

Physique des surfaces et des interfaces/Surface and Interface Physics

Oblique anchoring of lyotropic layers on a sponge phase

Catherine QUILLIET, Maurice KLEMAN, Michaël BENILLOUCHE and Frédérique KALB

Abstract – Temperature phase transitions in the quasiternary lyotropic system CpCl/brine/hexanol are presented and the nucleation of smectic A (L_{α} , or lamellar) in sponge (L_3) phase is investigated; some of the growth steps of the nuclei are described, and their study with polarizing microscope shows an original smectic-sponge anchoring phenomenon, which is not of the planar type usually met with in thermotropic systems. We interpret this with the specific properties of the sponge phase.

Ancrage oblique d'un smectique lyotrope sur une phase éponge

Résumé – Nous présentons ici des transitions de phase induites par la température dans le système quasiternaire lyotrope CpCl/eau salée/hexanol, ainsi que des études de nucléation de phase smectique A (L_{α} , ou lamellaire) dans la phase éponge (L_3). Nous décrivons les étapes de la croissance des noyaux de phase lamellaire; en outre leur étude au microscope polarisant montre un phénomène original d'ancrage des couches smectiques à l'interface smectique-éponge qui ne correspond pas à la perpendicularité usuelle dans les systèmes thermotropes. Nous interprétons ceci en faisant intervenir les propriétés spécifiques de la phase éponge.

Version française abrégée – INTRODUCTION. – Des études de nucléation d'une phase smectique A thermotrope dans une phase isotrope ont permis, via l'analyse des formes particulières des noyaux et de leur organisation interne en domaines à coniques focales, de mettre en évidence un ancrage préférentiel des couches smectiques perpendiculairement à l'interface smectique-isotrope (Friedel, 1922 et Fournier, 1991). Nous présentons ici une étude d'ancrage comparable, dans des systèmes lyotropes.

Les smectiques A lyotropes (dont la structure résulte de l'association de tensioactifs et de solvants) sont susceptibles de présenter un comportement plus riche, car ils peuvent coexister avec différentes phases isotropes : pour les phases gonflées (i.e. riches en solvant), ces phases sont la phase micellaire et la phase dite éponge (cf. par exemple Roux *et al.*, 1992). Nous présentons ici les premiers résultats expérimentaux concernant l'organisation smectique à l'interface lamellaire/éponge.

Le système étudié est le mélange ternaire CpCl/eau salée (1 % en poids de NaCl)/hexanol. Les modifications structurales de ce système avec la température ont déjà été étudiées pour des mélanges plus gonflés (Nastishin *et al.*). Sur ce modèle, nous avons établi le diagramme de phase cotensioactif/température pour le taux de gonflement étudié (rapport en poids eau salée/CpCl de 5); ce diagramme (fig. 1) présente une transition lamellaire-éponge lorsque la température augmente.

Les expériences de nucléation présentées ici ont été effectuées sur la phase dont le rapport (en poids) hexanol/CpCl vaut 1,12, rapport pour lequel la transition commence à 37,1°C. Cette transition a été observée au microscope polarisant dans des capillaires de verre scellés (épaisseur de 100 à 300 μm). Des expériences répétées ont pu mettre en évidence des étapes caractéristiques dans la croissance des noyaux de phase lamellaire au sein de la phase éponge; cette croissance des noyaux peut être stoppée avec la température, ce qui indique que les deux phases sont à l'équilibre. Lors d'une croissance rapide, on obtient des noyaux relativement stables et très anisotropes (1 mm \times 40 μm) par développement d'une ou deux branches, de symétrie axiale, à partir d'un corps central. A un stade final, les branches sont de deux sortes : *glaiive* et *tombac*. Les branches de type *glaiive* sont lisses, et formées de deux parties

Note présentée par Jacques FRIEDEL.

longitudinales symétriques qui présentent des extinctions globales lorsque l'axe long du glaive fait un angle de -15 ou $+15^\circ$ avec le polariseur ou l'analyseur. Lorsque le glaive est aligné avec un des polariseurs, les deux parties sont illuminées mais séparées par une ligne noire (fig. 2). Le *tombac* présente au contraire une extinction globale dans cette dernière orientation. Sa forme est plus compliquée (fig. 3), présentant des soufflets réguliers de l'ordre de $15 \mu\text{m}$. Nous interprétons ces extinctions dans la figure 4: dans le *tombac* les couches sont planes et perpendiculaires à l'axe long ⁽¹⁾. Dans le glaive, les couches ont une organisation conique, la ligne de défauts observée dans l'orientation médiane correspondant à l'apex des cônes.

L'organisation des couches smectiques dans les deux types de branches met en évidence une orientation oblique par rapport à l'interface smectique-éponge. L'angle α entre l'interface et les couches peut être mesuré à partir de nos observations. Pour le glaive, les directions d'extinction indiquent que $\alpha \approx 75$ ou 15° . Pour le *tombac*, on peut mesurer α directement à partir de l'angle des soufflets; ceci permet de retrouver la plus grande des deux valeurs précédentes: $\alpha \approx 75^\circ$.

DISCUSSION. – Il est nécessaire de faire appel aux propriétés spécifiques de la phase éponge pour tenter d'expliquer cette orientation oblique, différente de l'ancrage perpendiculaire observé dans les systèmes thermotropes pour lesquels il n'existe qu'un seul type de phase isotrope. La composition de la phase éponge est proche de celle de la phase lamellaire coexistante, et elle est constituée de membranes lyotropes (bicouches de tensioactifs) très similaires (Porte *et al.*, 1988 et 1989). Dans cette phase éponge, les membranes sont très désorganisées et ne présentent pas d'ordre à longue distance; la diffusion de neutrons ou de rayons X fait néanmoins apparaître une bosse de corrélation, ce qui indique une distance caractéristique d_e entre membranes (Porte *et al.*, Ponsinet). En outre, des expériences effectuées sur le système ternaire utilisé montrent que $d_e \approx 1,4 d_l$ où d_l est la périodicité de la phase smectique voisine (Porte *et al.*). La phase éponge impose donc une distance caractéristique d_e à l'interface, supérieure à la périodicité de la phase smectique en contact. Nous supposons que les couches smectiques s'adaptent à cette distance plus grande en s'inclinant par rapport à l'interface. Nous n'avons pas encore mesuré d_e/d_l dans notre cas mais, en supposant que nous avons ici la même valeur de 1,4, le calcul de l'angle qui correspondrait à une adaptation exacte conduit à $\alpha = \text{Arcsin}(1/1,4) \approx 44^\circ$. La valeur de 75° mesurée indique que les couches sont en fait moins obliques que prévu avec ce modèle. Ceci suggère que le rapport d_e/d_l n'a pas exactement la valeur supposée, ou bien qu'il y a là un phénomène d'ancrage plus complexe; ces points seront étudiés ultérieurement.

Ces expériences soulèvent d'autres questions, notamment celles de la croissance des noyaux. Il est possible qu'il existe dans le glaive une déformation de la ligne de défauts centrale en une dislocation vis, ainsi qu'il est courant pour des processus de croissance dans des milieux ordonnés; mais le problème est probablement plus compliqué pour les branches *tombac*. Nous recherchons actuellement un mécanisme qui permettrait d'expliquer la périodicité longitudinale des soufflets de ces *tombacs*.

CONCLUSION. – Nous avons mis en évidence un phénomène original d'épitaxie entre phases fluides (dont une non ordonnée), qui serait dû à la nature membranaire des phases lyotropes étudiées. Une étude systématique des conditions de surface dans des noyaux de phase lamellaire de tailles variées devrait maintenant fournir des informations quantitatives sur l'anisotropie de tension de surface, et permettre de préciser les différents mécanismes de croissance; nous espérons élaborer prochainement un modèle microscopique pour cette interface lamellaire-éponge.

⁽¹⁾ On obtiendrait les mêmes extinctions globales avec des couches parallèles à l'axe des branches, mais l'axe central correspondrait alors à une ligne de défauts que nous n'observons pas; cette possibilité est donc mise de côté.

INTRODUCTION. – The nucleation of a thermotropic smectic *A* phase into an isotropic one has been studied for a long time. The remarkable and peculiar shapes of the nuclei and their internal organization into focal conic defects have been explained on the basis of a preferential anchoring of the smectic layers perpendicularly to the smectic-isotropic interface (Friedel, 1922 and Fournier, 1991). This Note presents a comparable anchoring study, in lyotropic systems.

Lyotropic smectics (whose structure is due to the association of one or several surfactants and solvents) are likely to present a more varied behaviour, since they are liable to be in contact with isotropic phases of different nature. In most *swollen* (solvent-rich) lyotropic systems, isotropic phases which form a biphasic mixture with the smectic (or *lamellar*, term which corresponds unambiguously to a smectic *A* symmetry in swollen systems) phase are either the *micellar* or the so-called *sponge* phase (*cf.* for example Roux *et al.*, 1992). We will present here the first experimental results concerning the smectic organization at the lamellar/sponge interface.

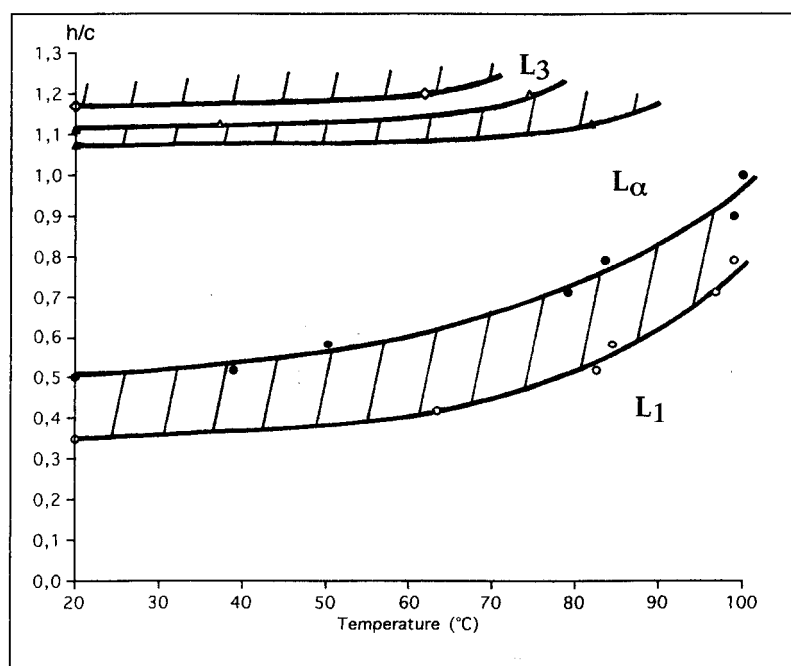


Fig. 1. – Cosurfactant/temperature phase diagram: h/c indicate the hexanol-CpCl weight ratio.

L_1 = micellar phase; L_α = lamellar phase; L_3 = sponge phase.

Fig. 1. – Diagramme de phases cotensioactif/température; h/c représente le rapport en poids de l'hexanol comparé au tensioactif CpCl. L_1 = phase micellaire; L_α = phase lamellaire; L_3 = phase éponge.

EXPERIMENTAL PART. – The system under study is the ternary mixture CpCl/brine (1% NaCl in weight)/hexanol, the weight ratio brine/CpCl being kept constant at 5. The structural modifications of this system with temperature have been studied recently but in systems more swollen (here brine-rich) than those we present here (Nastishin *et al.*); inspired by this work, we have established the cosurfactant(hexanol)-temperature phase diagram for brine/CpCl=5 (*fig. 1*), and found, as observed by Nastishin *et al.*, a sponge towards lamellar phase transition when increasing temperature; the experiments presented

here were performed on a phase of weight ratio hexanol/CpCl=1.12; for this ratio the transition begins at 37.1°C and shows up large lamellar nuclei stable over rather long times. These nuclei are observed by polarized microscopy in sealed glass capillaries (100 to 300 μm thick). Note that during the transition, the growth of the nuclei may eventually stop when the temperature is kept constant, which indicates that we are at phase equilibrium.

After repeated experiments, we have been able to discover several specific steps in the nucleation and growth of lamellar nuclei into the sponge phase; in this Note we shall put stress on observations of the growth stage, after a short description of the first steps.



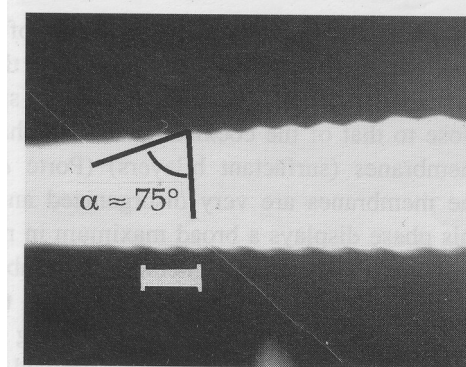
Fig. 2. – Nucleus (700 μm long) with a sword branch; the central body and the second branch are undeveloped. Same scale as in figure 3; polarizer almost parallel with the axis.

Fig. 2. – Noyau (longueur totale 700 μm) présentant une branche de type glaive; le corps central et la deuxième branche sont peu développés. L'échelle est la même que dans la figure 3; le polariseur est presque confondu avec l'axe.

The nucleation of the lamellar phase starts with the appearance of compact shaped objects, which have not yet been observed in thermotropic systems; their (relatively) simple structure will be discussed in a further work. They evolve when rapidly increasing with temperature towards a more anisotropic conformation which results from the growth of (one or) two branches emerging from the central body. In this state, they may reach a length of 1 mm (≈ 20 to 40 μm width) before collapsing on the low face of the capillary,

Fig. 3. – Part of a tombac branch, polarizers at 45° of the long axis. Bar= $40\ \mu\text{m}$.

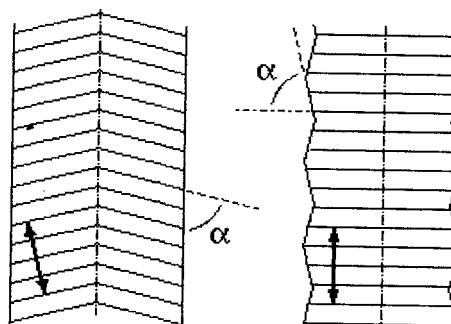
Fig. 3. – Partie d'une branche de type tombac, polariseurs à 45° de l'axe de la branche. Barre= $40\ \mu\text{m}$.



due to their slight difference of density with the sponge phase. In the last stage of growth of these macroscopic rods, the two branches belong mainly to two types, which we named respectively *sword* and *tombac*, according to their aspects. The *sword* is smooth, very sharp and formed of two longitudinal symmetric parts, presenting distinct extinctions when the long axis of the sword makes with the polarizers an angle of either -15° or $+15^\circ$. When this axis is along the polarizer or analyzer direction (angle of 0°), both parts are illuminated but a black line is observable at their junction (fig. 2). The *tombac* presents a global extinction when its axis is in the direction of the polarizers, but its shape is more complicated (fig. 3): the branch presents regular bellows of typical size $15\ \mu\text{m}$. Moreover, similar experiments have been performed in cylindrical capillaries (of diameter $0.7\ \text{mm}$), which allows various observation angles and could bring into evidence an axial symmetry of both branches. We then interpret these extinctions as in figure 4: in the tombac the layers are not deformed, and are oriented perpendicularly to the long axis (¹). In the sword branch, the layers have a conical organization, the defect line observed in the median position corresponding to the location of the apex of the conic-shaped layers. Note that this deformation is compatible with the classical focal conic geometry of smectics A (Friedel, 1922 and Fournier, 1991), since the layers in the sword branch may be considered as the very central part of a toric defect, in the vicinity of the defect line that is, in this case, conjugated with a virtual circle of large radius.

Fig. 4. – Organization of the smectic layers in the sword branch (left) and in the tombac (right). - - - - : axial symmetry axis. \leftrightarrow : orientation of the local optical axis, or director (perpendicular to the layers).

Fig. 4. – Organisation des couches smectiques dans une branche de type glaive (à gauche) et tombac (à droite). - - - - : axe de symétrie. \leftrightarrow : orientation locale de l'axe optique, ou directeur (perpendiculaire aux couches).



The organization of the smectic layers indicates in both types of branches an oblique orientation with respect to the smectic-sponge interface. The angle α between the interface and the layers may be measured from our observations. For the sword, the directions of extinction indicate that $\alpha \approx 75^\circ$ or 15° . For the tombac, α is directly measurable from the angles of the bellows and yields the larger of the two values, $\alpha \approx 75^\circ$.

DISCUSSION. – A tentative explanation of an oblique orientation instead of a perpendicular one in thermotropic systems, in which there is only one type of isotropic phase, must appeal to the specific properties of the sponge phase. The composition of this phase is close to that of the coexisting smectic phase, and is constituted by very similar lyotropic membranes (surfactant bilayers) (Porte *et al.*, 1988 and 1989). In this sponge phase, the membranes are very disorganized and do not present a long-range order; however, this phase displays a broad maximum in neutron and X-ray scattering experiments, which indicates a characteristic membrane-membrane distance d_e (Porte *et al.*, Ponsinet). Besides, the experiments performed on the same ternary system show that: $d_e \approx 1.4 d_l$ (d_l is the smectic periodicity of the neighbouring phase) (Porte *et al.*); this value is compatible with geometrical considerations, derived in (Porte *et al.*) for the specific case of cubic phase, and which more generally relates d_e/d_l to the number of handles per unit area of membranes. The sponge phase then imposes a characteristic distance d_e at the interface, which is higher than the periodicity of the smectic phase in contact. Our point is that the smectic layers adapt to this discrepancy by inclining with respect to the interface. We have not yet measured d_e/d_l in our case but, assuming that we have the same ratio, the calculation of α that would correspond to an exact adaptation yields $\text{Arcsin}(1/1.4) = 44^\circ$. Compared to the value of 75° we obtained, this indicates that the layers are in fact less tilted than forecast with this model. This suggests either another d_e/d_l ratio, or a more complex epitaxy phenomenon. These points will be discussed in a further communication.

Other questions are raised by these first experiments, namely the nuclei growth. We forecast for the sword a deformation of the central defect line into a screw dislocation, which is typical for growth processes in ordered media, but the problem is probably more complicated for the tomback. We are currently looking for a growth mechanism that would explain the longitudinal periodicity of the tomback bellows.

CONCLUSION. – We have put into evidence an original phenomenon of epitaxy on fluid phases (one without long-distance order), characteristic of lyotropic systems due to the essential role of the membrane nature of these phases. A systematic study of the deformations induced by the boundary condition in lamellar nuclei of various sizes should now provide quantitative information on the surface tension anisotropy, and define more precisely the different growth mechanisms; we expect to elaborate a microscopic model for the smectic-sponge interface in the future.

(¹) Layers parallel to the branch axis, rolled in concentric cylinders, would provide the same global extinctions, but the central axis would then correspond to a defect line that we do not observe; this possibility is then put aside.

We particularly thank Mukta Singh and Eric Lambert for everyday collaboration.

Note remise le 25 mai 1994, acceptée après révision le 7 octobre 1994.

REFERENCES

- J.-B. FOURNIER, Le facettage volumique des cristaux liquides smectiques, *Thèse*, Univ. Paris-Sud, 1991.
 G. FRIEDEL, Les états mésomorphes de la matière, *Ann. Phys. Paris*, 27, 1922, pp. 273-474.
 Y. NASTISHIN, P. BOLTENHAGEN and E. LAMBERT, Temperature structural transitions of the quaternary system cetylpyridinium chloride-hexanol-brine (to be published).
 V. PONSINET, X-ray scattering on oil-swollen lyotropic systems (to be published).
 G. PORTE, J. MARIGNAN, P. BASSEREAU and R. MAY, Shape transformations of the aggregates in dilute surfactant solutions: a small-angle neutron scattering study, *J. Phys. France*, 49, 1988, pp. 511-519.
 G. PORTE, J. APPELL, P. BASSEREAU and J. MARIGNAN, L_α to L_3 : a topology driven transition in phases of infinite fluid membranes, *J. Phys. France*, 50, 1989, pp. 1335-1347.
 D. ROUX and C. COULON, Sponge phases in surfactant solutions, *J. Phys. Chem.*, 96, 1992, pp. 4174-4187.