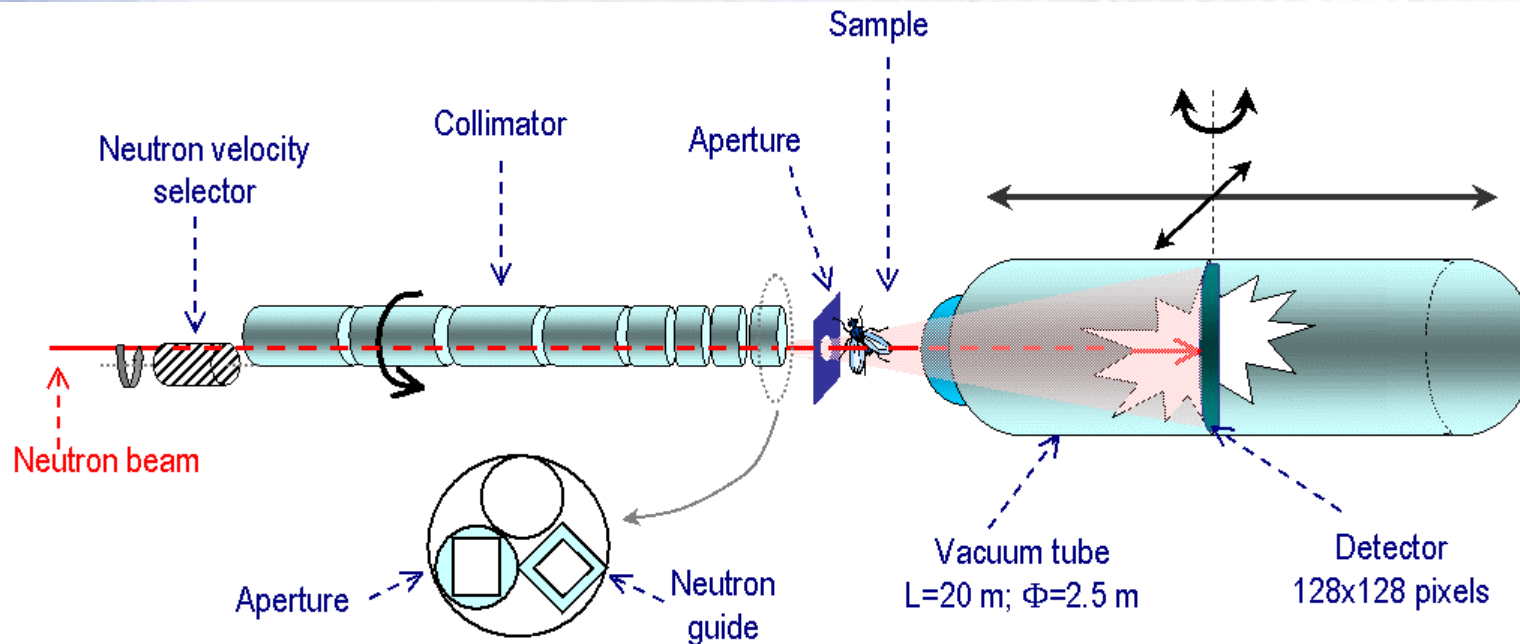
³ Institute for Oil and Gas Research Moscow, Russia

Vue de D22

Responsables: R. May, C. Dewhurst, B. Demé

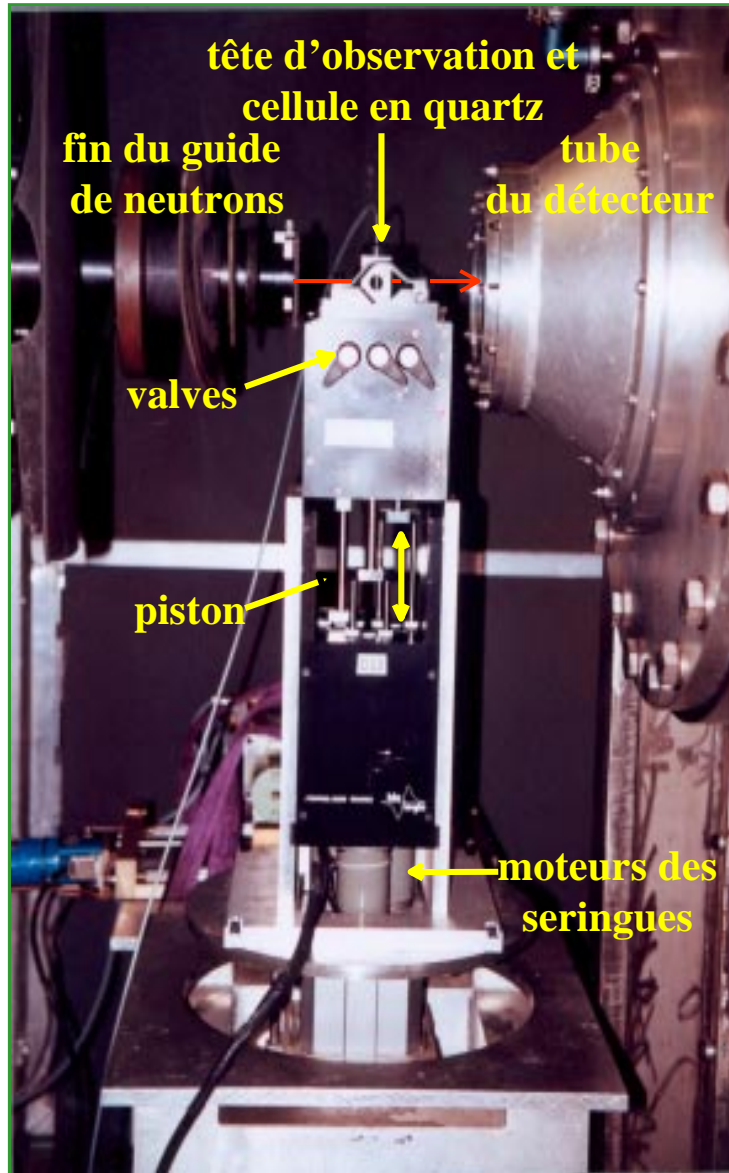


Principales caractéristiques de D22



☆ longueur d'onde	$4,6 < \lambda \text{ (Å)} < 26$
☆ collimation	1,4 to 17,6 m, 8 sections
☆ flux max position échantillon	10^8 neutrons/s/cm ²
☆ distance échantillon-détecteur	1,4 to 18 m
☆ détecteur	128x128, 0,75x0,75 cm ²
☆ temps mort détecteur	0,9 μ s
☆ gamme en q	$8 \times 10^{-4} < q \text{ (Å}^{-1}\text{)} < 0,7$
☆ q_{\max} / q_{\min}	20

Présentation du “stopped-flow”



Intérêt

- contrôler avec une grande précision les volumes et les temps de mélange
- synchroniser le remplissage de la cellule avec le début des acquisitions
- reproductibilité

SF3M, Bio-Logic

Pont-de Claix, 38640

http://www.ill.fr/YellowBook/D22/D22_info/

- 3 réservoirs de 20 ml contrôlés par des moteurs pas à pas indépendants

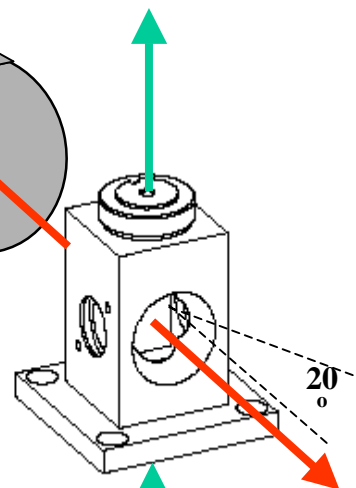
Tête et cellule d'observation



faisceau de neutrons

évacuation

diaphragme
 $6 \times 9 \text{ mm}^2$

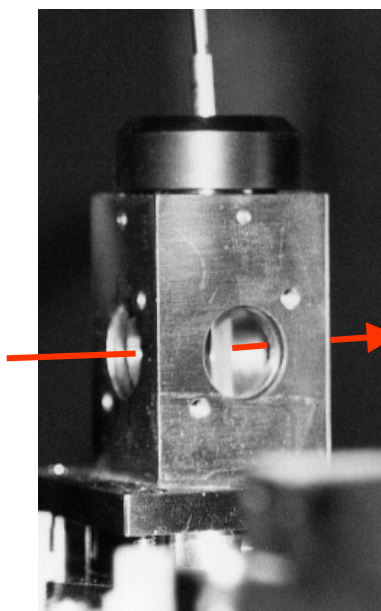


20°

remplissage



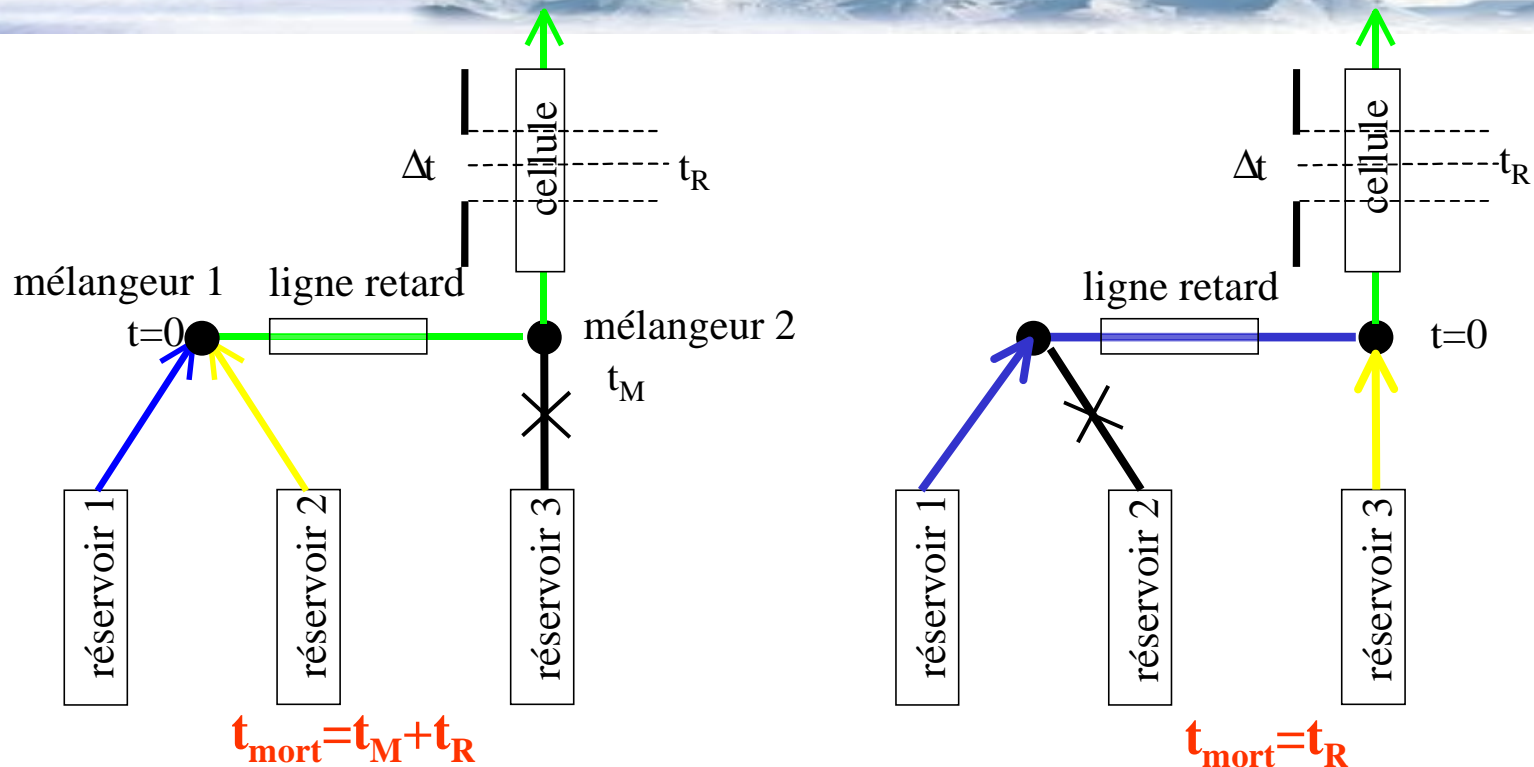
Cellule en quartz "Hellma"
ouverte aux deux extrémités
 $10 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$



Pour une bonne reproductibilité des mesures

- volume par échantillon $800 \mu\text{l}$
- débit 0-5 ml/s

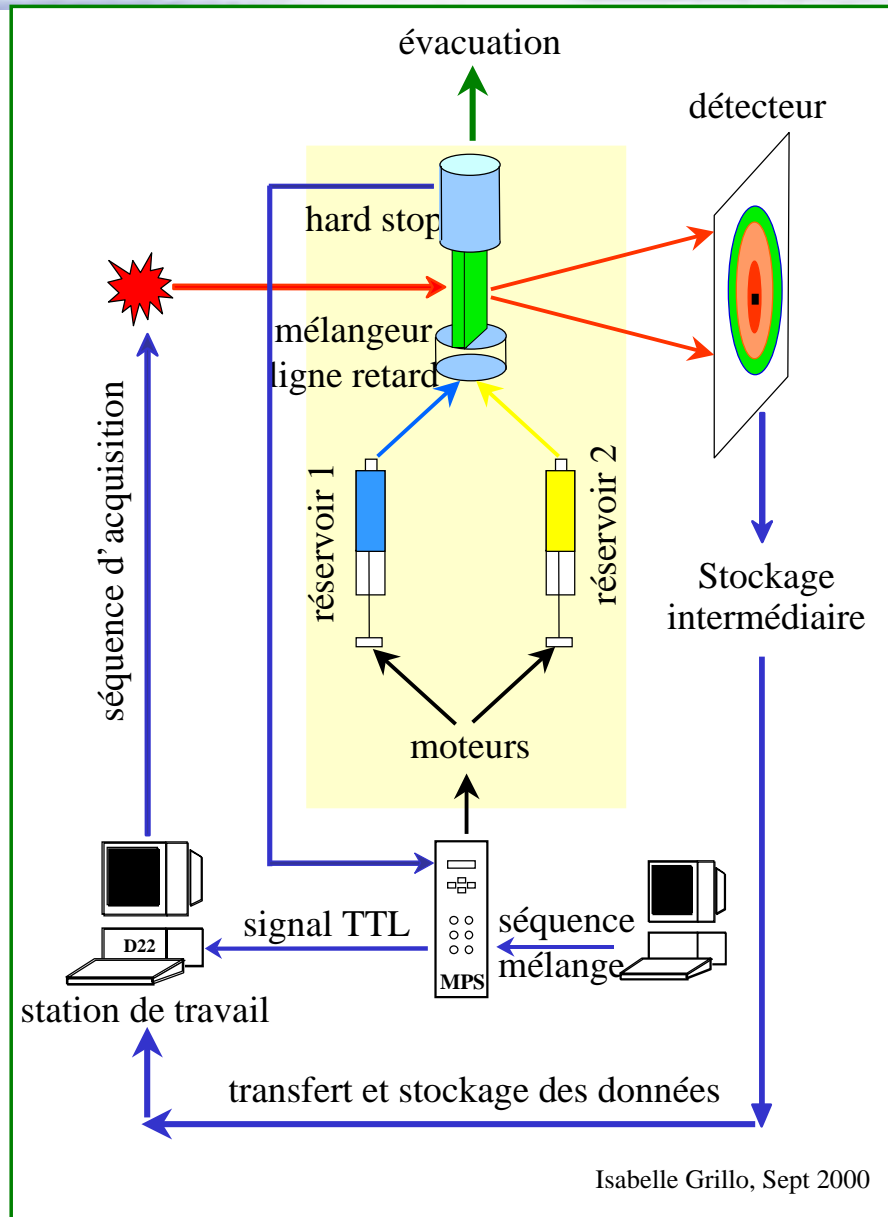
Calcul du temps mort



- t_M est le temps de mûrissement entre les deux mélangeurs
- t_R est le temps de remplissage entre le dernier mélangeur et le milieu de la cellule
- t_M et t_R dépendent du débit

$$t_{mort} = 50-150 \text{ ms}$$

Principe d'une mesure



Temps d'acquisition

- temps 1 tick = 90.9 ns
- temps min 100 ms
- temps max 390 s

Séquence d'acquisition

- temps constant
- série géométrique
- série arithmétique
- choix personnel

Electronique

- stockage intermédiaire jusqu'à 450 images
- pas de temps mort entre deux acquisitions

Répétition

- amélioration de la statistique

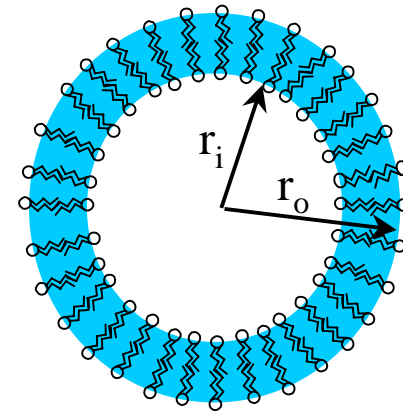
Vésicules

Importance

- modèle pour les membranes biologiques
- microréacteurs
- vecteur pour le transport de molécules

Enjeux en formulation

- vésicules stables, monodisperses, contrôle de la taille



$$r_o = r_i + e$$

Obtention

- extrusion, dialyse, sonication d'une phase lamellaire



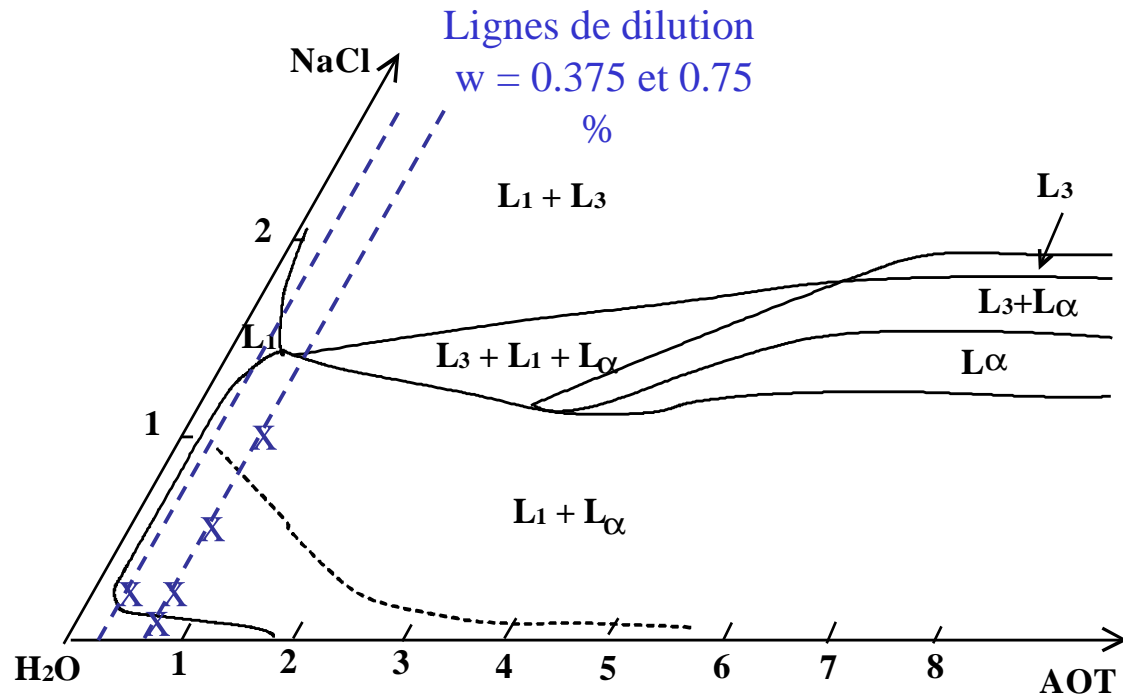
objets peu stables et polydisperses

- formation spontanée: mélanges cationique/cationique, nonionique/ionique, catanionique, ou addition de cosurfactants

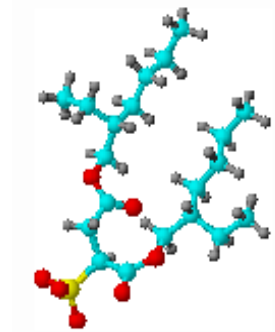


objets thermodynamiquement plus stables; modèles basés sur le calcul de l'énergie de courbure et du paramètre d'empilement

Diagramme de phases d'AOT/(H₂O+NaCl)



Balinov et al. J. Phys. Chem. (1991), 95



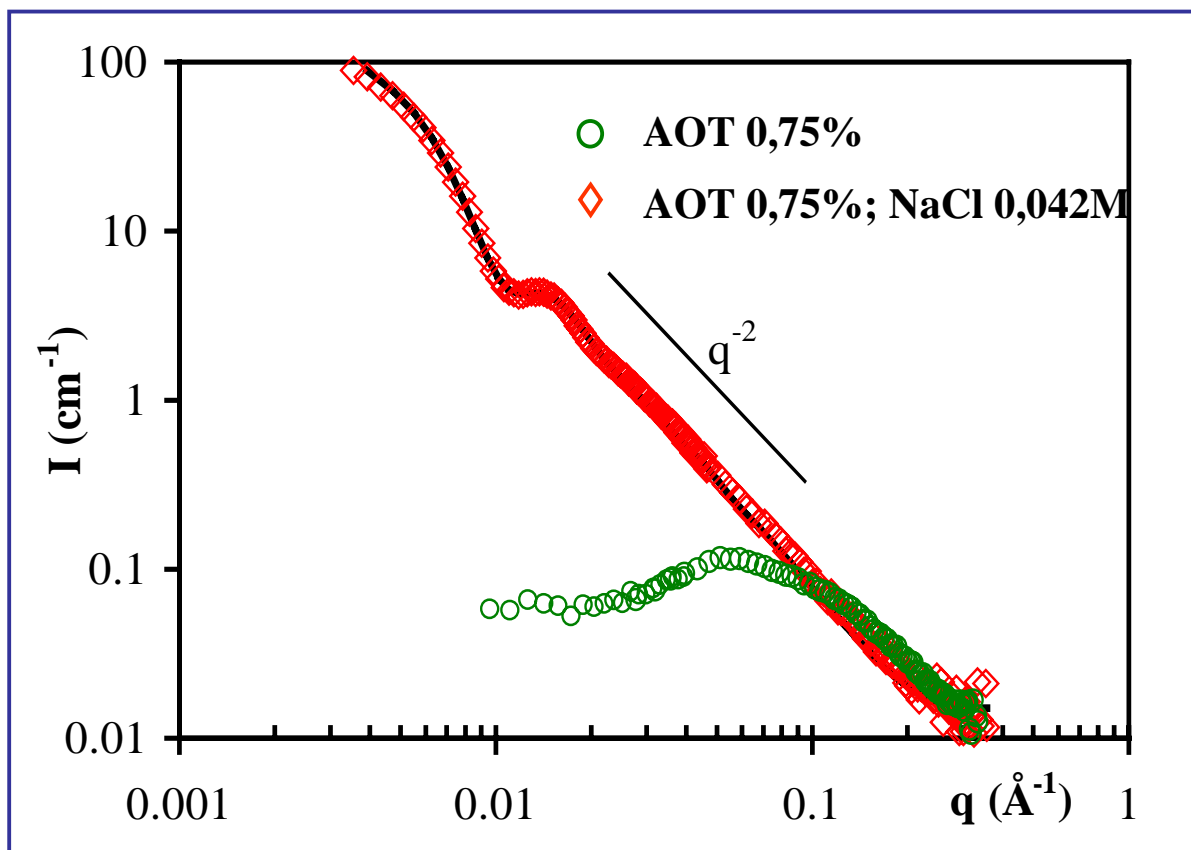
L₁: phase micellaire isotrope; L_α: phase lamellaire; L₃: phase éponge

Concentrations des échantillons étudiés

AOT : 0,375 et 0,75 % massique

Sel: 0,021; 0,042; 0,085 et 0.17 mol/l
(NaCl, KCl, NaBr, KBr)

Intensité diffusée 24 heures après préparation des échantillons



Rayon des micelles 16,5 \AA
Rayon r_0 des vésicules 364 \AA

Conditions expérimentales

Solutions mères

AOT : 0,5 et 1 % mass dans D₂O

Sels: NaCl, KCl, NaBr, KBr
0,08; 0,17; 0,34 et 0,68 mol/l dans H₂O

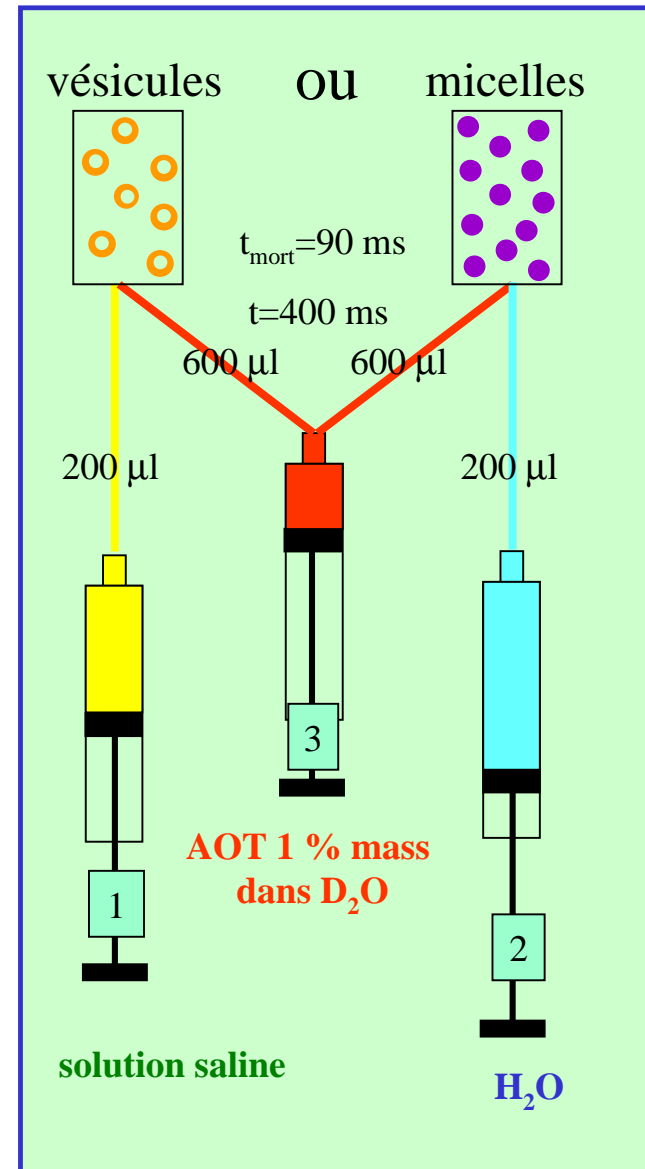
Résolution en temps

$t_n = 0,5 \cdot (1,1)^{n-1}$, $500 \text{ ms} < T_{AM} < 776 \text{ s}$
 $t_n = 2 \text{ mn}$, $776 \text{ s} < T_{AM} < 1 \text{ h}$
 $t_n = 3 \text{ mn}$, $1 \text{ h} < T_{AM} < 5 \text{ h}$

Gammes de vecteur d'onde

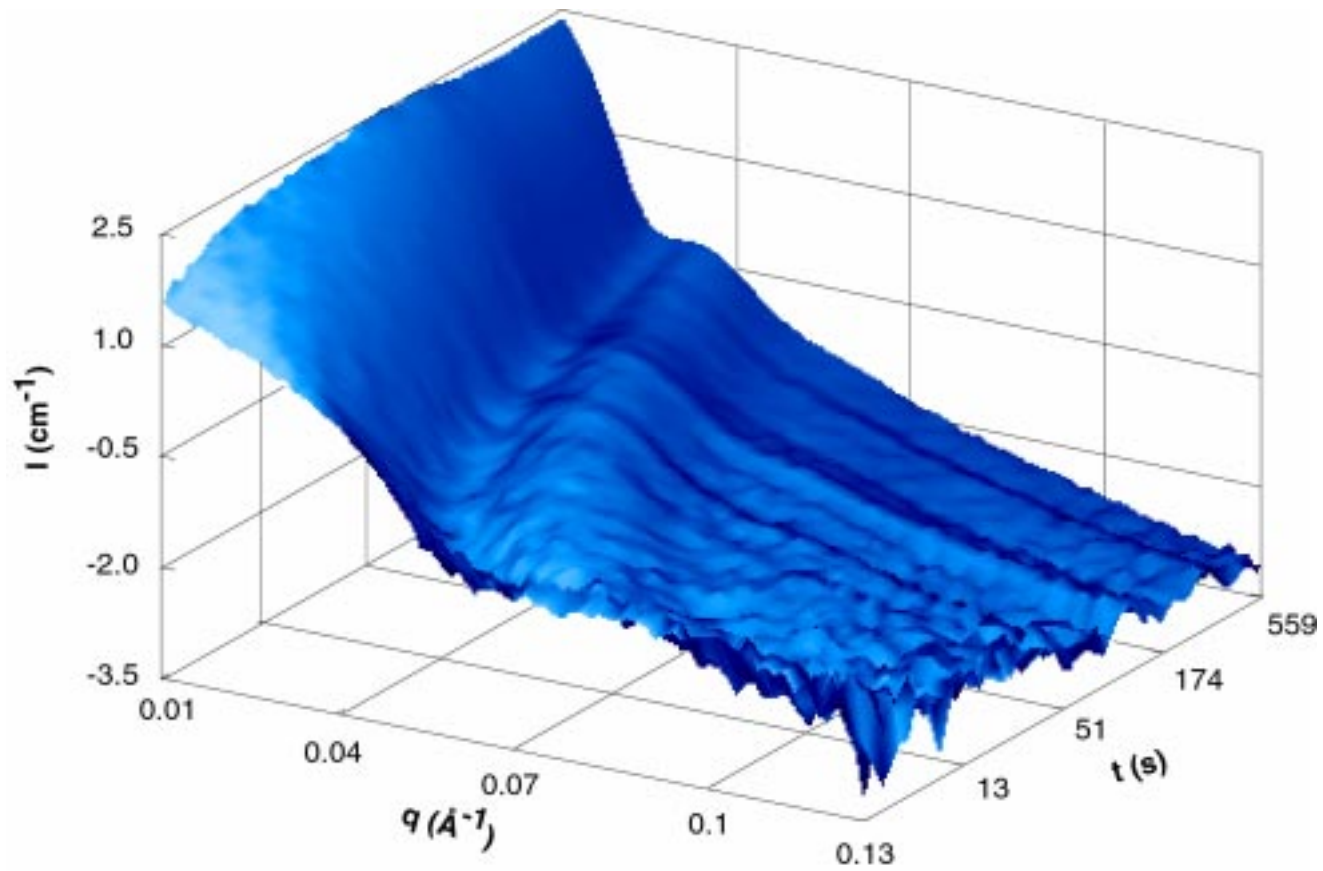
$T_{AM} < 776 \text{ s}$ $9,8 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 0,14 \text{ \AA}^{-1}$

$T_{AM} > 776 \text{ s}$ $6,1 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1} < q < 8,7 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$



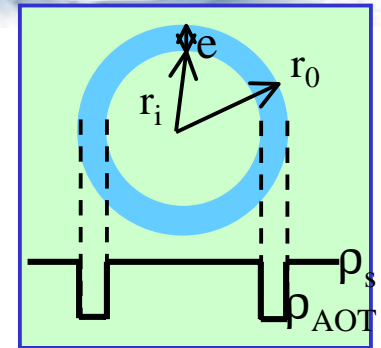
Evolution en temps réel de l'intensité diffusée

Echantillon AOT w = 0,75%; 0,085 mol/l NaCl



Intensité diffusée par une suspension diluée de vésicules sphériques polydisperses

$$I_{\text{exp}}(q_0, r_0) = \int_0^\infty R(q_0, q, \Delta q_0) \left[\int_0^\infty G(r_0, r, \sigma) K_c F^2(r, q) dr \right] dq$$



Fonction de résolution instrumentale
(Gaussienne)

$$R(q_0, q, \Delta q_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta q_0} \exp\left(-\frac{(q - q_0)^2}{2\Delta q_0^2}\right)$$

$$\Delta q_0^2(q) = \Delta q^2(\Delta\lambda/\lambda) + \Delta q^2(\Delta\theta_0)$$

Facteur de forme (couronne sphérique)

$$F(r_0) = \frac{3}{V_0 - V_i} \left[\begin{array}{l} V_0 \frac{\sin(qr_0) - qr_0 \cos(qr_0)}{(qr_0)^3} \\ -V_i \frac{\sin(qr_i) - qr_i \cos(qr_i)}{(qr_i)^3} \end{array} \right]$$

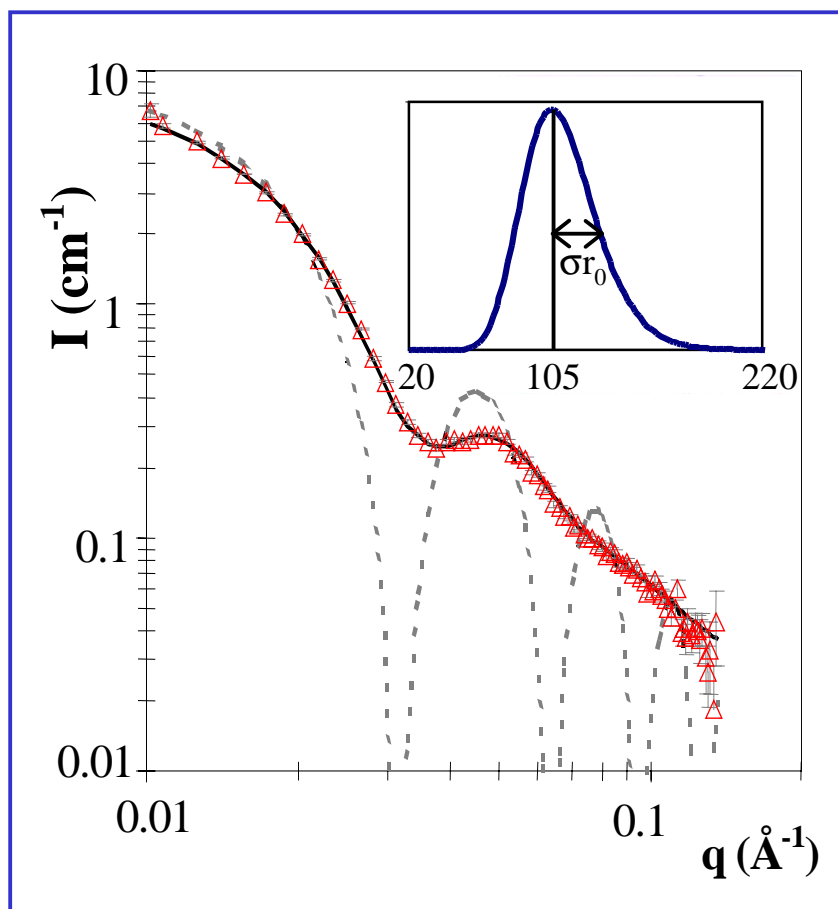
Constante de contraste $K_c = (\Delta\rho)^2 \Phi V$

Fonction de distribution en taille
(log-normale)

$$G(r_0, r, \sigma) = \frac{1}{\sigma r \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2\sigma^2} \left(\ln \frac{r_0}{r}\right)^2\right]$$

Exemple de paramétrage

- échantillon $w = 0.75\%$ AOT et 0.042 mol/l NaCl
- acquisition n°30 $t_n = 0,5 (1,1)^{n-1}$
- temps d'acquisition $t_{30} = 10 \times 7,93 \text{ s}$
- temps après mélange $T_{AM} = 78,4 \text{ s}$



paramètres d'entrée

$$\Delta q_0 = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

$$\Delta \lambda / \lambda = 10\%$$

$$e = 19,7 \text{ \AA}$$

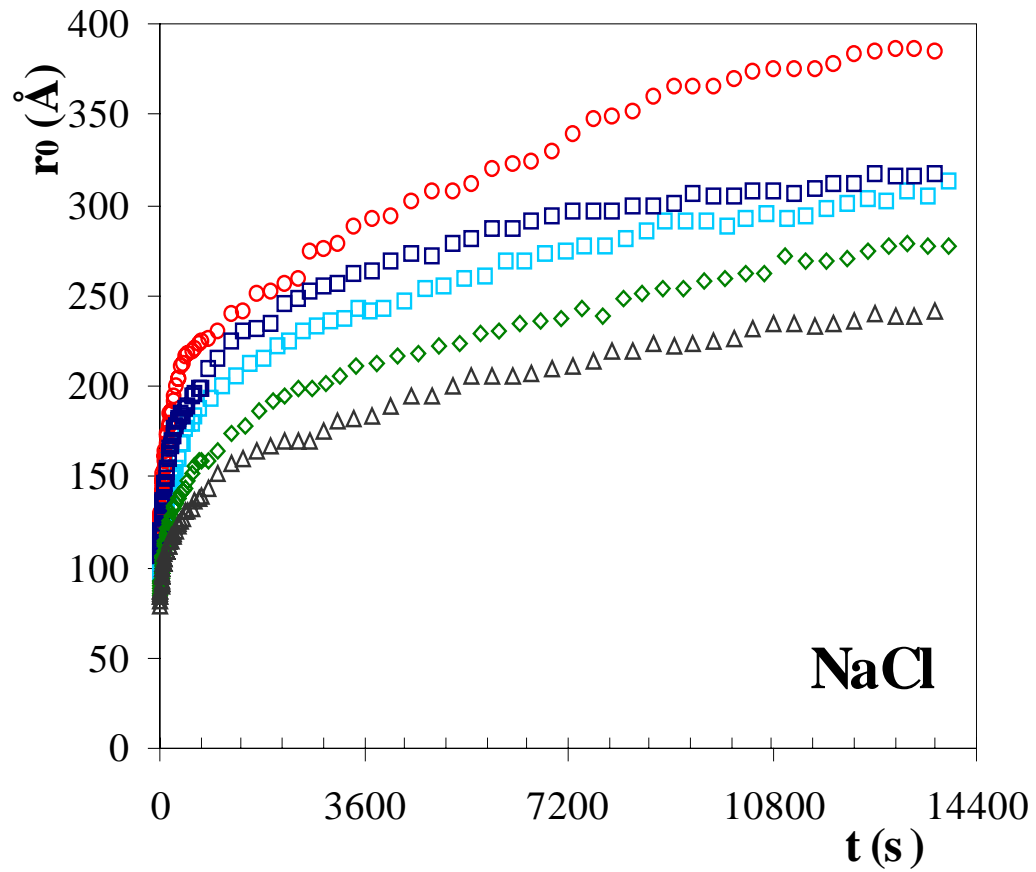
résultats du modèle

$$r_0 = 105,0 \pm 1 \text{ \AA}$$

$$\sigma = 0,2$$

$$\chi^2 = 1,2$$

Lois de croissance



Modèle cinétique (1)

E.I. Kats^{1,2}, A.R. Muratov^{1,3}

¹ Institut Laue Langevin, Grenoble

² L.D. Landau Institute for Theoretical Physics, Moscow, Russia

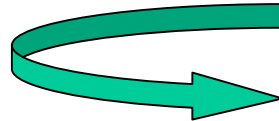
³ Institute for Oil and Gas Research Moscow, Russia

1ère étape - Formation des vésicules

Effet du sel

- écrantage des répulsions électrostatiques entre les têtes polaires des monomères: diminution de la surface par tête polaire et augmentation du paramètre d'empilement p de 0,33 (sphère) à 1 (plan)

- écrantage des répulsions électrostatiques entre les micelles en solution: possibilité d'agrégation



Apparition des premières vésicules ($t < 500$ ms)

Modèle cinétique (2)

2^{ème} étape: croissance des vésicules

Soit une vésicule de degré d'agrégation N placée dans une solution de micelles à la concentration c_∞ . La vitesse de croissance des vésicules est déterminée par la diffusion des micelles



Contribution harmonique à l'énergie de courbure [Helfrich, *W. Z. Naturforsch.* **1973**, 28c, 693]

$$E_0 = 8\pi\kappa + 4\pi\bar{\kappa} \quad \text{Indépendant de } N \text{ et de } R$$

Contribution non harmonique à l'énergie de courbure [Helfrich, *W. Z. J. Phys.* **1986**, 47, 321]

$$E_{anN} = 4\pi \frac{\kappa_{an}}{R^2} = \frac{32\pi^2 \kappa_{an}}{a_h N}$$

a_h : surface par tête polaire ($\approx 65 \text{ \AA}^2$)

Modèle cinétique (3)

Equation cinétique $\frac{dN}{dt} \propto \frac{dE_N}{dN}$

Calcul du nombre d'agrégation pour une vésicule de rayon moyen R

$$N = \frac{V_{bicouche}}{v_{molecule}} \propto \frac{R^2}{a_h}$$

et

Calcul de la variation de l'énergie de courbure avec N

$$E_{N+1} - E_N \propto \frac{1}{N+1} - \frac{1}{N} \propto \frac{1}{N^2}$$

$$\frac{dN}{dt} \propto R \frac{dR}{dt}$$

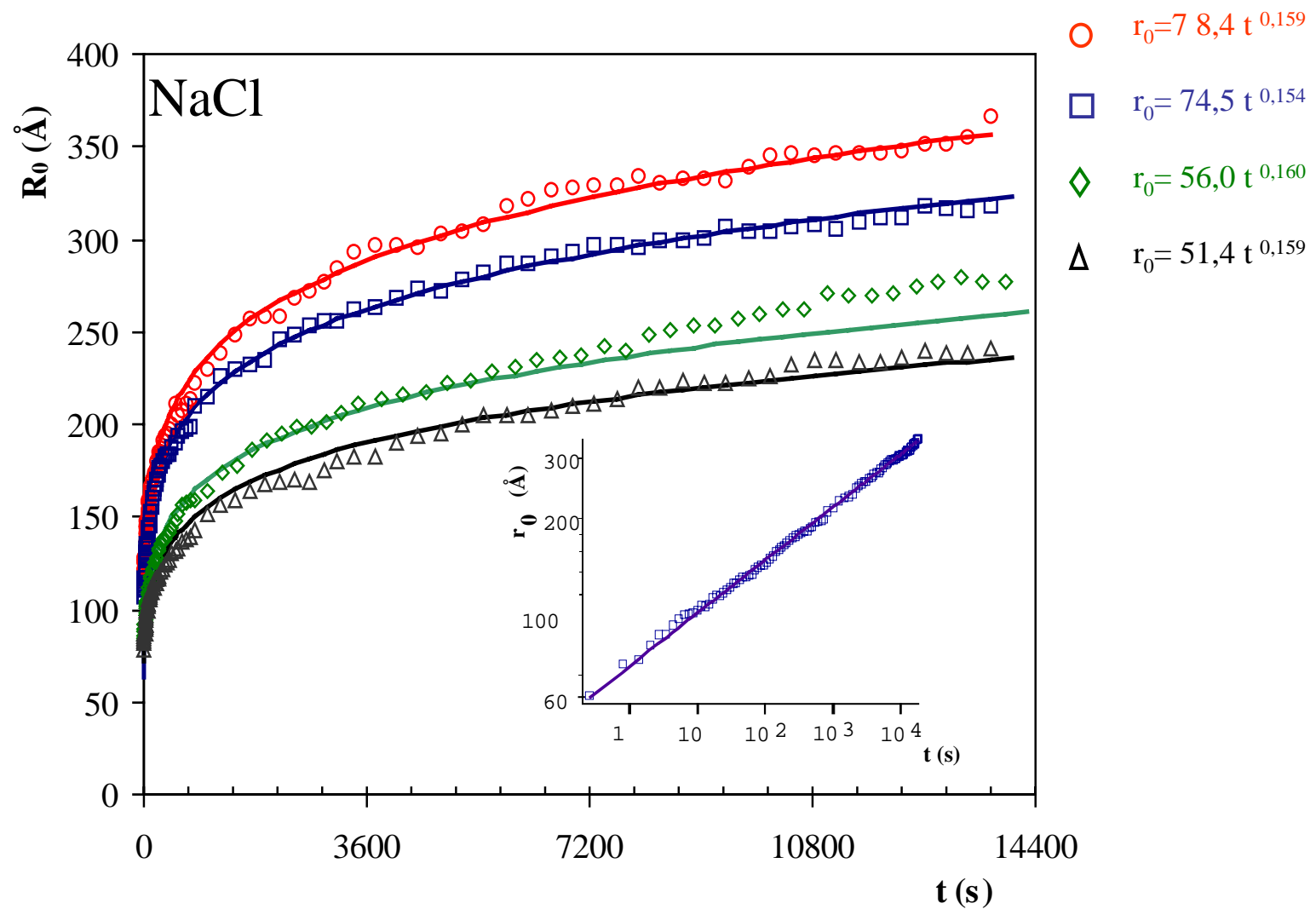
$$\frac{dN}{dt} \propto \frac{1}{R^4}$$

$$\frac{dR}{dt} = A \frac{1}{R^5}$$

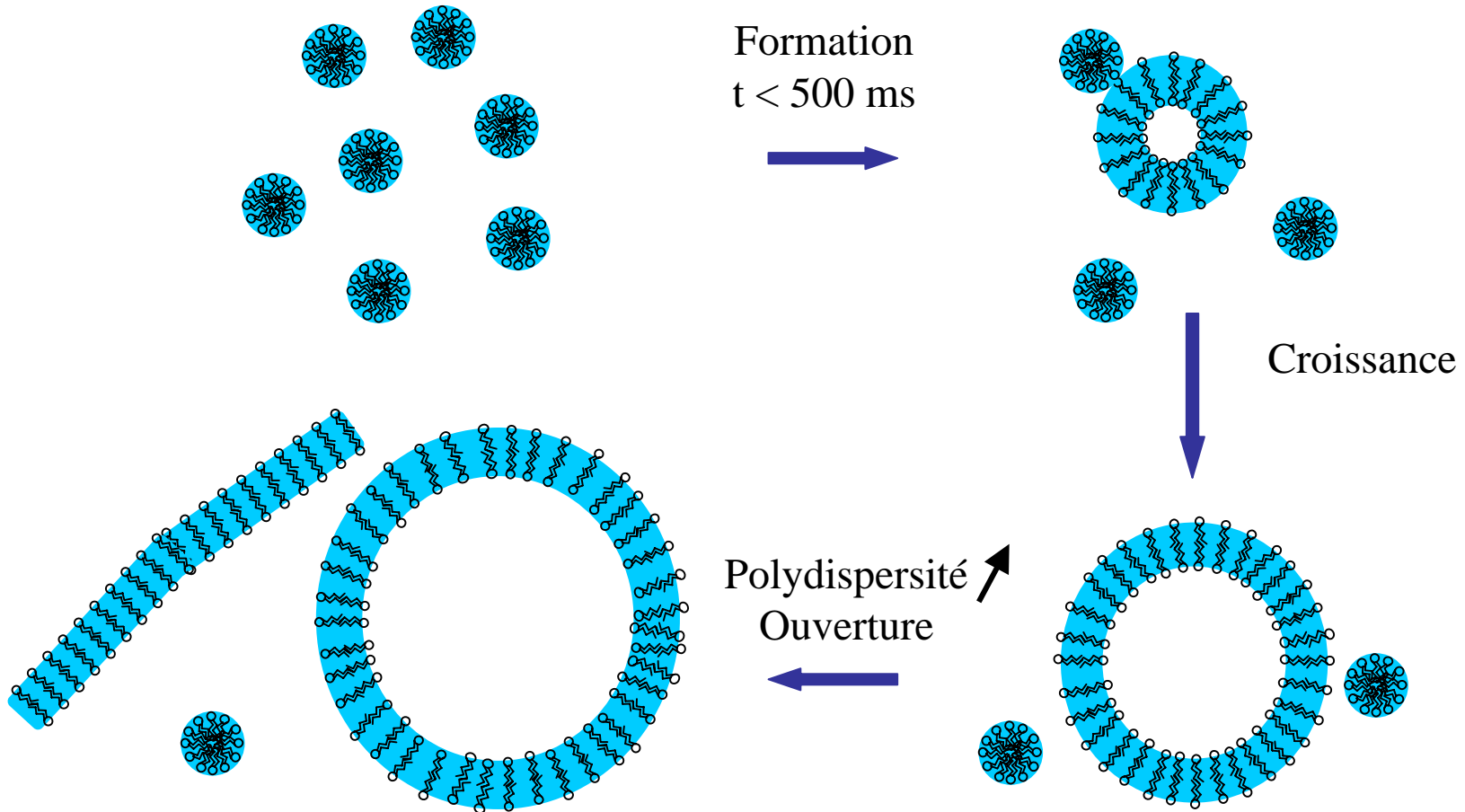
avec $A = f(\gamma, c_\infty, a_h, \kappa_{an}, T)$

$$R = At^{1/6}$$

Vérification de la loi de croissance



Résumé



- diminution de la vitesse de croissance avec l'augmentation de la force ionique
- vitesse de croissance légèrement plus faible lorsque la concentration en AOT diminue
- vitesse de croissance légèrement plus rapide avec le contre-ion Na^+



Remerciements

Scientifique

R. May

P. Timmins

Electronique

F. Descamps

J. Ratel

F. Rey

J.-A. Vidal Garcia

Informatique

M. Roure

Technique

M. Bonnaud

P. George

et les membres du sous-comité 9 pour le temps de faisceau donné sur D22