

Bureau d'accueil des doctorants
15 rue de l'Ecole de Médecine
75006 PARIS
Tél. 01 44 27 28 10

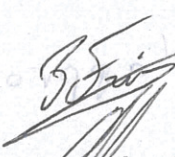
Thèse soutenue le 23 Octobre 2013

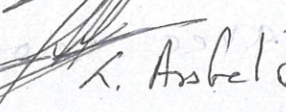
Par **Mlle KEZIC, BERNARDA**

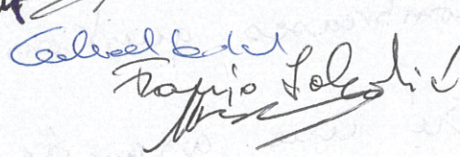
Sujet de la thèse

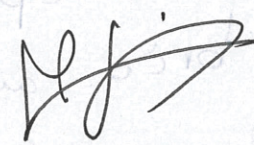
Analyse statistique et thermodynamique de la micro-structure dans les émulsions moléculaires

- Jury Mme XU
- M. FRIES
- M. SIMON : *président*
- M. ASFELD
- M. ZEMB
- M. KAHL
- M. SOKOLIC
- M. PERERA

Des  P.H. Fries

Arfeld  M. Arfeld

Simon  M. Simon



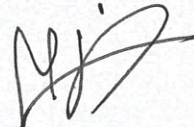
Rapport de soutenance

(utiliser le verso de ce document pour le rapport de soutenance)

Mention accordée au candidat *
par le jury : TRES HONORABLE

Paris, le 23/10/2013

Le président et les membres du jury : *Marc Simon*



*
L'université Pierre et Marie Curie, conformément à la décision du conseil scientifique du 8 novembre 2010, validée par le conseil d'administration du 29 novembre 2010, décide de ne plus délivrer que la mention " très honorable ".

Madame Bernada KEZIC a présenté un exposé très pédagogique, agréable et enthousiaste. Elle a très bien mis en valeur la grande qualité et l'originalité de son travail de recherche. Elle a parfaitement extrait la physique qui gouverne les micro-hétérogénéités dans les émulsions moléculaires à partir d'une théorie robuste et d'approximations pertinentes. Elle a répondu avec modestie, honnêteté et brio aux nombreuses questions du jury. Elle a démontré une grande maturité scientifique. Le jury est convaincu qu'elle sera une excellente recrue dans un laboratoire scientifique. Le jury félicite la candidate pour la qualité de ses travaux.



Titre de la thèse : Analyse statistique et thermodynamique de la micro-structure
dans les émulsions moléculaires

Nom et prénom de l'auteur : Mme Kežić-Lovrinčević Bernarda

Nom et prénom du directeur de thèse : M. Perera Aurelien

Membres du jury : Hong Xu, Henry-Pascal Fries, Thomas Zemb, Xavier Assfeld, Marc Simon, Gerhard Kahl, Aurelien Perera, Franjo Sokolić

Président du jury : M.

Date de soutenance : 23.10.2013.

Partie réservée au Président du jury

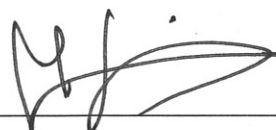
- Thèse pouvant être **reproduite en l'état** (aucune correction même d'ordre typographique n'est acceptée)
- Thèse pouvant être reproduite après corrections mineures sous la seule responsabilité du docteur (délai 1 mois) [à cocher impérativement par le jury si le docteur souhaite faire un 2e dépôt ; SANS AUCUNE conséquence sur le diplôme, mais nécessaire à la gestion du dépôt du manuscrit] – le docteur devra impérativement remettre 2 exemplaires de son manuscrit accompagné du formulaire de déclaration de modification joint.
- Thèse pouvant être reproduite **après corrections** (délai 3 mois). L'attestation de diplôme sera remise au nouveau docteur lorsque les corrections seront effectuées et validées par le membre du jury désigné ci-après. **Le docteur devra impérativement remettre 2 exemplaires de son manuscrit accompagné d'une attestation de correction rédigée par le membre du jury désigné.**

Membre du jury désigné pour la vérification des corrections majeures :

Président du jury

Nom : M. Marc Simon

Signature :



AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THÈSE

Thèse présentée par **Bernarda KEŽIĆ**

Sujet de la thèse : Statistical and thermodynamical analysis of the micro-structure in molecular emulsions

Directeur de thèse : **Aurélien PERERA**

Date de soutenance : 23 Octobre 2013

Lieu de soutenance : UPMC, Paris 6

AVIS DU DIRECTEUR DE L'ÉCOLE DOCTORALE

AVIS FAVORABLE

Paris, le 1er octobre 2013



Le directeur de l'Ecole Doctorale

Pr Jean HARE
UPMC - ED 389
Ecole doctorale de physique
« de la particule à la matière condensée »

AVIS DE LA COMMISSION DES THÈSES

Paris, le

2/10/2013

Avis favorable

Pour le Président et par délégation,
Pour la commission des thèses

Vladimir BOITSENKO, Professeur



COMPOSITION DU JURY

Sont nommés membres du jury :

Civilité, Nom et Prénom adresse courriel	Qualité (HDR, PR, DR, CR, MC)	Adresse complète et téléphone
Hong XU	PR	Laboratoire de Physique des Milieux Denses, Université de Lorraine, Boulevard Dominique François Arago 57070 METZ Technopôle Tél : 03 87 31 58 09 hongxu@univ-metz.fr
Pascal-Henry FRIES	Ingénieur CEA (Thèse d'état)	CEA/INAC, 17, rue des Martyrs 38054 GRENOBLE cedex 9 Tél : 04.38.78.31.07 pascal-h.fries@cea.fr
Marc SIMON	DR	Laboratoire de Chimie Physique Matière et Rayonnement, UPMC, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 Tél : 01 44 27 64 30 marc.simon@upmc.fr
Xavier ASSFELD	PR	Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Université de Lorraine, BP 70239. 54506 VANDOEUVRE-LES-NANCY CEDEX Tél : 03 83 68 43 82 xavier.assfeld@univ-lorraine.fr
Thomas ZEMB	PR	Institut de Chimie Séparative de Marcoule, Site de Marcoule, Bâtiment 426 BP 17171 F-30207 Bagnols sur Cèze Cedex Tél : 04 66 79 17 34 Thomas.zemb@icsm.fr
Gerhard KAHL	PR	Soft Matter Theory, Technische Universität Wien, Karlsplatz 13, 1040 Vienna, Autriche Tél : +43 1 5880113632 gkahl@tph.tuwien.ac.at
Franjo SOKOLIĆ	PR	Department of Physics, Faculty of Sciences, University of Split, Nikole Tesle 12, 21000, Split, Croatia Tél : +385-21-385-133 sokolic@pmfst.hr
Aurélien PERERA	CR	Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée, UPMC Tél : 01 44 27 72 91 aup@lptmc.jussieu.fr

Paris, le 1er octobre 2013

Pr Jean HARE

UPMC - ED 389

Ecole doctorale de physique

« de la physique à la chimie »
Le directeur de l'École Doctorale

Paris, le

2/10/2013

Pour le Président et par délégation
Pour la commission des thèses

Vladimir DOTSENKO, professeur

Toute modification du jury au moment de la soutenance devra être contresignée par la commission.



Hong XU
Professeur, Université de Lorraine

Report on the manuscript submitted by Bernarda KEŽIĆ-LOVRINČEVIĆ entitled « Statistical and thermodynamical analysis of the micro-structure in molecular emulsions » in order to obtain the degree of Doctor of Université Pierre et Marie Curie and University of Split (Croatia).

Bernarda KEŽIĆ-LOVRINČEVIĆ has carried out her doctorate studies in the Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (CNRS, Université Pierre et Marie Curie), under the supervision of Aurélien Perera, co-supervised by Franjo SOKOLIĆ of the University of Split, Croatia. The topic of the thesis was the analysis of micro-structures in molecular emulsions, using statistical approaches of liquids. The work is presented in 9 chapters and 4 appendices.

The first two chapters introduce the key interest of the work and present the the integral equation theory. In the introduction, it is clearly stated that the thesis aims to investigate the micro-heterogeneity occurring frequently in aqueous mixtures. It presents the main tools that will be used to tackle the problem, i.e. the integral equation theory and the computer simulations. The strength and limitations of each approach have been analyzed. Furthermore, a key quantity, the Kirkwood-Buff integrals (KBI), is introduced. The author shows convincingly that the KBI can indicate the existence of micro-heterogeneity, in some stable aqueous mixtures, where large concentration fluctuations are not present. The original concept of molecular emulsion is introduced, where the water and the solute molecules have roughly comparable sizes, allowing reasonable simulation boxes while studying micro-segregation occurring in aqueous solutions. Chapter 2 is devoted to a standard presentation of the integral equation theory. The central equation, i.e. the Ornstein-Zernike equation is presented first for simple one-component liquids, then for molecular liquids, before taking the form of the approximate but tractable site-site Ornstein-Zernike (SSOZ) equation, widely used for molecular liquids. Various closures approximations have also been shown, with their success and failures, depending on the systems investigated. A list of previous applications closes the chapter, putting in perspective the future contribution of the thesis. To be more complete, the author could have mentioned the closures based on the density-functional theory of inhomogeneous liquids, as well as the statistical associating fluid theory (SAFT).

Chapter 3 and 4 constitute one of the theoretical highlights of the thesis. In chapter 3, a new procedure is presented, consisting of extracting the unknown bridge function in the closure equation from computer simulation results. This method, although already used by other authors, was here for the first time applied to realistic liquids. The procedure indeed leads to excellent agreement with simulation results, regarding the structure and thermodynamics of molecular liquids ranging from Lennard-Jones like to small H-bonding liquids. However, for larger molecular liquids, the comparison is less satisfactory. The author suggests that the problem lies in the SSOZ approximation, that a good closure cannot correct. A possibly better approach was mentioned, the Chandler-Silbey-Ladanyi (CSL) integral equations, although no attempt has been made here to check this assumption. In chapter 4, the method of chapter 3 (BHNC) is further applied to aqueous mixtures such as aqueous methanol

LCP-A2MC
Université de Lorraine
1 Bd Arago, 57078 Metz cedex 3, France
Tel : 33-(0)3 87 31 58 09 Fax : 33-(0)3 87 31 58 01
Email : hongxu@univ-lorraine.fr

mixtures and aqueous “weak water” (water molecules with partial charges scaled down) mixtures, compared to two other simpler closures (HNC and Kovalenko-Hirata (KH) closures), and simulation results. The BHNC was found to be the best theoretical description, but fails to characterize correctly the long-range structure in these mixtures.

The theoretical work, using integral equations, is completed by chapter 9. Here, instead of molecular liquids, two models of binary mixtures consisting of core-softened spherical particles are studied, with again the focus on the search of micro-segregation in such mixtures. Theoretical results, using the OZ integral equation with the classical “simple” HNC closure, are compared to Monte Carlo simulation results, allowing direct assessment of the theory. Indeed, the comparison was quantitatively satisfactory, except for extreme mole fractions of the solute ($x < 0.1$ or $x > 0.9$). For some concentrations, this study was able to confirm the existence of micro-segregation, while ruling out large concentration fluctuations. It would have been interesting to show some thermodynamic results, to complete the study.

The chapters 5 to 8 are devoted to the investigation of the structure and thermodynamics of associated liquids by computer simulations, more precisely molecular dynamics simulations using the DLPOLY package. Chapter 5 presents direct simulations of the aqueous ethanol mixture. Although this system has been studied by simulations before, the revisit here, motivated by recent experimental results of the sound velocity, was able to link the structure in the solution with the evolution of the sound velocity as a function of the mole fraction of the ethanol. Chapters 6 to 8 propose and use the concept of molecular emulsion, in order to well characterize micro-heterogeneity in several real or model aqueous solutions. The original concept of molecular emulsion was described in details in chapter 6. Also put forward was the Teubner and Strey (TS) extension procedure, inspired by works done for micro-emulsions in order to fit the experimental scattering data. Through the applications shown in chapters 7 and 8, we can see that it is a fertile concept that can capture important physics in systems presenting micro-heterogeneities.

In summary, the work presented in this thesis shows that Bernarda KEŽIĆ-LOVRINČEVIĆ, benefiting from the proven expertise of the two supervisors, has gained a very good degree of proficiency on the subject studied and the techniques used. Two major original contributions can be pointed out, first the new BHNC closure to the SSOZ equation, allowing a better description of molecular liquids, the second is the exploration of the concept of molecular emulsion, an original concept allowing the simulations of micro-heterogeneity in complex liquids. The intrinsic technical complexity of the integral equations of multi-component liquids is great, Bernarda KEŽIĆ-LOVRINČEVIĆ has successfully overcome it. Also impressive is the number of different systems studied in the thesis, making it quite above the average in terms of results. The thesis has presently resulted in 8 publications in international journals, 4 of which in the journal of chemical physics, the reference in the field. The manuscript is well written, pleasant to read and pedagogic. Based on these considerations, I recommend the thesis to be defended in front of a jury.

Metz, September 12th, 2013



Hong XU

LCP-A2MC
Université de Lorraine
1 Bd Arago, 57078 Metz cedex 3, France
Tel : 33-(0)3 87 31 58 09 Fax : 33-(0)3 87 31 58 01
Email : hongxu@univ-lorraine.fr



SERVICE DE CHIMIE INORGANIQUE ET BIOLOGIQUE
UMR E3 - CEA, UJF
de l'Institut Nanosciences et Cryogénie INAC du CEA-Grenoble

Rapport sur la thèse de Bernarda Kežić-Lovrinžević
*Analyse statistique et thermodynamique de la micro-structure
dans les émulsions moléculaires*

Libres des contraintes d'organisation spatiale dues à l'ordre cristallin à longue distance, les molécules anisotropes en phase liquide forment des architectures labiles en constante évolution dont la description reste un enjeu théorique difficile, même dans le cas d'espèces faites de quelques atomes comme l'eau ou l'acétone. Presque toujours, l'ordre local est étudié sur des distances de quelques diamètres moléculaires, soit un à deux nanomètres, puis réputé disparaître au-delà. Néanmoins, dans les mélanges, rien n'interdit une possible structuration à plus longue portée, résultant des attractions préférentielles entre molécules et de la ségrégation qu'elles induisent. Ce phénomène se clarifie depuis une trentaine d'années, mais lentement. En effet, aucune méthode expérimentale connue ne permet son observation directe. Sa description théorique par des fonctions de distribution met en jeu trop de molécules pour être faisable. La simulation par dynamique moléculaire peine à le décrire car le nombre nécessaire de molécules et la durée de simulation sont importants. La thèse présentée par Bernarda Kežić-Lovrinžević traite donc du problème ouvert et difficile de "micro"-hétérogénéité des mélanges liquides, c'est-à-dire de leur nano-structuration étendue sur des distances dépassant quelques diamètres moléculaires. Cette thèse résume les nombreux travaux théoriques qu'elle a réalisés sur la structure et la thermodynamique des liquides et déjà souvent publiés. Les systèmes considérés sont des modèles de solvants organiques usuels, d'eau et de mélanges d'eau et de solvants organiques polaires où les molécules interagissent par des champs de forces (énergies potentielles) paramétrés. Les outils théoriques utilisés sont des méthodes d'équations intégrales de la mécanique statistique classique des liquides et la simulation des mouvements moléculaires par résolution numérique des équations de Newton dans la situation approchée où les molécules se trouvent dans des boîtes se répétant périodiquement dans l'espace.

Après une introduction claire aux fluctuations de concentrations dans les mélanges d'espèces A et B et à la notion d'émulsion moléculaire traduisant la formation de domaines nanométriques riches en A ou B, Bernarda Kežić rappelle au chapitre 2 les formalismes des équations intégrales moléculaires et site-site. Le chapitre 3 est consacré à l'application du formalisme site-site Ornstein-Zernike (SSOZ) à un ensemble de liquides purs : acétone, tétrachlorure de carbone, formamide, méthanol, éthanol, 1-propanol, eau. Les fonctions de distribution site-site $g_{ab}(r)$ obtenues par différentes approximations SSOZ sont comparées aux valeurs simulées "exactes". Les prédictions des approximations classiques HNC, PY et

SCIB
Commissariat à l'Énergie Atomique - INAC
17, rue des Martyrs - 38054 Grenoble Cedex 9 France
Tél. : +33 (0)4 38 78 38 33 (secrétariat) Fax : +33 (0)4 38 78 50 90

PHF

KH sont souvent raisonnablement précises. L'addition de la fonction "pont" (bridge) donnée par simulation améliore naturellement la précision, sauf dans le cas de l'éthanol et surtout du 1-propanol. Au chapitre 4, Bernarda Kežic suggère d'utiliser les fonctions "pont" des liquides purs pour définir des fonctions "pont" interpolées de manière *ad hoc* dans les mélanges. Dans le cas des mélanges eau-méthanol, elle montre que les approximations SSOZ échouent à reproduire les résultats de la simulation, même après correction par les fonctions "pont" interpolées. Aux chapitres 5 à 7, Bernarda Kežic considère des modèles de mélanges d'eau successivement avec de l'éthanol, du ter-butanol et de l'acétone. Elle réalise des simulations qui montrent de manière convaincante la formation de domaines de tailles et de formes variables en fonction de la fraction molaire x du solvant polaire organique. Elle explique qualitativement ces observations par la tendance des molécules d'eau à former un réseau de liaisons hydrogène combinée à une attraction entre groupes hydrophobes des espèces organiques. L'information sur les fonctions simulées de distribution site-site $g_{ab}(r)$ est restreinte aux distances r inférieures à la taille de la boîte de simulation qui augmente proportionnellement à la racine cubique du nombre de molécules représentant le mélange liquide. Cette information est donc limitée à des distances de quelques diamètres moléculaires sauf à considérer de très grands nombres de molécules conduisant à des calculs numériques extrêmement longs, voire infaisables. C'est pourquoi Bernarda Kežic suggère de corriger les défauts des fonctions simulées $g_{ab}(r)$ en leur appliquant une correction de Lebowitz et Percus (LP) si nécessaire, puis de les extrapoler à longue distance par un prolongement de Teubner et Strey (TS). Cette méthode, dont elle donne une justification dans le cadre des équations intégrales, lui permet de retrouver de manière très satisfaisante les valeurs expérimentales des intégrales de Kirkwood et Buff qui sont une manifestation importante des fluctuations de concentrations et des hétérogénéités structurales à l'échelle de quelques nanomètres. Considérant des systèmes modèles, les chapitres 8 et 9 recherchent des critères d'interaction intermoléculaire conduisant à la formation d'émulsions moléculaires. Au chapitre 8, Bernarda Kežic examine des mélanges binaires constitués de molécules modèles d'eau et de molécules dérivées moins polaires. L'eau est modélisée par un site Lennard-Jones (LJ) centré sur l'oxygène et des charges électriques partielles placées sur l'atome d'oxygène et les deux atomes d'hydrogène (représentation SPC/E : Simple Point Charge Extended). Les molécules dérivées sont modélisées par des sites LJ de même diamètre que le modèle d'eau, mais de paramètre d'énergie différent et par des charges partielles aux mêmes places que dans le modèle d'eau, mais avec des valeurs réduites par un facteur λ . Ce facteur de réduction est corrélé à une augmentation du paramètre d'énergie LJ de sorte que le volume molaire des molécules dérivées de l'eau prenne des valeurs typiques de liquide. Ceci permet d'observer les différents régimes de mélange, de la démixtion pour λ voisin de 0 à un mélange presque homogène pour λ voisin de 1 en passant par la formation d'émulsions moléculaires pour des valeurs intermédiaires de λ . Cette étude démontre la généralité du phénomène de nano-structuration étendue qui repose essentiellement sur l'attraction préférentielle entre les molécules de chaque espèce, et non sur leur différence de tailles. Enfin, le chapitre 9 traite de mélanges d'espèces sphériques avec des potentiels répulsifs mous (core-softened molecules). L'approximation HNC de la théorie des équations intégrales prédit très bien les fluctuations de concentration et la

SCIB

Commissariat à l'Énergie Atomique - INAC

17, rue des Martyrs - 38054 Grenoble Cedex 9 France

Tél. : +33 (0)4 38 78 38 33 (secrétariat) Fax : +33 (0)4 38 78 50 90

PHF

nano-structuration étendue, sauf lorsque la fraction molaire de l'un des constituants devient négligeable.

Dans sa thèse, Bernarda Kežic présente avec clarté des informations originales sur la nano-structuration étendue des mélanges liquides à deux constituants. Elle prouve par la simulation la généralité d'un phénomène qui passe souvent inaperçu. Ses résultats soulignent la richesse structurale de l'état liquide et invitent au développement d'expériences nouvelles, capables d'explorer cette richesse et d'en tirer parti. Elle démontre une bonne maîtrise de la simulation par dynamique moléculaire ainsi que de la théorie des équations intégrales des liquides. Je recommande la soutenance de ce travail original.

A Grenoble, le 27 septembre 2013

Pascal H. Fries,
Docteur d'Etat ès-Sciences Physiques



Choix du président du jury :

- ◆ Les membres du jury désignent parmi eux un président et, le cas échéant, un rapporteur de soutenance.
- ◆ Le président doit être un professeur ou assimilé ou un enseignant de rang équivalent.
- ◆ Le directeur de thèse, s'il participe au jury, ne peut être choisi ni comme rapporteur de soutenance, ni comme président du jury.

Déroulement de la soutenance :

- ◆ La soutenance est publique, sauf dérogation accordée à titre exceptionnel par le chef d'établissement si le sujet de la thèse présente un caractère confidentiel avéré.
 - Si tel est le cas, le docteur doit présenter à la signature de l'ensemble des membres du jury, les documents relatifs à la confidentialité du manuscrit et éventuellement à l'organisation de l'huis-clos.
- ◆ L'admission (ou l'ajournement) est prononcé après délibération du jury.

Mention :

Une seule mention peut être délivrée : « très honorable » (décision du Conseil d'Administration de l'université Pierre et Marie Curie du 29/11/2010 suite à la proposition du Conseil Scientifique du 08/11/2010)
Le président de jury peut préciser dans le rapport de soutenance, dans le cas où l'ensemble des membres du jury est unanime sur la haute qualité du travail accompli et présenté, le caractère exceptionnel de la thèse.

Rapport de soutenance :

Le président **signe le rapport de soutenance** qui est **contresigné par l'ensemble des membres du jury**.
Ce rapport doit permettre d'apprécier les aptitudes du candidat à exposer ses travaux et la maîtrise qu'il a de son sujet de recherche.

Il est un des éléments de jugement du CNU lors des demandes de qualifications

Corrections du manuscrit :

Sans corrections :

- ◆ manuscrit pouvant être reproduit en l'état
- ◆ aucune correction même d'ordre typographique

Corrections mineures :

- ◆ sous la responsabilité du docteur
- ◆ délai de remise du manuscrit : 1 mois maximum
- ◆ **sans conséquence sur la délivrance du diplôme**, mais nécessaire à la gestion du dépôt du manuscrit

Corrections majeures :

- ◆ sous la seule responsabilité du membre du jury désigné par ses pairs
- ◆ délai 3 mois maximum
- ◆ **conséquence sur la délivrance du diplôme** et la gestion du manuscrit: différé à la remise d'une attestation du membre du jury désigné certifiant que les corrections ont été effectuées.

