HAL
open science

Morphologie et propriétés élastiques de phases hexatiques dans des films monomoléculaires d'acides gras

Sophie Rivière-Cantin

To cite this version:

Sophie Rivière-Cantin. Morphologie et propriétés élastiques de phases hexatiques dans des films monomoléculaires d'acides gras. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1995. Français. NNT : . tel-00001108

HAL Id: tel-00001108

https://theses.hal.science/tel-00001108v1

Submitted on 19 Feb 2002

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

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

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE
DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS VI

spécialité : physique des solides

présentée par

Sophie RIVIÈRE-CANTIN

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS VI

MORPHOLOGIE ET PROPRIÉTÉS ÉLASTIQUES DE PHASES HEXATIQUES DANS DES FILMS MONOMOLÉCULAIRES D'ACIDES GRAS

soutenue le 17 janvier 1995 devant le jury composé de

MMe	A.M.	Cazabat
MM.	D.	Andelman
	B.	Berge
	J.	Daillant
	J.	Meunier
	J.	Prost

Remerciements

J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour exprimer ma gratitude à Jacques Meunier pour m'avoir accueillie au sein de son équipe et le remercier de la confiance et de la liberté qu'il m'a toujours accordées. Sa gentillesse, sa compétence et son aide constante m'ont permis de réaliser ce travail de thèse dans les meilleures conditions. Au cours de ces deux années passées au laboratoire, j'ai aussi eu la chance de travailler avec Sylvie Hénon qui m'a initiée à la microscopie à l'angle de Brewster et qui m'a fait bénéficier de ses connaissances et de son expérience.

Je remercie Monsieur Jean Vannimenus de m'avoir accueillie au Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure.

Je tiens aussi à remercier tous les membres de l'équipe pour l'ambiance agréable qui : Olivier Abillon, Atef Asnacios, Vance Bergeron, Annie Bonfillon, Daniel Bonn, Sarahoui Chaïeb, Tugdual Johanna Kahn, Hamid Kellay, Dominique Langevin, Amir Maldonado, Ludovic Pauchard, Eric Perez, Frédéric Pincet, Wladimir Urbach.

Les expériences de potentiel de surface décrites dans ce manuscrit ont été réalisées au laboratoire de physico-chimie des surfaces et interfaces, à Chatenay-Malabry, en collaboration avec Adam Baszkin. Je tiens à le remercier, ainsi que Geneviève Albrecht et Marie-Martine pour leur gentillessse et leur aide.

Je remercie Anne-Marie Cazabat d'avoir présidé le jury, David Andelman et Bruno Berge de s'être interessés à mon travail et d'avoir accepté la tâche de rapporteur, et Jean Daillant et Jacques Prost de m'avoir fait l'honneur de faire partie du jury.

Je voudrais également remercier ici le personnel technique du laboratoire, et en particulier l'atelier de mécanique, qui m'a toujours répondu rapidement et gentiment.

TABLE DES MATIERES

Introduction..... 1

Chapitre I : Les films monomoléculaires de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. La microscopie à l'angle de Brewster..... 5

A-Description des systèmes étudiés..... 7

I- Les molécules amphiphiles et l'interface eau-air..... 7

1- Les molécules amphiphiles..... 7

2- Notion de tension superficielle..... 7

3- Les films formés par les molécules amphiphiles à l'interface eau-air..... 8

II- Caractérisation thermodynamique des films de Gibbs et de Langmuir..... 11

1- Définition de la pression de surface..... 11

2- Mesure de la pression de surface..... 12

3- Les isothermes..... 15

III- Quelques techniques d'étude des monocouches à l'interface eau-air..... 16

1- La microscopie de fluorescence..... 16

2- Le potentiel de surface..... 17

3- La diffraction des rayons X..... 17

4- La réflectivité des rayons X..... 18

IV- Le diagramme de phases des acides gras..... 18

1- Description des phases..... 21

a) La phase gazeuse..... 21

b) La phase liquide..... 21

c) Les mésophases "inclinées"..... 21

d) Les mésophases "redressées"..... 25

e) La phase cristalline CS..... 26

2- De nouvelles phases..... 26

3- Les caractéristiques et l'ordre des transitions..... 27

B- La microscopie à l'angle de Brewster..... 28

I- Principe de cette technique..... 28

II- Description du microscope..... 35

III- Description du matériel..... 37

1- Précautions expérimentales..... 37

2- Les cuves..... 37

Chapitre II : Etude du diagramme de phases des acides gras 41

I- Présentation des expériences..... 44

II- Transition entre la phase gazeuse et la phase L_2 - Description de la phase L_2... 44

III- Les transitions entre phases inclinées..... 48

1- La transition L_2-L'_2..... 48

2- La transition L'_2-L''_2..... 51

3- La transition L_2-Ov..... 52

IV- Les transitions entre une phase inclinée et une phase redressée..... 52

1- La transition L'_2-S..... 55

2- La transition L''_2-CS..... 56

3- Les transitions L_2-LS, Ov-LS et L'_2-LS..... 56

V- Les transitions entre deux phases redressées..... 59

1- La transition S-CS..... 59

2- La transition LS-S..... 59

VI- Résumé- Comparaison avec le diagramme de phases des références 13 à 22... 60

Chapitre III : Etude d'une transition de phase dans un film de Gibbs d'acide gras- Comparaison avec le film de Langmuir correspondant..... 63

A- Etude du film adsorbé à la surface d'une solution aqueuse de myristate de sodium..... 65

I- Procédure expérimentale..... 65

II- Observations de microscopie à l'angle de Brewster..... 66

1- Sans analyseur..... 66

2- Avec analyseur..... 71

III- Fluctuations des lignes de défaut..... 75

IV- Cas particulier des solutions les plus concentrées : déformation des domaines et des lignes de défaut..... 76

V- Interprétation de la structure en bandes..... 79

B- Etude du film de Langmuir d'acide myristique..... 81

Chapitre IV : Mesure de la tension de ligne d'une interface liquide expansé-liquide condensé..... 85

I- Introduction..... 87

II- Présentation de la méthode de mesure de la tension de ligne..... 89

III- Observations de microscopie à l'angle de Brewster et mesures de potentiel de surface..... 90

A- Conditions expérimentales et observations de microscopie à l'angle de Brewster..... 90

B- Les mesures de potentiel de surface..... 93

1- Définition..... 93
2- Les méthodes de mesure..... 93
3- L'interprétation des mesures de potentiel de surface..... 94
4- Le potentiel de surface d'une monocouche d'acide myristique..... 96
IV- Détermination de la tension de ligne..... 99
1- L'énergie potentielle d'interaction dipolaire..... 99
2- Définition de la tension de ligne- L'équation d'équilibre entre pression dipolaire et tension de ligne..... 103
3- Le calcul de λ_b à partir des images..... 107

Chapitre V : Etude de la texture et de la forme de domaines d'une mésophase constituée de molécules inclinées..... 111
A- Etude du boojum..... 117
1- Les observations de microscopie à l'angle de Brewster..... 117
2- L'énergie libre d'un boojum..... 118
3- Evaluation du rapport λ_1/K..... 125
4- La forme des domaines..... 127
B- D'autres structures de domaines-Etude de la texture des domaines en fonction du pH.. 133
I- Description d'autres textures de domaines observées à pH 5.5..... 133
II- La texture des domaines en fonction du pH..... 134
1- De pH 2 à pH 5.5..... 134
2- pH 5.6..... 134
3- De pH 6 à pH 8..... 137
III- Conclusion..... 138

Conclusion..... 141

Annexes..... 145
Annexe A : Calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$..... 147
Annexe B : Calcul de la tension de ligne λ_e..... 157
Annexe C : Evaluation de l'erreur due à l'application de l'équation $\Pi_e(r)=-W_b(r)$ à une distance inférieure à b de l'interface LE-LC..... 161

Références..... 167

INTRODUCTION

La propriété des molécules amphiphiles de s'adsorber à l'interface eau-air pour former des films d'épaisseur monomoléculaire est connue depuis plus d'une centaine d'années. C'est Langmuir, qui au début du siècle, commença à étudier les propriétés thermodynamiques de ces films grâce à un dispositif permettant de comprimer le film, la balance de Langmuir. Ces études ainsi que celles d'autres chercheurs, en particulier Adam, ont mis en évidence différentes phases bidimensionnelles dans ces systèmes, notamment des phases dites liquides condensés. Les transitions entre ces phases ont été observées lors de nombreuses expériences de compression isotherme, mais jusqu'aux années 80, un doute subsistait toujours quant à l'ordre de la plupart de ces transitions.

C'est le développement de la microscopie de fluorescence pour l'étude des films de molécules amphiphiles qui a permis de confirmer l'existence de transitions de phases du premier ordre. Cette technique permet en effet une visualisation directe des films à une échelle supérieure au micron; elle a ainsi révélé une grande variété de formes de domaines de coexistence lors de ces transitions. Puis à la fin des années 80, la diffraction de rayons X en incidence rasante a été utilisée pour déterminer la structure des phases à l'échelle moléculaire. Cette méthode a mis en évidence une exceptionnelle diversité de phases dans ces systèmes, notamment dans les films formés par les acides gras, les molécules amphiphiles les plus simples. Des mésophases ou phases hexatiques, analogues à celles qui existent dans les films de cristaux liquides smectiques ont été observées. En 1991, l'introduction de la microscopie de fluorescence polarisée a permis de mettre en évidence dans certaines mésophases, une anisotropie optique résultant de l'inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface de l'eau. Cependant, cette technique nécessite l'introduction de sondes fluorescentes dans le film, qui se comportent comme des impuretés. De plus, elle ne permet pas l'observation de toutes les phases denses. La même année, une nouvelle méthode optique d'étude des films de molécules amphiphiles, remédiant à ces difficultés, a été développée : la microscopie à l'angle de Brewster. Elle permet l'observation directe des coexistences de phases, à une échelle supérieure au micron, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des sondes fluorescentes. De plus, des informations sur la biréfringence des phases peuvent être obtenues. Des phases constituées de molécules inclinées par rapport à la normale à la surface de l'eau ont été visualisées. Des textures variées, comportant différents défauts d'orientation moléculaire similaires à ceux qui existent dans les phases de cristaux liquides smectiques ont été observées dans ces phases : étoiles, spirales, bandes ... Ces textures sont sensibles à la pression de surface, à la température et au pH de l'eau.

C'est cette technique de microscopie à l'angle de Brewster que nous avons utilisée pour étudier des films monomoléculaires d'acides gras. Nous nous sommes intéressés à la texture des phases denses, aux transitions entre ces phases, et avons déterminé certaines constantes élastiques qui les caractérisent.

L'intérêt de l'étude des films monomoléculaires de molécules amphiphiles provient notamment de leur caractère bidimensionnel. Ce sont des systèmes modèles pouvant permettre de mieux comprendre la physique des milieux bidimensionnels. De plus, lorsque ces films sont déposés sur des substrats (films de Langmuir-Blodgett), ils ont de nombreuses potentialités d'applications : détecteurs ultra-rapides, électronique et optique.

Dans un premier temps (chapitre II), nous avons étudié les différentes phases denses du diagramme de phases des acides gras. La structure à l'échelle moléculaire de ces phases est plus ou moins bien connue grâce aux expériences de diffraction de rayons X. La technique de microscopie à l'angle de Brewster présente l'avantage d'informer sur la texture des phases à une plus grande échelle. D'une part, des transitions entre différentes phases constituées de molécules inclinées ont été mises en évidence. D'autre part, une anisotropie optique résultant de la forme du réseau moléculaire bidimensionnel formé par les molécules a été observée pour la première fois, dans une mésophase et une phase cristalline bidimensionnelle. Nous avons aussi obtenu des informations sur l'ordre des différentes transitions.

Jusqu'à présent, les observations réalisées sur les films de Langmuir étaient très qualitatives. Grâce à notre technique de microscopie à l'angle de Brewster, nous avons pu mesurer plusieurs paramètres permettant d'expliquer la texture de monocouches d'acides gras.

Ainsi, dans un deuxième temps (chapitre III), nous avons étudié un film monomoléculaire adsorbé à la surface d'une solution aqueuse d'un acide gras. La structure de domaines présentant une anisotropie optique due à l'inclinaison des molécules a été étudiée. La mesure de fluctuations thermiques de lignes de défaut d'orientation moléculaire nous a permis d'évaluer leur énergie par unité de longueur.

Nous nous sommes aussi intéressés aux facteurs qui déterminent la forme et la texture des domaines de coexistence lors de transitions de phases du premier ordre. Pour des domaines de phase liquide isotrope, des études ont montré que la forme des domaines résulte de la compétition entre les forces à courte portée, que l'on représente par une tension de ligne isotrope, et les forces à longues portée entre les dipôles portés par les molécules. Ces forces dipolaires ont la particularité d'être toujours répulsives car dans les films de molécules amphiphiles, tous les dipôles sont en moyenne verticaux et orientés

dans le même sens. L'étude de la forme des domaines de phases isotropes a intéressé de nombreux chercheurs depuis le moment où ces formes ont pu être visualisée directement, c'est-à-dire depuis le développement de la microscopie de fluorescence. Cependant, les valeurs des forces dipolaires répulsives étaient encore récemment mal connues, essentiellement parce que la structure de la région interfaciale constituée par un film de molécules amphiphiles n'est pas connue. Plus précisément, on ne connaît pas la valeur de la constante diélectrique dans le film. C'est pourquoi la plupart des études restent qualitatives. Dans cette thèse, nous montrons qu'il est possible d'obtenir des renseignements quantitatifs sur les forces répulsives à longue portée dans ces systèmes. Dans le chapitre IV, nous présentons une mesure de tension de ligne isotrope qui n'a pas nécessité d'hypothèse sur la valeur de cette constante diélectrique. L'intensité des forces dipolaires a été calculée à partir de mesures de potentiel de surface.

Enfin, la microscopie de fluorescence polarisée et la microscopie à l'angle de Brewster ayant révélé une grande diversité de textures des domaines de coexistence formés par une phase constituée de molécules inclinées par rapport à normale à l'interface, nous avons essayé d'étendre l'étude précédente au cas de phases "inclinées". Il serait en effet intéressant de connaître les valeurs des paramètres qui gouvernent la forme et la texture de ces domaines. D'autres contributions s'ajoutent à celles qui déterminent la forme des domaines de phases isotropes. Ainsi, l'énergie comprend en plus une énergie élastique de courbure des directions moléculaires à l'intérieur des domaines et une énergie de ligne anisotrope qui dépend de l'orientation des molécules par rapport au bord des domaines. C'est à ce thème qu'est consacré le chapitre V de cette thèse. En étudiant la forme et la texture de domaines d'une mésophase constituée de molécules inclinées, le rapport entre l'élasticité de courbure des molécules et la tension de ligne anisotrope a pu être déterminé pour la première fois.

Avant de présenter ces études, nous définissons dans le premier chapitre les notions de films de Langmuir et films de Gibbs étudiés dans cette thèse, et décrivons le diagramme de phases des acides gras, obtenu par différentes techniques.

CHAPITRE I

Les films monomoléculaires de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. La microscopie à l'angle de Brewster.

Dans un premier temps, nous décrivons les systèmes étudiés, films de Langmuir et films de Gibbs à l'interface eau-air, leurs propriétés thermodynamiques [1] et leur structure microscopique ainsi que quelques-unes des techniques expérimentales qui permettent de les caractériser. Dans un deuxième temps, nous présentons la principale technique avec laquelle nous avons étudié ces systèmes, la microscopie à l'angle de Brewster.

A- DESCRIPTION DES SYSTEMES ETUDIES

I- Les molécules amphiphiles et l'interface eau-air

1- Les molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont composées de deux parties de nature différente, une tête fortement polaire ou ionique qui est hydrophile et une ou plusieurs chaînes carbonées (ou fluorées) qui sont hydrophobes mais lipophiles. La tête hydrophile a tendance à se solubiliser dans l'eau tandis que la partie hydrophobe préfère éviter le contact de l'eau. L'interface eau-air (ou eau-huile) va donc constituer un milieu favorable pour ces molécules. La conséquence immédiate est un abaissement de l'énergie par unité de surface de cet interface en présence de molécules amphiphiles. Pour cette raison, celles-ci sont aussi appelées tensioactifs ou surfactants.

Des exemples de molécules amphiphiles sont les acides carboxyliques ou acides gras, les alcools, les esters, les amines, les phospholipides. Nous nous sommes intéressés dans cette thèse aux acides gras. Ce sont des molécules très simples, constituées d'une chaîne carbonée saturée et non ramifiée (la queue hydrophobe) et d'un groupement COOH (la tête polaire) qui porte un moment dipolaire. La figure I-1 donne la liste des principaux acides étudiés en films à l'interface eau-air. La solubilité des acides gras dépend de la longueur de la chaîne aliphatique, du pH de l'eau (de l'ionisation de la tête polaire) et de la température.

2- Notion de tension superficielle

Les molécules situées à une interface telle que celle entre l'air et l'eau n'ont pas le même environnement que celles du volume. Créer une interface coûte donc une énergie de surface, proportionnelle à l'aire de la surface : pour augmenter l'aire d'une quantité dS, il faut fournir un travail : $\delta W=\gamma dS$

où γ est appelée tension interfaciale pour une interface liquide-liquide ou tension superficielle pour une interface liquide-gaz. Elle est exprimée en mN/m. γ peut aussi être définie en terme de force par unité de longueur : pour déplacer la limite d'une surface d'une quantité dx, il faut fournir une force proportionnelle à la longueur l de la ligne déplacée,

c'est-à-dire un travail : $\delta W=Fdx=\gamma l.dx$ (figure I-2). Les méthodes de mesure de γ sont basées sur cette deuxième définition.
La tension superficielle dépend du liquide et de la température. Celle de l'eau pure est élevée, 72.8mN/m à 20°C.

3- Les films formés par les molécules amphiphiles à l'interface eau-air

Les structures formées dans l'eau ou à sa surface par les molécules amphiphiles dépendent d'une part de la nature de la molécule (moment dipolaire ou charge de la tête polaire, longueur de la chaîne hydrophobe) et d'autre part des conditions thermodynamiques (température, pH).

Les films de Langmuir

Lorsque les molécules amphiphiles sont insolubles, elles peuvent former des films d'épaisseur monomoléculaire à l'interface eau-air, appelés films de Langmuir (figure I-3 b). Dans le cas des acides gras, il est possible d'obtenir de tels films lorsque la longueur de la chaîne aliphatique est supérieure ou égale à 14 atomes de carbone (sur eau à pH 2). Lorsque le pH augmente, la tête polaire s'ionise partiellement puis complètement et la solubilité des molécules augmente (le pKa des acides gras à l'interface eau-air est 7).

Pour obtenir un film de Langmuir, deux méthodes peuvent être employées. La première consiste à déposer les molécules amphiphiles directement sous forme de cristal tridimensionnel et à les laisser s'étaler spontanément. La seconde méthode consiste à dissoudre les molécules dans un solvant volatil et mouillant l'eau, en général le chloroforme ou l'hexane, et à déposer ensuite à l'aide d'une microseringue quelques gouttes de cette solution à la surface de l'eau. Les gouttes s'étalent et couvrent aussitôt toute la surface de l'eau. L'évaporation du solvant se fait en quelques minutes et laisse un film d'épaisseur monomoléculaire de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. C'est cette méthode que nous avons utilisée car la quantité de produit composant la monocouche est connue.

Pour les films de Langmuir, la tension superficielle γ est simplement, à température et pH fixés, une fonction de la densité surfacique de la monocouche ou de son inverse, l'aire par molécule ou aire par tête polaire A. On peut faire varier A en comprimant le film.

Les films de Gibbs et l'isotherme de Gibbs

Lorsque les molécules amphiphiles sont solubles, elles forment, du fait de leur attirance pour l'interface eau-air, un film monomoléculaire à la surface de leur solution,

Formule chimique	Nomenclature officielle	Nom usuel
$C_7H_{15}COOH$	acide octanoïque	acide caprylique
$C_9H_{19}COOH$	acide décanoïque	acide caprique
$C_{11}H_{23}COOH$	acide dodécanoïque	acide laurique
$C_{13}H_{27}COOH$	acide tétradécanoïque	acide myristique
$C_{14}H_{29}COOH$	acide pentadécanoïque	
$C_{15}H_{31}COOH$	acide hexadécanoïque	acide palmitique
$C_{17}H_{35}COOH$	acide octadécanoïque	acide stéarique
$C_{19}H_{39}COOH$	acide cosanoïque	acide arachidique
$C_{20}H_{41}COOH$	acide héneicosanoïque	
$C_{21}H_{43}COOH$	acide docosanoïque	acide béhénique

Figure I-1
Liste des principaux acides carboxyliques étudiés en films à l'interface eau-air.

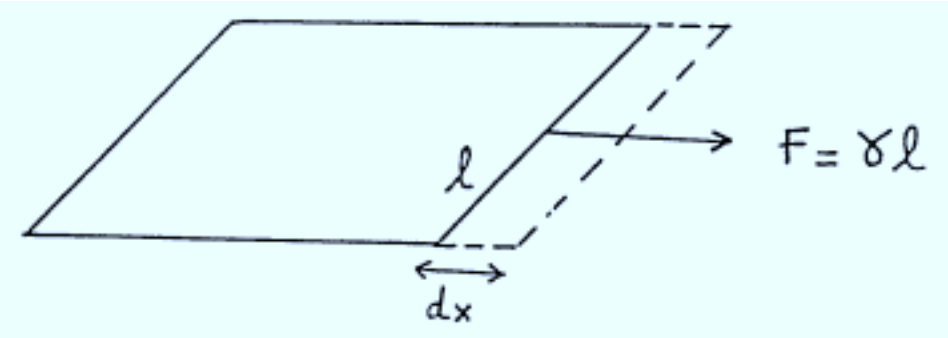


Figure I-2
Illustration de la définition de la tension superficielle.

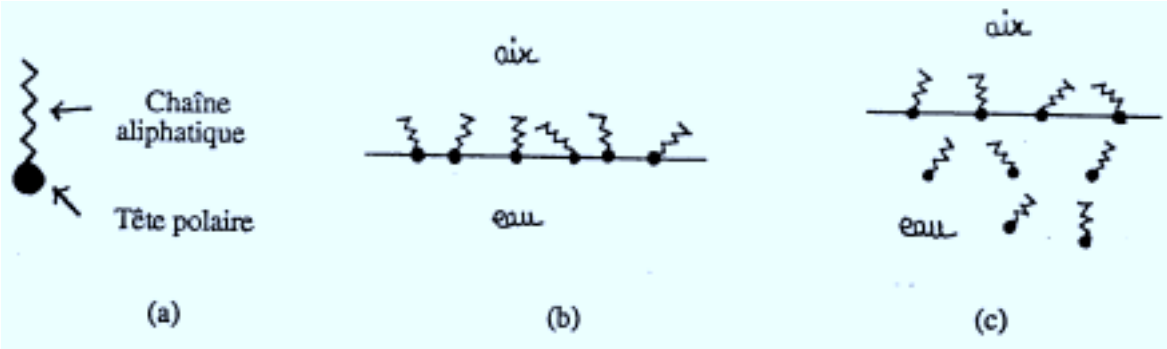


Figure I-3
(a) molécule amphiphile (b) film de Langmuir (c) film de Gibbs

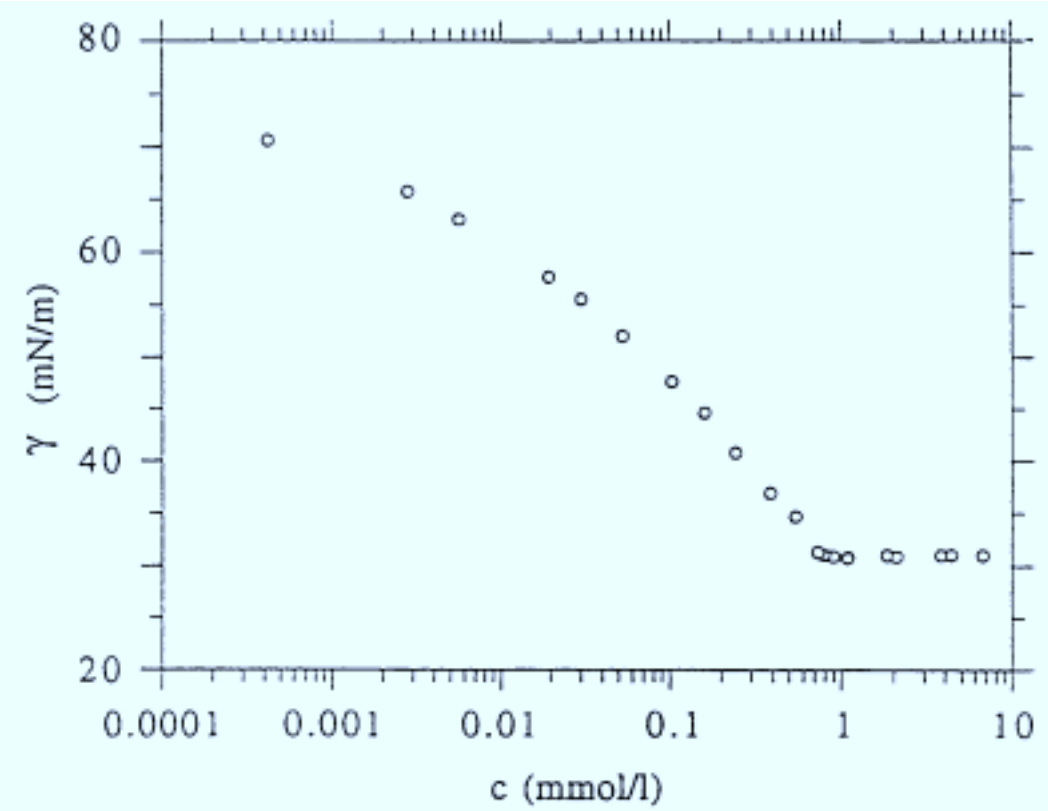


Figure I-4
Tension superficielle d'une solution de $C_{10}E_5$ en fonction de sa concentration (E.K. Mann, thèse Paris 6, 1992)

appelé film de Gibbs (figure I-3 c). Un équilibre s'établit entre le film et les molécules en solution.

La densité bidimensionnelle Γ du film dépend de la concentration c de la solution. Pour de tels films, la tension superficielle γ est donc une fonction de c. La densité de molécules à l'interface, Γ, peut être déduite de la courbe de tension superficielle γ fonction de c, à partir de l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT}\frac{\partial\gamma}{\partial c}$$

La figure I-4 montre un exemple de courbe $\gamma(c)$ (isotherme de Gibbs). A basse concentration, γ diminue avec une pente de plus en plus grande lorsque c augmente, donc le film adsorbé est de plus en plus dense. Puis la pente $\partial\gamma/\partial c$ devient constante : la densité du film de surface ne varie plus, le film est saturé. A partir d'une concentration, appelée concentration micellaire critique (cmc), il se forme en solution des agrégats de molécules amphiphiles de telle manière que les chaînes hydrophobes des molécules ne soient pas en contact avec l'eau : micelles sphériques ou cylindriques, phases lamellaires, phases cubiques formées de micelles ou de cylindres enchevêtrés (au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente).

II- Caractérisation thermodynamique des films de Gibbs et de Langmuir

Les grandeurs thermodynamiques associées à ces systèmes bidimensionnels sont, par analogie avec celles qui caractérisent les systèmes tridimensionnels, la pression de surface, l'aire par molécule et la température.

1- Définition de la pression de surface

Grâce à leurs deux parties d'affinité différente, les molécules amphiphiles formant un film à l'interface eau-air constituent un intermédiaire entre l'eau qui est un liquide polaire et l'air qui est non polaire. Ainsi, elles abaissent la tension superficielle γ_O de l'eau pure. On appelle pression de surface la diminution de la tension superficielle γ_O de l'eau pure due à la présence de la monocouche :

$$\Pi=\gamma_O-\gamma$$

où γ est la tension superficielle de l'eau recouverte de la monocouche. Π s'exprime donc en mN/m.

La pression d'équilibre à l'étalement d'un film, notée ESP, est définie comme la pression d'équilibre entre une monocouche et des cristaux tridimensionnels du produit. Elle se mesure à partir de la première méthode de fabrication des films de Langmuir, exposée ci-dessus (déposition des molécules sous forme de cristal). Par ce processus, la

monocouche obtenue est à l'équilibre thermodynamique car les molécules la constituant se sont étalées spontanément à la surface de l'eau. Mais lorsque les films sont fabriqués à partir d'une solution dans un solvant, leur pression de surface dépasse très souvent la pression d'équilibre ce qui signifie que beaucoup de phases denses sont métastables. La pression à laquelle la monocouche commence effectivement à coexister avec une phase tridimensionnelle (le collapse), appelée pression de collapse, peut être bien supérieure à l'ESP si la compression est réalisée rapidement. La pression de collapse dépend de la vitesse de compression et de la température. Cela signifie qu'il faut fournir une pression égale à la différence entre la pression de collapse et l'ESP pour nucléer la phase tridimensionnelle. Une fois que les cristaux tridimensionnels sont apparus, la pression diminue jusqu'à sa valeur d'équilibre, l'ESP.

2- Mesure de la pression de surface

Pour mesurer la pression de surface des films à l'interface eau-air, deux méthodes sont le plus souvent utilisées : la balance de Langmuir et la lame de Wilhelmy.

La balance de Langmuir

La balance de Langmuir permet une mesure directe de la pression de surface Π. Une cuve est divisée en deux compartiments par une barrière mobile. L'un des compartiments contient de l'eau recouverte de la monocouche tandis que l'autre contient uniquement de l'eau pure. La résultante des forces exercées sur la barrière est alors directement proportionnelle à la pression de surface et à la longueur L de la barrière. Ceci est schématisé sur la figure I-5.

La lame de Wilhelmy

La lame de Wilhelmy qui donne accès à la tension superficielle γ est la méthode qui a été utilisée ici car elle est aussi applicable aux films de Gibbs. L'une des extrémités d'une lame est plongée dans le liquide, l'autre est reliée à un capteur de force (Riegler&Kirstein). Il s'exerce sur la lame une force verticale dirigée vers le bas, comprenant le poids de la lame, la poussée d'Archimède et la tension superficielle :

$$F = \rho_l elL\, g - \rho_e elh\, g + 2(e+l)\cos\theta\, \gamma$$

ρ_l et ρ_e sont les densités respectives de la lame et de l'eau, g est l'accélération de la pesanteur. e est l'épaisseur de la lame, l et L sont sa hauteur et sa largeur et h est la hauteur de la partie immergée. θ est l'angle de contact entre la lame et le liquide (figure I-6). Pour déterminer la pression de surface, il faut mesurer cette force exercée sur la lame pour l'eau pure et pour l'eau recouverte de la monocouche. Le capteur est en général muni d'un

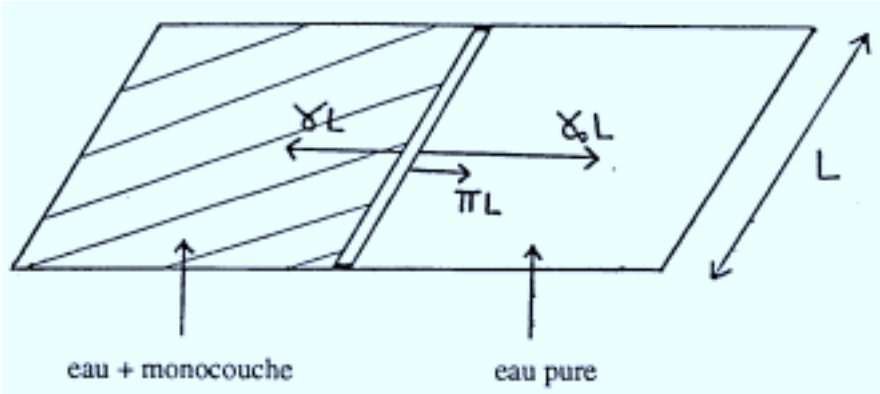


Figure I-5
Principe de la balance de Langmuir : L'eau pure exerce sur la barrière une force $\gamma_0 L$ et la monocouche une force γL; la force résultante est ΠL.

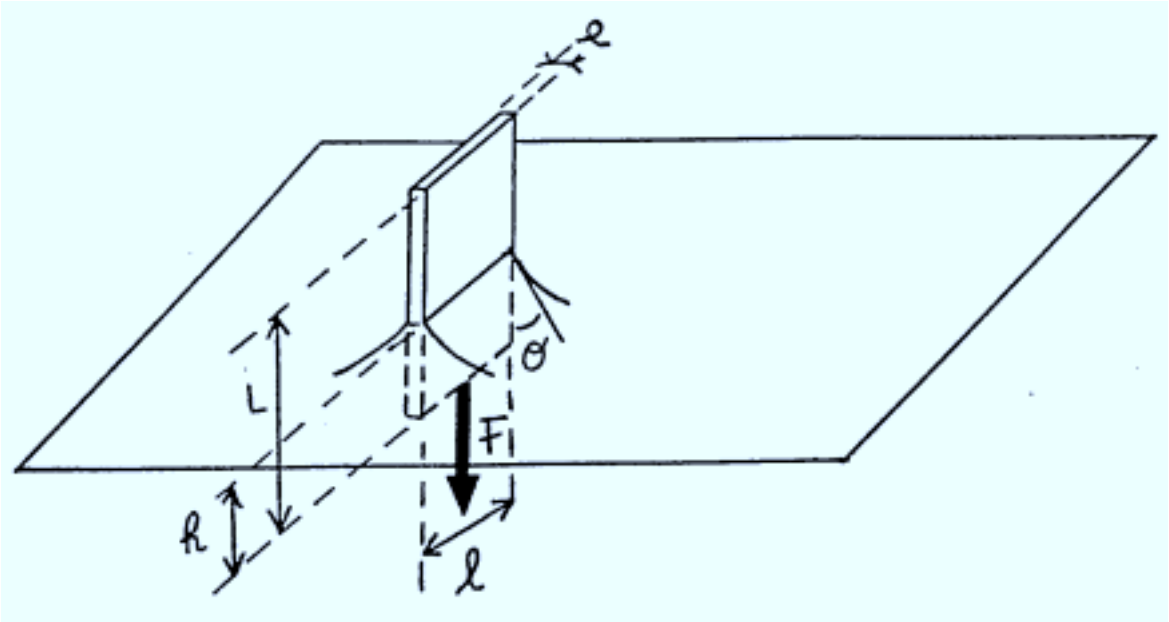


Figure I-6
Principe de la lame de Wilhelmy. La force F exercée sur la lame est :
$F = \rho_l elL\, g - \rho_e elh\, g + 2(e+l)\cos\theta\, \gamma$

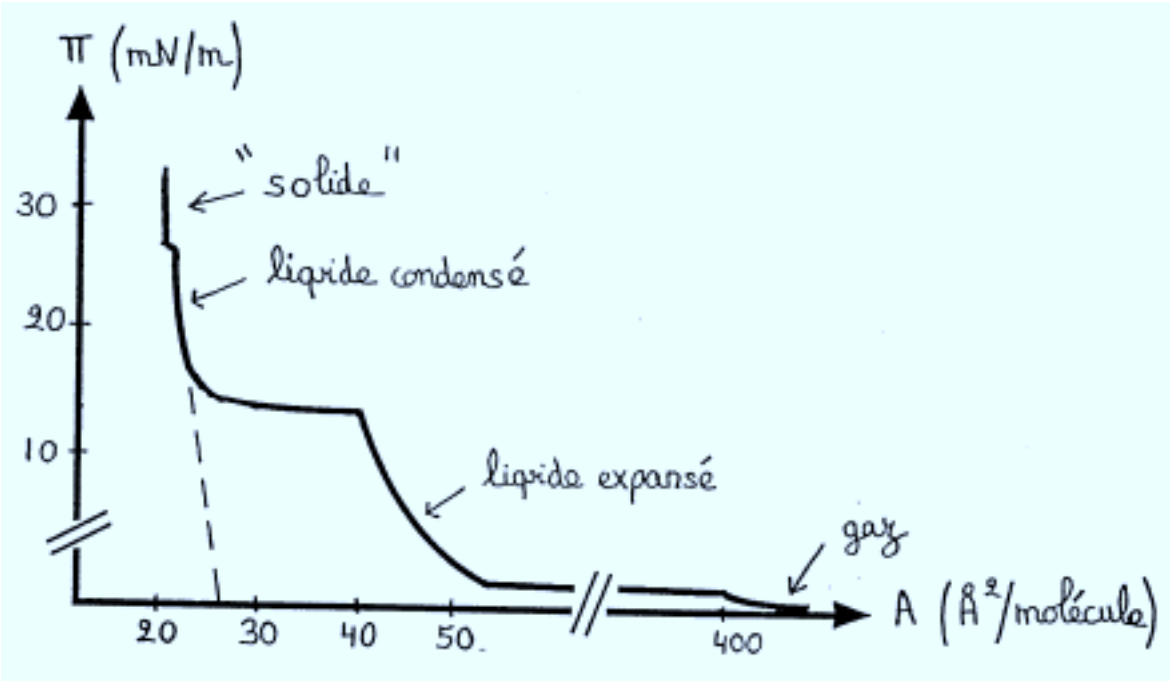


Figure I-7
Une isotherme typique d'un acide gras.

système de rétroaction : on mesure la différence de force ΔF à exercer sur la lame pour que sa hauteur immergée h soit la même dans l'eau pure et dans l'eau recouverte du film :

$$\Delta F = 2(e+l)\,[\,\gamma_O \cos\theta_O - \gamma \cos\theta\,]$$

où θ_O et θ sont les angles de contact respectivement entre l'air et l'eau pure et entre l'air et l'eau recouverte de la monocouche. Comme on ne connaît pas les valeurs de ces angles pour des lames quelconques (platine, mica...), on utilise une lame en papier filtre : l'eau mouille totalement le papier, ainsi θ_O et θ sont nuls. La pression de surface s'écrit alors :

$$\Pi = \frac{\Delta F}{2(e+l)}$$

Cette méthode nécessite au préalable un calibrage de l'appareil : on ajuste le zéro de pression avec l'eau pure puis on étalonne l'appareil avec un composé dont on connaît la pression de surface. Le calibrage doit être renouvelé à chaque fois que l'on change le papier, c'est-à-dire pour chaque nouvelle molécule amphiphile étudiée (le papier filtre est difficilement nettoyable).

3- Les isothermes

Dans le cas des films de Langmuir, une isotherme est une courbe représentant la pression de surface Π en fonction de l'aire par molécule A, à température fixée. Ces courbes ont révélé dans le cas des acides gras l'existence de nombreuses phases bidimensionnelles. Les transitions de phases du premier ordre correspondent aux plateaux de pression de surface tandis que celles du second ordre se traduisent par des ruptures de pente. La figure I-7 montre un exemple d'isotherme obtenue pour un acide gras. Lorsque l'aire par molécule décroît, le film passe successivement par les phases gazeuse, liquide expansé, liquide condensé, puis "solide", avant de collapser. Ces phases sont décrites en détail au paragraphe IV-1. On peut observer sur l'isotherme que la transition entre le liquide expansé et le liquide condensé se manifeste par un plateau de transition qui n'est pas parfaitement horizontal. A cause de cette caractéristique, la question de l'ordre de cette transition est longtemps restée en suspens. La preuve qu'il s'agit bien d'une transition de phase du premier ordre n'a pu être apportée qu'après le développement de techniques complémentaires d'étude des films de Langmuir, en particulier la microscopie de fluorescence qui permet une visualisation directe des deux phases en coexistence. De plus, ces techniques ont confirmé que les appellations liquide condensé et solide cachent en réalité une grande variété de phases.

Les diagrammes de phases donnant la position des différentes phases en fonction de la pression de surface et de la température sont obtenus en traçant les différents isothermes. Une description détaillée du diagramme de phases des acides gras, comprenant les résultats d'autres expériences, est donnée au paragraphe IV.

Dans le cas des films de Gibbs, l'aire par molécule n'est pas connue précisément. Si les solutions de molécules amphiphiles sont très diluées, l'adsorption d'un film à la surface est très lente. On peut éliminer l'éventuel film déjà présent à l'interface lorsque la solution est versée dans la cuve (en aspirant la surface) et suivre l'adsorption du film en fonction du temps, depuis une pression de surface nulle. On mesure alors la pression de surface en fonction du temps. Des transitions de phases sont éventuellement observées pendant l'adsorption du film.

III- Quelques techniques d'étude des monocouches à l'interface eau-air

Nous décrivons brièvement dans ce paragraphe quelques techniques expérimentales d'étude des films de molécules amphiphiles à l'interface eau-air, et en particulier celles qui ont contribué à la connaissance des différentes phases existant dans ces films : la microscopie de fluorescence et les potentiels de surface à l'échelle macroscopique, la diffraction et la réflectivité des rayons X à l'échelle microscopique. La technique de microscopie à l'angle de Brewster, utilisée dans cette thèse est décrite au paragraphe B.

1- La microscopie de fluorescence

Cette technique [2,3], utilisée depuis le début des années 80 pour l'étude des films de Langmuir, donne des informations à l'échelle macroscopique. Elle permet une observation directe des coexistences de phases lors de transitions du premier ordre. Une faible proportion (<1%) de sondes fluorescentes amphiphiles est introduite dans la monocouche. C'est la différence de solubilité des sondes entre les phases qui coexistent qui introduit un contraste optique. Les sondes sont en général d'autant moins solubles que la phase est dense et ordonnée. La microscopie de fluorescence peut aussi permettre de mettre en évidence l'anisotropie optique éventuelle des phases lorsque la fluorescence des sondes est excitée par une lumière polarisée [4, 5].

L'inconvénient de cette technique est que les sondes fluorescentes sont des impuretés qui peuvent perturber la monocouche. Même en très faible quantité, les sondes peuvent agir sur la forme et la croissance des domaines en coexistence. Elles peuvent aussi avoir un effet lors des transitions de phases, en particulier près d'un point critique. Les transitions de phases étudiées dans cette thèse par microscopie à l'angle de Brewster ont été observées parallèlement en microscopie de fluorescence par l'équipe de C.M. Knobler à Los-Angeles, avec le même échantillon de molécules amphiphiles; un effet des sondes a été mis en évidence lors d'une transition entre deux phases denses anisotropes (cf chapitre II). D'autre part, la solubilité des sondes fluorescentes est très faible dans les phases denses, qui sont ainsi difficiles à étudier par cette méthode.

2- Le potentiel de surface

Les mesures de potentiel de surface [6] permettent d'accéder à la composante normale du moment dipolaire des molécules amphiphiles composant le film. Elles consistent à mesurer la modification de la différence de potentiel électrique de part et d'autre de l'interface eau-air lorsqu'une monocouche y est déposée. Des mesures de potentiel de surface ont été effectuées pendant cette thèse. Elles sont exposées au chapitre IV. Le dispositif expérimental utilisé est aussi décrit dans ce chapitre. Nous verrons que les interprétations des mesures sont difficiles car la valeur de la constante diélectrique de la monocouche est inconnue; pour cette raison, une modélisation de l'interface est nécessaire.

3- La diffraction des rayons X

L'utilisation récente (fin des années 80) de la diffraction des rayons X pour l'étude des films de Langmuir a fait progresser d'un grand pas la connaissance de la structure microscopique des différentes phases. La difficulté de cette technique pour l'étude de ces systèmes provient du faible signal de diffraction généré par une monocouche. De ce fait, elle nécessite l'emploi de sources puissantes et n'est applicable qu'aux phases denses. La diffraction de rayons X en incidence rasante [7, 8, 9] a l'avantage de donner un signal qui provient uniquement de la monocouche, sans contribution de la sousphase. En effet, l'angle d'incidence du faisceau (mesuré par rapport à la normale à la surface de l'eau) est supérieur à l'angle critique au-dessus duquel la réflexion est totale. Ainsi l'onde évanescente résultante pénètre à moins de 10 nm sous la surface et est diffractée par la structure interne de la monocouche.

La diffraction des rayons X en incidence rasante permet d'obtenir l'arrangement moléculaire dans le plan de l'interface. La position des pics d'intensité en fonction de la composante dans le plan Q_X du vecteur de diffusion informe sur la nature du réseau cristallin bidimensionnel. La largeur des pics à mi-hauteur donne la longueur de corrélation de l'ordre positionnel. De plus, il est possible de déterminer l'orientation des chaînes aliphatiques des molécules par rapport à la normale à la surface en étudiant les profils de diffraction dans la direction perpendiculaire à l'interface.

Il faut préciser que les figures de diffraction obtenues ne permettent pas une détermination directe des positions des atomes; leur interprétation nécessite l'utilisation de modèles. Il existe donc une certaine incertitude sur les structures cristallographiques déduites de ces expériences.

4- La réflectivité des rayons X [10, 11, 12]

La mesure de la réflectivité d'une monocouche en fonction de l'angle d'incidence permet d'obtenir la densité électronique dans la direction normale à l'interface, ainsi que l'épaisseur et la rugosité de l'interface.

IV- Le diagramme de phases des acides gras [13, 14]

L'existence d'un grand nombre de phases dans le diagramme de phases des acides gras a d'abord été révélée par le tracé d'isothermes, c'est-à-dire des mesures de pression de surface en fonction de l'aire par molécule, à température fixée [15]. La grande diversité des phases mises en évidence par ces expériences n'a pu être confirmée que plusieurs dizaines d'années plus tard grâce, à l'échelle macroscopique, à la microscopie de fluorescence (début des années 1980) puis à la microscopie à l'angle de Brewster (1991) et du point de vue de la structure à l'échelle moléculaire, grâce à la diffraction des rayons X (fin des années 1980). Ces expériences ont montré que les plateaux observés sur les isothermes, bien que très imparfaitement horizontaux, correspondaient bien à des transitions de phases du premier ordre et que certaines ruptures de pentes presque imperceptibles étaient bien dues à des changements de phases. Ce diagramme s'est avéré universel (au moins qualitativement) pour les acides gras : il suffit de translater l'échelle de température vers la droite de 5 à 10°C par atome de carbone en moins dans la chaîne aliphatique. De plus, de nombreuses phases sont similaires à celles observées dans les monocouches de certains alcools à longues chaînes et des esters.

Une très grande richesse de phases a ainsi été mise en évidence et le diagramme de phase des acides gras apparaît très complexe. La figure I-8 montre ce diagramme établi par Bibo et al [13], auquel on a rajouté la phase Overbeck, découverte récemment [18]. En plus des phases analogues aux phases tridimensionnelles (gaz, liquide et cristal), le diagramme comporte des phases intermédiaires entre le liquide et le cristal, appelées mésophases. En outre, une correspondance entre ces mésophases et celles des cristaux liquides smectiques a été établie. Une mésophase est caractérisée par un ordre positionnel à courte-portée des molécules et un ordre orientationnel à quasi longue-portée des directions entre molécules (figure I-9). L'ordre à quasi longue-portée signifie que les corrélations décroissent comme une loi de puissance alors que l'ordre à courte portée est lié à une décroissance exponentielle des corrélations. Les mésophases observées jusqu'à présent dans les acides gras sont aussi souvent appelées phases hexatiques car le réseau formé par les têtes polaires est localement hexagonal ou hexagonal peu distordu (c'est-à-dire rectangulaire centré).

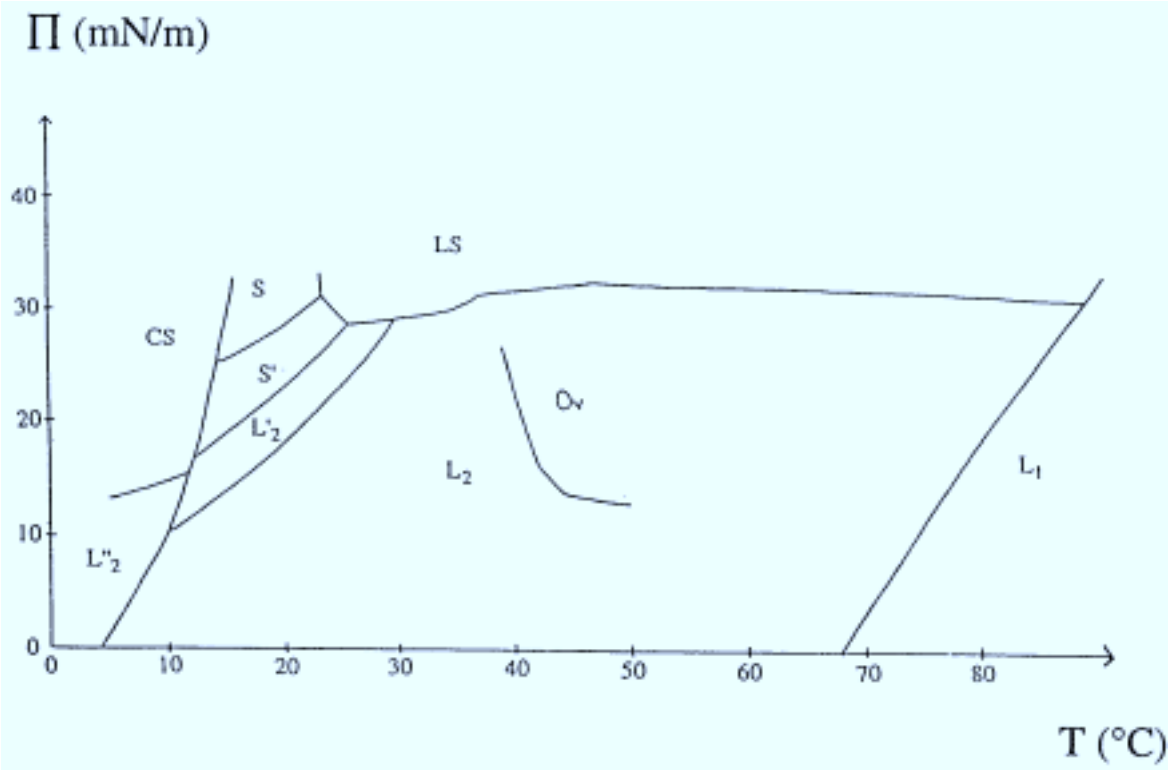


Figure I-8

Diagramme de phases généralisé des acides gras [13]: pression de surface en fonction de la température. On a rajouté à ce diagramme la phase Ov [18]. Le pH de l'eau est 2. L'échelle des températures est donnée pour l'acide béhénique. Il faut la décaler vers la droite de 5 à 10°C par atome de carbone en moins dans la chaîne aliphatique.

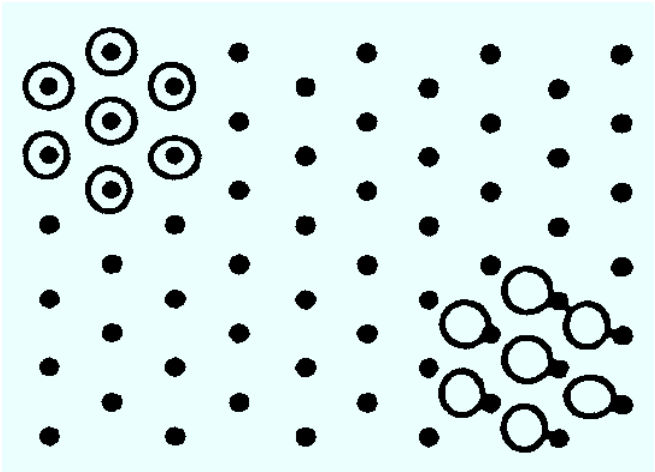


Figure I-9

Définition d'une mésophase : illustration, dans le cas d'un réseau hexagonal, d'un ordre à courte portée de la position des molécules mais à longue portée des directions entre molécules.

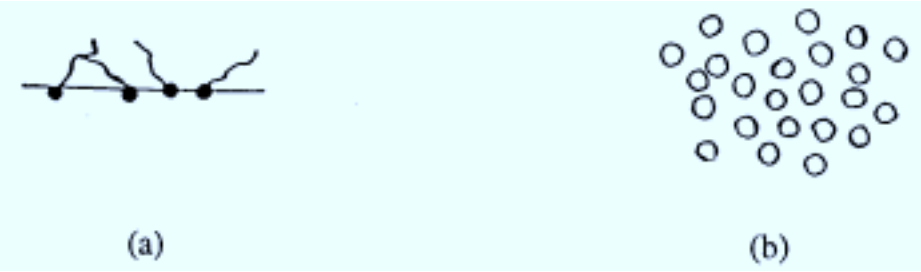


Figure I-10
La phase liquide expansé : (a) vue de côté, (b) vue de dessus.

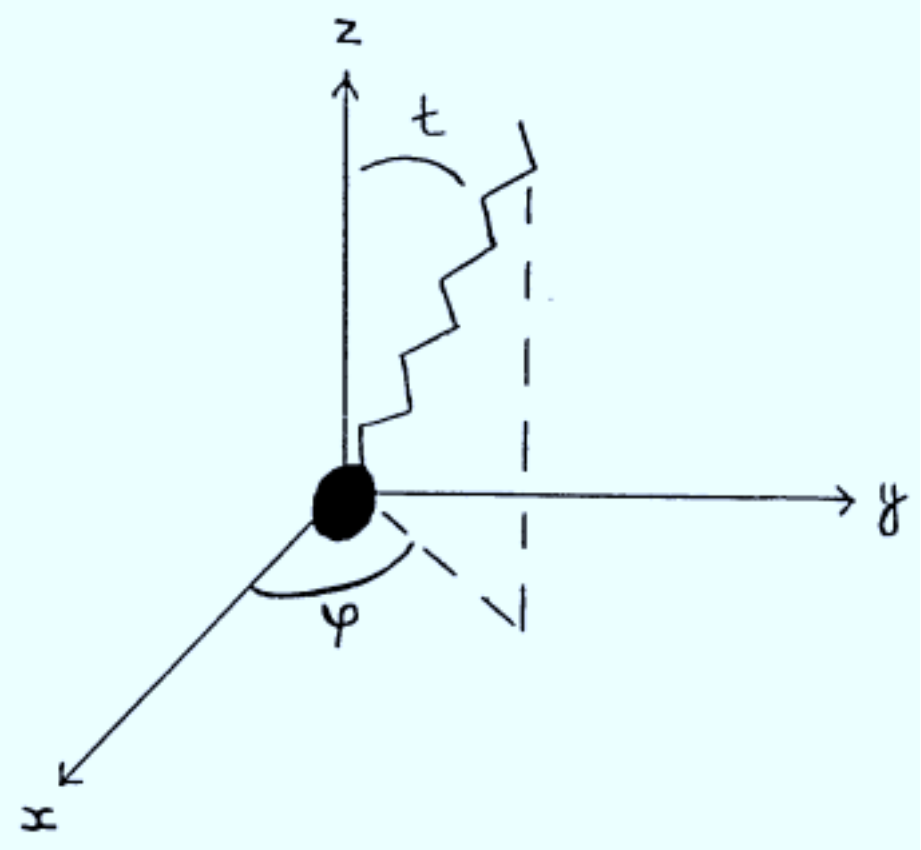


Figure I-11
Définition de l'angle d'inclinaison t et de l'angle azimuthal φ.

Les molécules amphiphiles étant composées de deux parties, la chaîne aliphatique, qui peut prendre différentes conformations, et la tête polaire, le nombre de degrés de liberté de ces molécules est très grand. Il peut donc exister une grande variété de phases. Dans les mésophases observées, les chaînes sont étirées vers l'air en conformation "zig-zag" ou "all-trans". Les mésophases peuvent différer :

- par l'arrangement des têtes polaires dans le plan (réseau hexagonal ou rectangulaire centré).
- par l'orientation des chaînes par rapport à la normale à la surface de l'eau (chaînes inclinées ou redressées).
- dans le cas où les chaînes sont inclinées, par la direction d'inclinaison par rapport au réseau.
- par la liberté de rotation des chaînes autour de leur axe.

1- Description des phases

a) La phase gazeuse

Cette phase n'a pas été représentée sur le diagramme de phases. Elle se situe à basse pression de surface et haute température. Elle est analogue à la phase gazeuse tridimensionnelle : les molécules sont éloignées les unes des autres, sans aucun ordre de position; les chaînes sont désordonnées et probablement couchées à la surface de l'eau; la compressibilité de cette phase est très grande.

Elle peut coexister avec les phases L_1, L_2 et L''_2, suivant la température.

b) La phase liquide

C'est la phase notée L_1 sur le diagramme. Elle est appelée liquide expansé. Elle est analogue à la phase liquide tridimensionnelle. Les molécules sont en faible interaction et les chaînes sont désordonnées (figure I-10). Cependant, sa compressibilité est très grande par rapport au liquide tridimensionnel. Cette grande compressibilité est attribuée à l'élimination progressive des défauts de conformation des chaînes lorsqu'elle est comprimée : lorsque les molécules se rapprochent, les chaînes s'étirent dans la direction verticale et adoptent une configuration dite "zig-zag" ou "all-trans" (figure I-11).

Elle est séparée de la phase gazeuse par une ligne qui s'arrête à un point critique.

c) Les mésophases "inclinées": L_2, L'_2, L''_2, Ov

Dans ces quatre mésophases appelées aussi phases "liquides condensés", les molécules sont inclinées par rapport à la normale à la surface de l'eau. L'angle d'inclinaison

t est fixe à température et pression de surface données mais la projection de la molécule dans le plan de la surface de l'eau peut prendre différentes orientations. On notera **c** le vecteur unitaire ayant pour support la direction de la projection de la molécule sur le plan horizontal et φ l'angle azimuthal correspondant (figure I-11). φ peutdonc varier de 0 à 2π dans ces mésophases. De plus, ces mésophases sont dites "verrouillées" car la direction d'inclinaison des molécules est fixe par rapport aux directions intermoléculaires. Ainsi, les molécules sont inclinées vers un premier voisin dans les phases L_2 et L''_2 et vers un second voisin dans les phases L'_2 et Ov.

Les phases L_2 et L'_2

Les phases L_2 et L'_2 ont été les premières mésophases inclinées observées par diffraction de rayons X. La maille hexagonale du réseau moléculaire est déformée et allongée dans la direction d'inclinaison des molécules, ce qui donne un réseau rectangulaire centré (figure I-12). D'autre part, la mesure de l'aire par molécule dans le plan normal à la chaîne montre qu'elle est suffisamment grande pour permettre la rotation des chaînes aliphatiques des molécules autour de leur axe. Il est donc probable que les chaînes aient liberté de rotation, au moins aux températures les plus élevées (ce n'est cependant qu'une hypothèse).

La longueur de corrélation de l'ordre positionnel est de l'ordre de 50 paramètres de maille dans ces deux phases. Cependant, l'observation des pics de diffraction montre qu'il existe une anisotropie des corrélations positionnelles; ainsi la longueur de corrélation de l'ordre positionnel est cinq fois plus petite suivant la direction d'inclinaison des molécules (de l'ordre de 10 paramètres de maille) que perpendiculairement à celle-ci. Cela provient certainement de fluctuations de l'angle d'inclinaison des molécules.

La phase L''_2

La phase L''_2, observée sur les isothermes de compression à basse température, n'a été étudiée qu'une seule fois par diffraction de rayons X, dans une monocouche d'acide héneicosanoïque (C_{21}). La phase était appelée B [16]. D'après ces expériences, elle est analogue à la phase smectique K. Comme dans la phase L_2, les molécules sont inclinées vers un premier voisin et le réseau est rectangulaire centré. Par contre, la liberté de rotation des chaînes est perdue à ces températures : les chaînes sont figées de telle manière que la maille a une structure en chevrons (figure I-12). Cette disposition en chevrons des chaînes aliphatiques résulte de l'anisotropie des chaînes des molécules d'acides gras : les chaînes vues de dessus n'ont pas la symétrie de rotation. La structure en chevrons est obtenue lorsque la chaîne de la molécule qui est au centre de la maille rectangulaire n'est pas

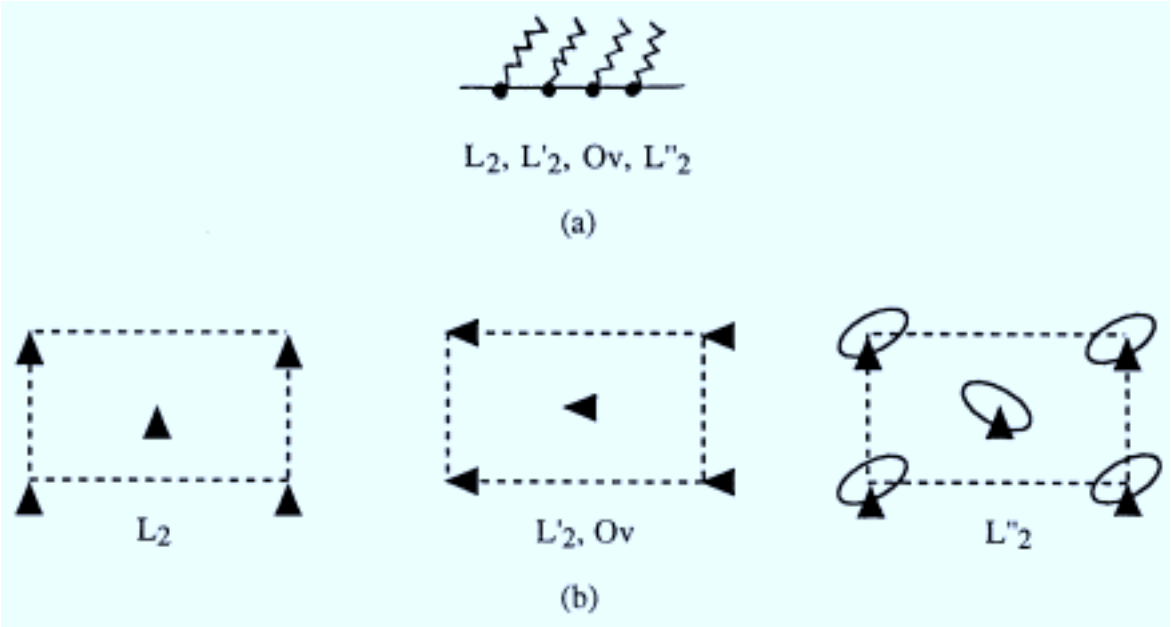


Figure I-12

Les phases inclinées :
(a) vues de côté
(b) les mailles rectangulaires : les triangles indiquent la direction d'inclinaison des chaînes; les ellipses dans la phase L''_2 indiquent que les chaînes ont perdu leur liberté de rotation, la maille a une structure en chevrons.

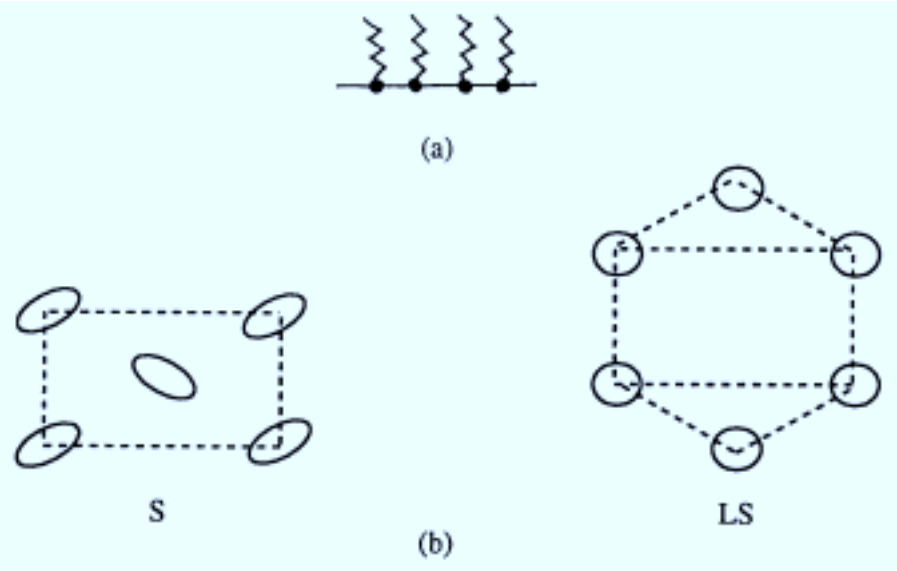


Figure I-13

Les mésophases redressées :
(a) vues de côté.
(b) les mailles : dans la phase S, la maille est rectangulaire avec une structure en chevrons; dans la phase LS, les cercles indiquent que les chaînes ont liberté de rotation sur elles-mêmes, la maille est hexagonale.

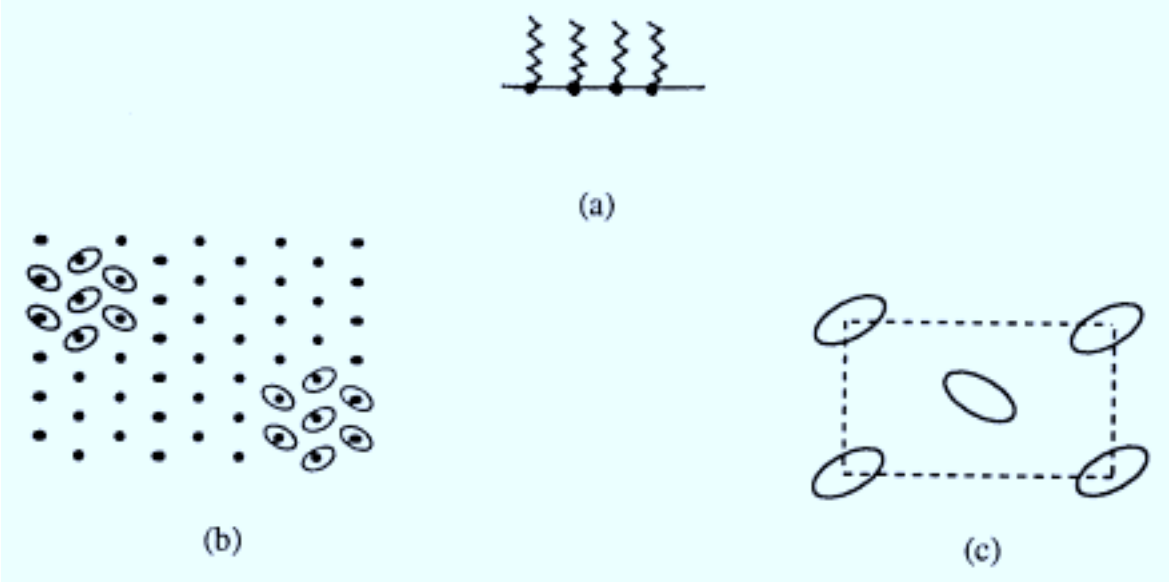


Figure I-14

La phase cristalline CS :
(a) vue de côté.
(b) illustration de l'ordre positionnel et orientationnel à longue portée.
(c) la maille rectangulaire avec une structure en chevrons.

tournée de la même façon que les chaînes des molécules qui sont au sommet du rectangle; les chaînes sont alors imbriquées.

Cette phase L''_2 est classée parmi les mésophases dans le diagramme de phases de Bibo et al mais, d'après des expériences récentes de diffraction de rayons X, il pourrait s'agir d'une phase cristalline [17].

La phase Ov

La phase Overbeck (Ov) est une nouvelle mésophase découverte en 1993 par microscopie à l'angle de Brewster [18]. La transition entre cette phase et la phase L_2 n'est pas décelable sur les isothermes de compression. Des expériences de diffraction de rayons X [19] ont permis de déterminer sa structure. Le réseau est rectangulaire centré et les chaînes aliphatiques sont inclinées vers un second voisin (figure I-12). Les molécules ont liberté de rotation autour de leur axe. L'étude par rayons X de la transition L_2-Ov montre que la structure de chacune des phases au voisinage de la transition est hexagonale dans le plan perpendiculaire aux chaînes et qu'il n'y a pas de discontinuité du paramètre du réseau dans ce plan (a_p) à la transition. L'angle d'inclinaison t des chaînes est lui-aussi continu à la transition. L'aire par molécule dans le plan horizontal A ne dépend que de a_p et t, elle ne varie donc pas à la transition: $A=A_p/\cos(t)=\sqrt{3/2}\ *a_p^2/\cos(t)$ où A_p est l'aire par molécule dans le plan perpendiculaire aux chaînes. La direction d'inclinaison est donc le seul paramètre qui change à la transition; cela explique l'absence de plateau ou de rupture de pente sur les isothermes.

d) Les mésophases "redressées": LS et S

Les chaînes aliphatiques des molécules sont normales à la surface de l'eau.

La phase "super-liquide" LS (classée aussi parmi les phases "liquides condensés") est la seule mésophase qui possède un réseau parfaitement hexagonal (figure I-13). Comme les chaînes aliphatiques des molécules d'acides gras ne sont pas isotropes (leur section latérale n'est pas circulaire), la symétrie hexagonale est attribuée à la rotation des chaînes autour de leur axe. C'est l'analogue de la phase smectique BH.

Dans la phase "solide" S, la liberté de rotation des molécules est perdue : la symétrie axiale est brisée, le réseau devient rectangulaire centré avec une structure en chevrons des chaînes (figure I-13). C'est l'analogue de la phase smectique E.

La longueur de corrélation de l'ordre positionnel est inférieure à 54 paramètres de maille dans ces deux phases.

e) La phase cristalline CS

Jusqu'à récemment, la phase CS était la seule phase qui possédait les caractéristiques d'un cristal bidimensionnel; il faut sans doute maintenant ajouter la phase L''_2. La figure de diffraction dans le plan est composée de deux pics très bien résolus dont la position ne change pratiquement pas lorsqu'on comprime le film. Cette phase est donc caractérisée par un ordre de position à quasi longue-portée : la longueur de corrélation de l'ordre positionnel est supérieure à 160 longueurs de maille, limite inférieure donnée par les études par rayons X. Le réseau moléculaire est compact: l'aire par molécule est inférieure à 19Å^2. Il s'agit d'un réseau rectangulaire centré avec une structure en chevrons des chaînes aliphatiques, celles-ci étant verticales (figure I-14). La compressibilité de cette phase est très faible: inférieure à 3.10^{-4}m/mN, alors que par exemple celle de la phase L_2 est de 8.10^{-3}m/mN.

2- De nouvelles phases

De récentes observations par diffraction de rayons X ainsi que des études plus précises d'isothermes ont apporté des données supplémentaires :

• Une nouvelle phase, appelée S', située à pression intermédiaire entre la phase L'_2 et la mésophase S a été postulée par Bibo d'après des isothermes [13] (figure I-8). Dans l'acide béhénique, une très petite rupture de pente qui correspondrait à la transition L'_2-S' a été observée entre 13°C et 22°C. La faible rupture de pente indique que les variations d'aire par molécule et de compressibilité sont très petites lors de cette transition. Cette phase n'a jamais été observée en rayons X. D'après Bibo, sa structure en ferait l'analogue de la phase smectique H : molécules inclinées vers un second voisin, maille rectangulaire centrée contenant deux molécules non rotatives (ce qui correspond à une structure en chevrons des chaînes aliphatiques). A la transition L'_2-S', il y aurait donc perte de la liberté de rotation des chaînes. Toutefois cette affirmation semble en contradiction avec les études récentes de Peterson [20].

• Des expériences de diffraction de rayons X effectuées par Shih [21] dans les phases S et LS sur des monocouches d'acide héneicosanoïque (C_{21}) seraient en faveur de l'existence d'une phase intermédiaire entre ces deux phases dans une gamme de température très étroite. Cette phase, appelée rotateur I, apparaît aussi sur les isothermes. Comme dans la phase S, les chaînes aliphatiques des molécules sont verticales, la maille est rectangulaire. Cependant, une discontinuité des paramètres de maille correspondant à la transition rotateur I - S est observée lorsqu'on fait varier la température. Ainsi, lorsque la température est abaissée depuis la phase LS jusqu'à la phase S, le paramètre b/a (a et b sont les côtés du rectangle) qui vaut $\sqrt{3}$ dans la

phase LS (maille hexagonale) décroît d'abord continûment puis subit une discontinuité correspondant à la transition rotateur I - S. La liberté de rotation des chaînes aliphatiques, qui est totale dans la phase LS et inexistante dans la phase S, serait partielle dans la phase rotateur I.

• Une mésophase appelée L'_1, dont l'existence a déjà été postulée par des isothermes dans les mélanges d'acides gras et d'esters [13] semble avoir été mise en évidence par diffraction de rayons X dans l'acide arachidique pur (C_{20}) [20]. Dans cette mésophase, les molécules sont inclinées dans une direction intermédiaire entre un premier et un second voisin. Cette phase serait donc chirale. Elle a été observée dans le domaine de température 24°C à 31°C et à des pressions de surface supérieures à 10 mN. Cependant, les limites exactes de cette phase sur le diagramme n'ont pas été déterminées. Elle serait analogue à la phase smectique L.

• De récentes expériences de diffraction de rayons X indiquent que la phase L_2 serait divisée en deux phases par une ligne pratiquement verticale dans le diagramme de phases [20]. Dans ces deux phases, appelées L_{2h} et L_{2d}, les molécules sont inclinées vers un premier voisin et le réseau est rectangulaire centré. La différence entre les deux phases résulterait uniquement de la liberté de rotation des chaînes. A haute température, c'est-à-dire dans la phase L_{2d}, les chaînes auraient liberté de rotation autour de leur axe alors qu'à basse température, c'est-à-dire dans la phase L_{2h} elles seraient fixes et disposées en chevrons dans la maille. Cette transition a aussi été prédite théoriquement par Kaganer et Indenbom grâce à une analyse de Landau [22].

3- Les caractéristiques et l'ordre des transitions:

D'après les expériences de diffraction de rayons X et les isothermes, la plupart des transitions de ce diagramme sont du premier ordre. Nous citons dans ce paragraphe les transitions qui ont été étudiées en rayons X et indiquons leurs caractéristiques.

• Transitions du premier ordre :

- L_2-L'_2 et L_2-Ov : ces deux transitions sont caractérisées par un changement de la direction d'inclinaison des molécules par rapport au réseau. Par contre, l'angle d'inclinaison t est continu à la transition.
- L'_2-LS : l'angle d'inclinaison des molécules est discontinu à la transition : il saute d'une valeur finie à zéro.
- LS-S : la maille hexagonale devient rectangulaire centrée et la symétrie axiale des molécules due à la rotation des chaînes sur elles-mêmes disparaît.
- S-CS : la taille de la maille diminue et un ordre positionnel des molécules apparaît.

- L'_2-CS : la taille de la maille diminue et l'angle d'inclinaison t des molécules subit une discontinuité d'une valeur finie à zéro; il y a apparition d'un ordre positionnel.

• Transitions du second ordre :

- L_2-LS et L'_2-S : les paramètres de maille sont continus et l'angle d'inclinaison des molécules décroît continûment jusqu'à zéro.

B- LA MICROSCOPIE A L'ANGLE DE BREWSTER

Développée en 1991 [23, 24], la microscopie à l'angle de Brewster permet une visualisation directe à l'échelle du micron des films de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. Il est possible d'observer non seulement des coexistences de phases mais aussi l'anisotropie optique des phases. On peut notamment déterminer l'orientation des molécules. L'avantage de cette technique par rapport à l'autre méthode d'étude des films à l'échelle macroscopique, la microscopie de fluorescence, est de ne pas nécessiter l'ajout de sondes fluorescentes.

Le microscope utilisé dans cette thèse a été conçu par Jacques Meunier et fabriqué au laboratoire. Il possède une très bonne résolution latérale, environ 1 µm, grâce à la grande ouverture de l'objectif. Cette résolution nous a permis d'effectuer des mesures qui n'auraient pu être réalisées avec le microscope commercialisé par un groupe allemand [24].

I- Principe de cette technique

Cette technique est basée sur les propriétés de réflectivité d'une interface. Lorsqu'une interface parfaitement plane et infiniment mince (interface de Fresnel) séparant deux milieux transparents d'indices n_1 et n_2 est éclairé par un faisceau de lumière parallèle polarisée dans le plan d'incidence (onde polarisée p), le coefficient de réflexion r_p du champ électrique s'annule à l'incidence de Brewster (figure I-15). L'angle de Brewster θ_B est défini par :

$$\tan\theta_B = \frac{n_2}{n_1}.$$

Pour l'interface eau-air, il vaut 53°. Sur la figure I-15 sont représentés les coefficients de réflexion r_p et r_s en fonction de l'angle d'incidence θ. r_s est le coefficient de réflexion pour l'onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence (onde polarisée s); on observe que contrairement à r_p, r_s ne s'annule jamais.

Le moindre écart à l'idéalité de l'interface de Fresnel se traduit par une faible valeur du coefficient de réflexion r_p. La non idéalité d'une interface réelle provient de son épaisseur, de sa rugosité et de son éventuelle anisotropie optique. Le coefficient de réflexion r_p pour l'onde polarisée dans le plan d'incidence ne s'annule plus mais présente un minimum à

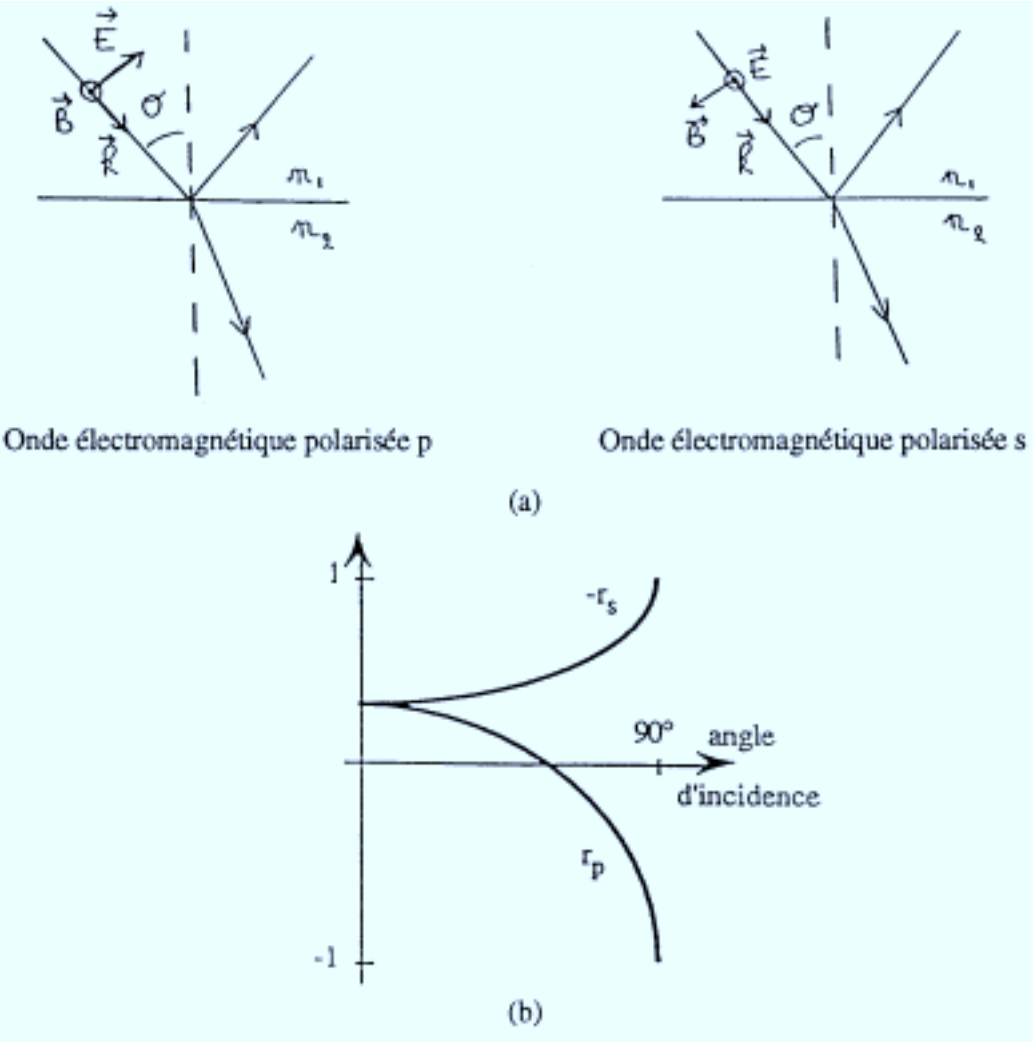


Figure I-15
réflexion et réfraction sur une interface de Fresnel.
(a) onde polarisée p et onde polarisée s.
(b) variations des coefficients de réflexion r_p et r_s en fonction de l'angle d'incidence.

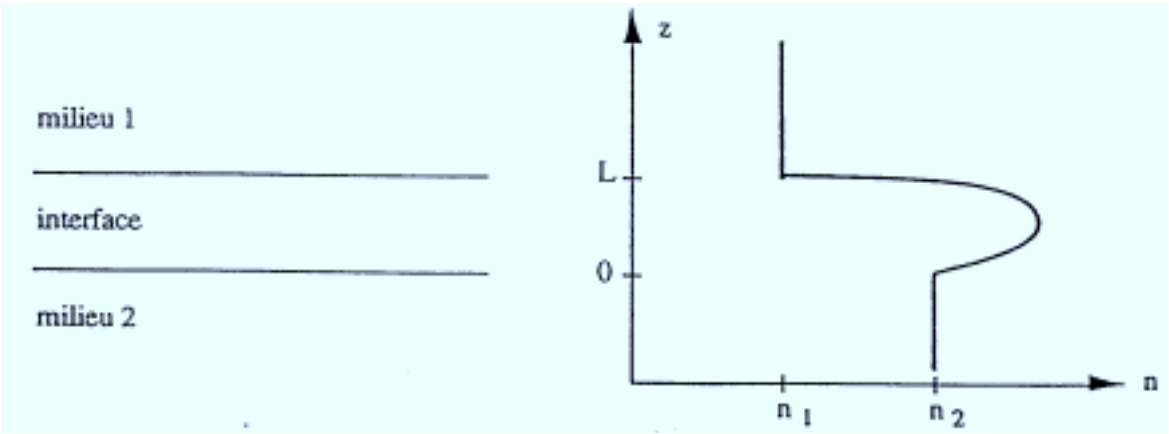


Figure I-16
Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'altitude z, pour une région interfaciale d'épaisseur L.

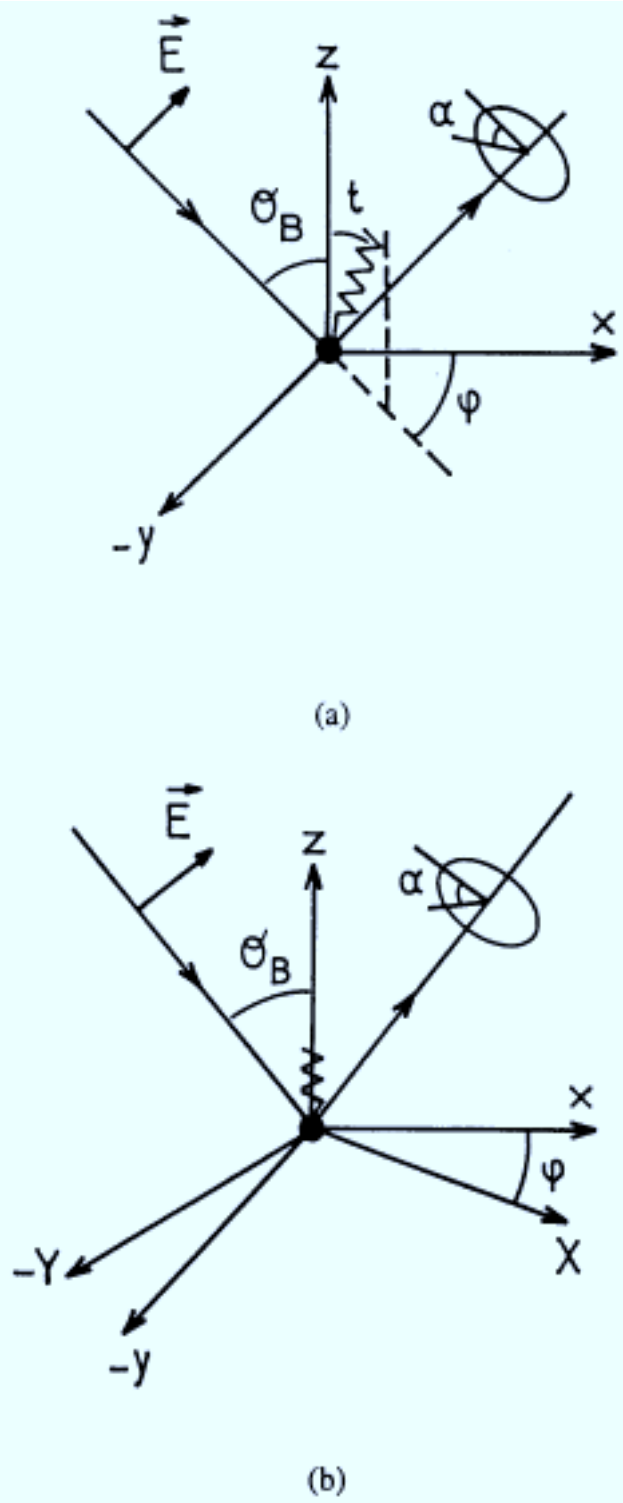


Figure I-17

Notations : Le plan d'incidence est le plan (xOz). α est l'angle entre l'axe de l'analyseur et le plan d'incidence.

(a) molécules inclinées; φ est l'angle azimuthal des molécules, repéré par rapport au plan d'incidence.

(b) molécules verticales; φ est l'angle entre l'axe cristallin X et le plan d'incidence.

l'incidence de Brewster. Sa valeur est imaginaire pure, c'est-à-dire déphasée de $\pi/2$ par rapport à r_S. Examinons les différentes contributions au coefficient de réflexion r_p dans le cas où l'interface est constituée par un film de molécules amphiphiles.

• L'épaisseur du film

La présence d'un film d'épaisseur L introduit une variation de l'indice de réfraction en fonction de l'altitude z dans la région interfaciale : le film possède un indice n(z) qui passe continûment de n_1 à n_2 (figure I-16). Drüde a déterminé en 1891 la contribution de l'épaisseur d'un interface sur le coefficient de réflexion r_p, au premier ordre en L/λ où λ est la longueur d'onde de la lumière. Dans le cas des films de molécules amphiphiles à l'interface eau-air, l'épaisseur L des films est de quelques Angströms à quelques dizaines d'Angströms donc bien inférieure à la longueur d'onde. Drüde a calculé le rapport $\bar{\rho}(\theta_B)$ entre les coefficients de réflexion pour les ondes polarisées p et s, à l'incidence de Brewster. Ce rapport est imaginaire pur, ce qui signifie que les ondes réfléchies p et s sont déphasées de $\pi/2$:

$$\bar{\rho}(\theta_B) = \frac{r_p(\theta_B)}{r_s(\theta_B)} = i\bar{\rho}_B$$

avec $$\bar{\rho}_B = \frac{\pi}{\lambda}\frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2}\int_{-\infty}^{+\infty} dz \frac{\left(n^2(z) - n_1^2\right)\left(n^2(z) - n_2^2\right)}{n^2(z)}$$

$\bar{\rho}(\theta_B)$ est appelé l'éllipticité. $\bar{\rho}(\theta_B)$ est négative si n(z) est compris entre n_1 et n_2 et positive sinon. Pour les films de de molécules amphiphiles, n(z) est en général plus grand que l'indice de l'eau (1.33) à cause des chaînes aliphatiques dont l'indice est plus grand que celui de l'eau. $\bar{\rho}(\theta_B)$ est donc positive, contrairement à $\bar{\rho}_0$ de l'eau pure. A l'angle de Brewster, le coefficient de réflexion de l'onde polarisée s est non nul pour une interface de Fresnel et sa variation due à un film interfacial peut être négligée. Ainsi, le coefficient de réflexion r_p à l'angle de Brewster est proportionnel à l'éllipticité $\bar{\rho}(\theta_B)$. En général, $\bar{\rho}(\theta_B) > 2\left|\bar{\rho}_0\right|$, donc l'intensité réfléchie $\left|r_p\right|^2$ par un film est supérieure à celle réfléchie par de l'eau pure. Elle augmente avec l'épaisseur et la densité du film. Par conséquent, on pourra, d'une part, distinguer une monocouche d'une multicouche, et d'autre part, les deux phases de densité différente lors d'une coexistence de phases.

• La rugosité de l'interface

Pour une interface liquide-air, elle est due aux fluctuations thermiques. Pour l'eau, la tension de surface est élevée. Les fluctuations thermiques sont de faible amplitude (3Å) et peuvent généralement être négligées.

• L'anisotropie du film

Dans le cas des monocouches à l'interface eau-air, certaines phases denses sont optiquement anisotropes : l'indice de réfraction est anisotrope, il n'est pas le même dans toutes les directions parallèles à l'interface. Nous allons donner l'expression de l'intensité réfléchie à l'angle de Brewster après le passage à travers un analyseur, dans deux situations rencontrées dans les films de molécules amphiphiles. Ces deux cas ont été traités par Sylvie Hénon [25], en supposant que l'épaisseur L du film est petite devant la longueur d'onde de la lumière λ (au premier ordre en L/λ). Ces calculs ont aussi été effectués par Overbeck et al [26], pour un film d'épaisseur quelconque, en utilisant la méthode de la matrice 4x4.

- L'anisotropie optique peut venir par exemple de l'inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface de l'eau (l'axe z) : l'indice est différent parallèlement et perpendiculairement à la chaîne aliphatique. Après le passage à travers l'analyseur, l'intensité réfléchie à l'angle de Brewster et en polarisation p par une monocouche de molécules inclinées parallèles dépend, pour une direction donnée de l'analyseur, de l'angle d'inclinaison des molécules, de la direction de la projection des molécules dans le plan de la surface de l'eau, ainsi que d'autres paramètres caractéristiques du milieu formé par la monocouche. Au premier ordre en L/λ, elle s'écrit :

$$I_\alpha(\varphi) = I_0 \left\{ \cos\alpha \left[\left(\chi + \frac{(1+\chi)\delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi}{1+\chi+\delta\chi\cos^2 t} \right) \cos^2\theta_B - \frac{\chi+\delta\chi\cos^2 t}{1+\chi+\delta\chi\cos^2 t} \sin^2\theta_B \right] \right.$$
$$\left. + \sin\alpha \frac{\delta\chi \sin t \sin\varphi}{1+\chi+\delta\chi\cos^2 t} \left(\cos t \sin\theta_B + (1+\chi)\sin t \cos\varphi \sin\theta_B \right) \left(1 + r_s(\theta_B)\right) \right\}^2$$

α est l'angle que fait la direction de l'analyseur avec le plan d'incidence (le plan xOz). θ_B est l'angle de Brewster. $\chi+\delta\chi$ et χ sont les susceptibilités de la monocouche respectivement dans la direction de la queue de la molécule et perpendiculairement à cette direction. t est l'angle d'inclinaison des molécules et φ l'angle azimuthal correspondant dans le plan de la surface de l'eau (repéré par rapport au plan d'incidence) (figure I-17 a). $r_s(\theta_B)$ est le coefficient de réflexion à l'incidence de Brewster pour l'onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence; on suppose que ce coefficient n'est pas modifié par la présence de la monocouche : sa valeur est celle d'une interface de Fresnel : -0.28.

Comme nous l'avons vu au paragraphe A-IV-1c, l'angle d'inclinaison t des molécules est fixe dans les phases inclinées; la seule quantité qui peut varier est donc l'angle azimuthal φ des molécules. φpeut être en principe déterminé en cherchant la direction α de l'analyseur qui annule l'intensité réfléchie. En fait, la direction des molécules qui annule l'intensité réfléchie ne peut être connue que lorsque la direction de l'analyseur est croisée avec celle du polariseur ($\alpha=\pi/2$), car dans les autres cas, la solution

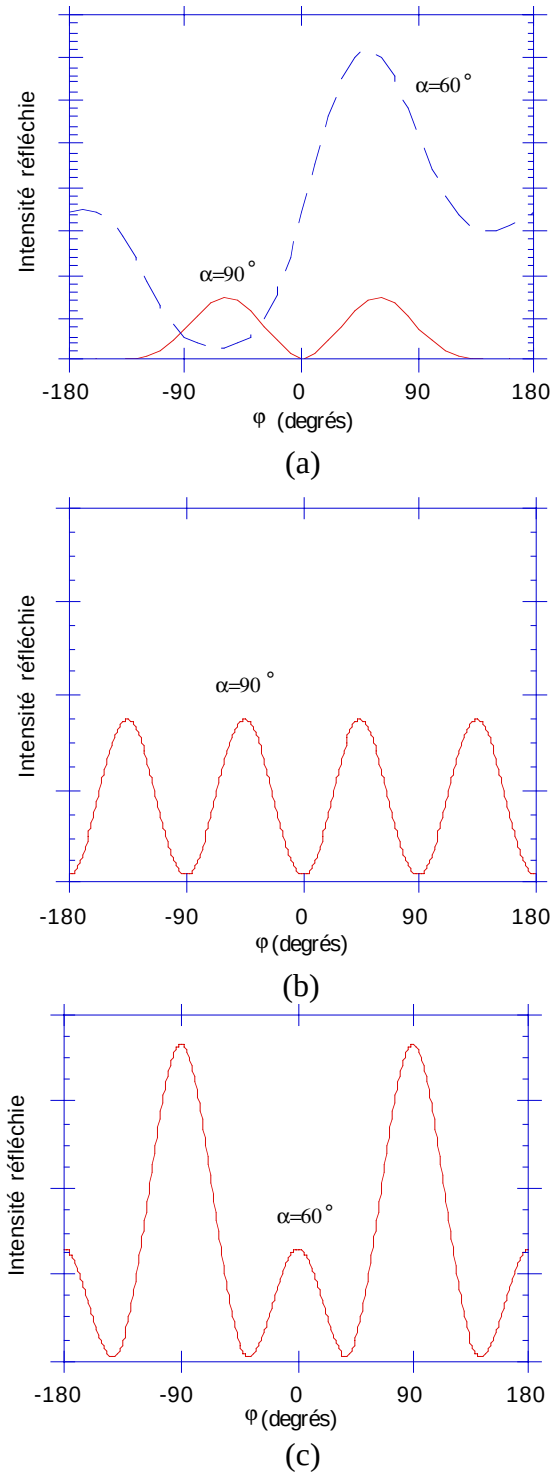
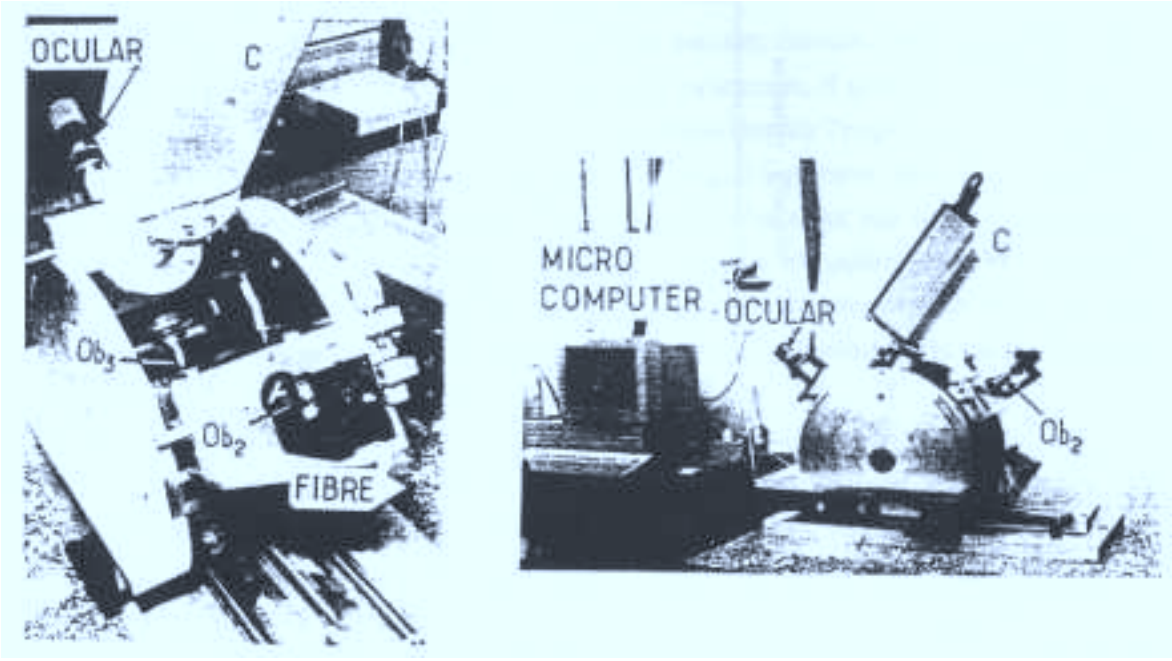


Figure I-18

Intensité réfléchie à l'angle de Brewster, après analyseur, pour différentes valeurs de l'angle α entre l'axe de l'analyseur et le plan d'incidence : α=60°, 90°.
(a) molécules inclinées d'un angle de 30° par rapport à la verticale, deux indices : n_e=1.54 dans la direction de la chaîne et n_o=1.48 dans la direction perpendiculaire à la chaîne.
(b) et (c) molécules verticales, anisotropie due à la forme du réseau, trois indices : n_X=1.49 et n_Y=1.48 dans le plan de l'interface et n_z=1.54 dans la direction verticale.



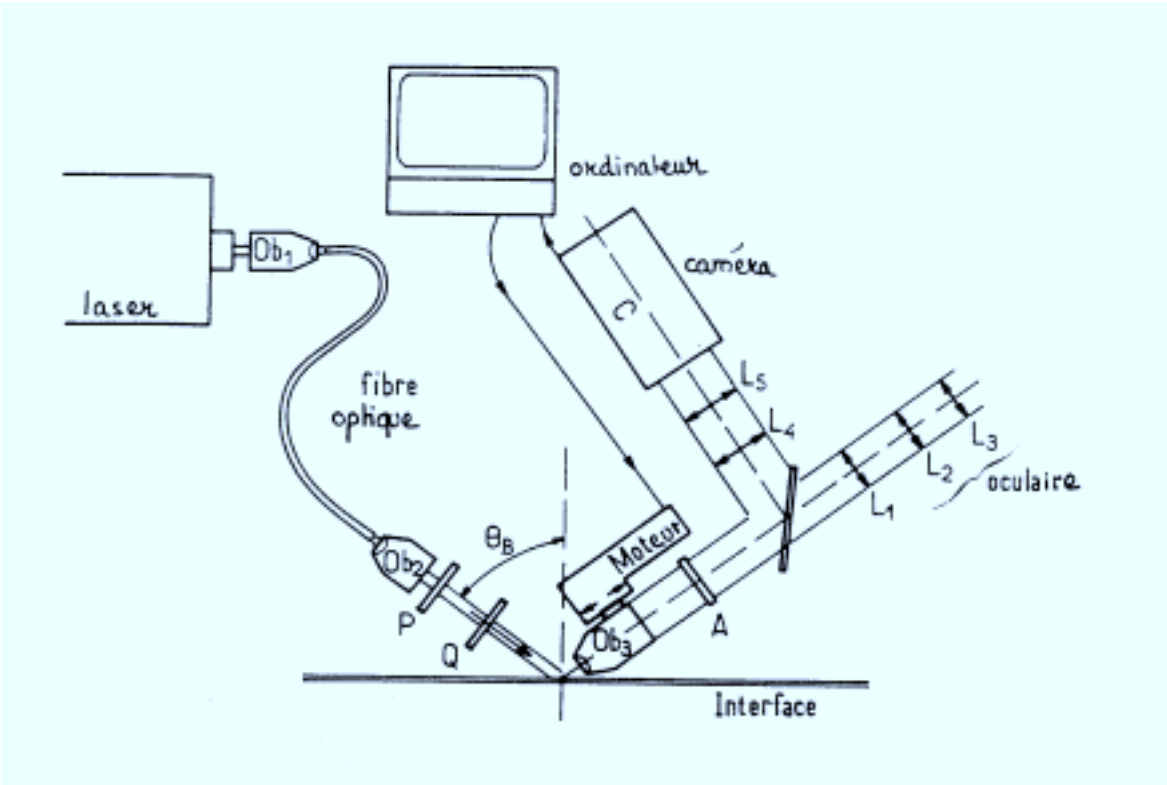


Figure I-19

Photos et schéma du microscope à l'angle de Brewster. Ob_1, Ob_2 et Ob_3 sont des objectifs; L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 sont des lentilles; P est le polariseur; A est l'analyseur; Q est un emplacement pour ajouter éventuellement une lame quart d'onde. C est la caméra vidéo.

de l'équation $I_\alpha(\varphi)=0$ fait intervenir les valeurs inconnues de t, χ et $\delta\chi$. Pour $\alpha=\pi/2$, l'intensité s'annule lorsque les molécules sont dans le plan d'incidence ($\varphi=0$ ou π) et les directions des molécules symétriques par rapport au plan d'incidence donnent la même intensité. La figure I-18a montre les courbes de l'intensité en fonction de l'angle azimuthal φ, pour deux directions α de l'analyseur. Lorsque l'analyseur est croisé avec le polariseur, la courbe présente deux maxima; pour toutes les autres directions de l'analyseur, il n'y a qu'un seul maximum.

- L'anisotropie optique peut aussi venir de la forme du réseau bidimensionnel formé par les têtes polaires des molécules. On considère des molécules verticales. L'indice possède trois valeurs différentes : n_X et n_Y suivant deux axes perpendiculaires X et Y situés dans le plan de l'interface et n_z suivant l'axe vertical z. Pour un angle α fixe entre l'axe de l'analyseur et le plan d'incidence, l'intensité réfléchie dépend de l'angle φ entre l'axe cristallin X et le plan d'incidence (l'axe x) (figure I-17 b). Au premier ordre en L/λ, elle s'écrit :

$$I_\alpha(\varphi) = I_0\left\{\cos\alpha\left[\left(\left(n_X^2-1\right)\cos^2\varphi-\left(n_Y^2-1\right)\sin^2\varphi\right)\cos^2\theta_B-\frac{n_z^2-1}{n_z^2}\sin^2\theta_B\right]\right.$$
$$\left.+\frac{1}{2}\sin\alpha\sin(2\varphi)\left(n_X^2-n_Y^2\right)\cos\theta_B\left(1+r_s(\theta_B)\right)\right\}$$

θ_B est l'angle de Brewster. $r_s(\theta_B)$= -0.28 est le coefficient de réflexion à l'angle de Brewster pour l'onde polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. Les figures I-18 b et c montrent les courbes de l'intensité en fonction de l'angle cristallin φ, pour deux directions α de l'analyseur. Lorsque l'analyseur est croisé avec le polariseur ($\alpha=\pi/2$), la courbe présente quatre maxima; pour toutes les autres directions de l'analyseur, il y a deux maxima principaux et deux maxima secondaires.

II- Description du microscope

Un schéma du microscope est présenté sur la figure I-19. Un faisceau polarisé et très légèrement divergent de lumière bleue (λ=454 nm) est délivré par un laser à argon de puissance maximale 2W. Il converge grâce à l'objectif Ob_1 dans une fibre optique monomode reliée au bras d'entrée du microscope. La fibre optique permet d'ajuster facilement l'angle d'incidence. Le faisceau qui sort de la fibre diverge au foyer objet de l'objectif Ob_2, on obtient ainsi un faisceau parallèle. Les objectifs Ob_1 et Ob_2 utilisés, de grossissement 60, donnent un faisceau de diamètre un peu inférieure à un millimètre; on peut voir sur les images que l'éclairement est gaussien. Comme la fibre optique ne conserve pas parfaitement la polarisation, l'objectif Ob_2 est suivi d'un polariseur P (glan Taylor). Un diaphragme permet ensuite d'éliminer les diffusions et réflexions parasites. La

puissance du faisceau qui frappe l'interface représente seulement environ 30% de la puissance délivrée par le laser; elle est en général comprise entre 30 et 150 mW.

Les faisceaux réfléchis et diffusés par l'interface sont reçus par l'objectif Ob_3. Un miroir semi-réfléchissant permet ensuite de diviser le faisceau en deux parties : 80% de la lumière sont reçus par une caméra vidéo Hamamatsu C2400 très sensible (10^{-3} lux) et 20% par un oculaire (lentilles L_2 et L_3) pour une observation à l'oeil. La caméra vidéo est reliée à un ordinateur Macintosh IIx qui comporte une carte d'acquisition d'images Data Translation.

Pour observer l'anisotropie optique des films, un analyseur A est placé derrière l'objectif Ob_3.

Comme l'axe du microscope est incliné par rapport à la surface de l'eau, l'image de l'interface donnée par Ob_3 n'est au point que sur une étroite bande dont la largeur est limitée par la profondeur de champ de l'objectif (≈15 µm). Pour obtenir une image nette de taille supérieure à une bande, il faut donc balayer bande par bande la surface en déplaçant l'objectif du microscope selon son axe par rapport à la surface de l'eau. Ce déplacement de l'objectif est réalisé grâce à un moteur pas à pas Microcontrole qui est piloté par l'ordinateur grâce à une carte d'interfaçage NuBus. Lors de la réalisation d'une image, l'image d'une première bande nette est transférée à l'ordinateur puis le moteur est déplacé de façon à ce que la bande contigüe devienne nette; l'image de cette deuxième bande est alors transmise à l'ordinateur et ainsi de suite. L'image finale est obtenue en accolant 25 bandes nettes. L'intensité réfléchie est convertie en niveaux de gris par l'ordinateur qui associe en chaque point de l'image (pixel) un nombre correspondant à l'un des 256 niveaux de gris.

Ce processus de prise d'image, nécessaire afin de corriger l'inclinaison de l'objectif par rapport à la surface de l'eau, impose une contrainte : il faut compter environ trois secondes pour obtenir une image complète: il faut un quinzième de seconde pour obtenir l'image d'une seule bande nette, et il faut ajouter le temps de déplacement du moteur, un peu plus d'une seconde pour l'ensemble des bandes. Il n'est donc pas possible d'étudier des phénomènes dynamiques rapides à moins d'augmenter la profondeur de champ en diaphragmant, mais alors la résolution est moins bonne.

De plus, l'inclinaison de l'axe de l'objectif provoque une déformation de l'image : un cercle est vu elliptique. Une affinité orthogonale réalisée par le programme d'acquisition d'images permet d'éliminer cette déformation. Cela prend environ deux secondes.

Avec l'objectif et les lentilles utilisées, l'image finalement obtenue a une taille de 730 µm par 640 µm, résolue à environ 1 µm. Cette taille a été déterminée par visée d'une mire graduée, dont l'étude de l'image révèle une distorsion sur les bords des images (figure I-20). D'autre part, on pourra remarquer sur toutes les images présentées la présence de

franges d'interférence en bas et à droite des images; elles sont dues à une réflexion parasite dans le tube de la caméra.

L'acquisition et le traitement des images sont réalisés par le logiciel "Image". On peut notamment améliorer le contraste des images, faire des mesures de longueurs, d'angles, d'aires et de périmètres.

III- Description du matériel

1- Précautions expérimentales

L'étude de films monomoléculaires nécessite de nombreuses précautions de propreté car la quantité de molécules amphiphiles composant les films est très faible et les sources d'impuretés très nombreuses. Les expériences de microscopie à l'angle de Brewster ont été effectuées dans une pièce qui s'apparente à une salle blanche. On y travaille avec une blouse en nylon, des surchaussures et l'on utilise des gants.

L'eau utilisée est purifiée grâce à un dispositif Millipore MilliRo-MilliQ. L'eau obtenue possède les caractéristiques d'une eau pure débarrassée des ions et des substances organiques : résistivité de 18 MΩ.cm, tension superficielle de 72.8 mN/m.

Les cuves sont nettoyées avant chaque nouvelle expérience. La cuve de Langmuir est d'abord frottée au dichlorométhane, puis rincée à l'eau, frottée à l'éthanol et enfin rincée plusieurs fois à l'eau pure. La cuve utilisée pour l'étude des films de Gibbs est nettoyée au mélange sulfochromique. Les fioles et autres récipients en verre sont aussi nettoyés au mélange sulfochromique.

Les acides gras sont des produits commerciaux de chez Aldrich Chimie, Fluka, Sigma ou Merck. La pureté annoncée est supérieure à 99%. Néanmoins, pour certains, une purification a été nécessaire. Comme solvant pour les films de Langmuir, nous avons utilisé du chloroforme acheté chez Merck. L'acide chlorhydrique et les solutions tampons utilisés pour faire varier le pH de l'eau, ainsi que l'éthanol et le dichlorométhane proviennent aussi de chez Merck.

2- Les cuves

L'étude des films de Gibbs ne nécessite pas la compression du film. Nous avons utilisé une cuve ronde constituée d'un fond en verre poli-optique (à $\lambda/4$) serti par une couronne en téflon blanc (PTFE). L'avantage du téflon et du verre est qu'ils se nettoient facilement, généralement au mélange sulfochromique. L'utilisation de verre poli-optique permet d'éliminer presque complètement la diffusion de lumière par le fond de la cuve, qui pourrait sinon devenir bien supérieure à l'intensité réfléchie par la monocouche. A cause de

cette diffusion, la cuve doit être remplie avec un minimum de 4 mm d'eau; cette profondeur relativement importante permet un phénomène de convection, avec des gradients de température relativement faibles; la convection fait défiler la monocouche et pose des problèmes lors de la prise d'images sur des films liquides de faible viscosité superficielle.

Afin de limiter la contamination et le défilement de la monocouche et aussi l'évaporation de l'eau, cette cuve est munie d'un couvercle percé d'un trou qui laisse passer le faisceau. Le trou peut être bouché au moyen de deux lamelles de microscope d'épaisseur 0.15 mm, maintenues perpendiculaires au faisceaux incident et réfléchi grâce à un support prismatique. Cependant, ces lamelles ont souvent une surface inhomogène et sont difficiles à nettoyer. Les irrégularités créent des interférences parasites.

La cuve de Langmuir que nous avons utilisée a été fabriquée à l'atelier de mécanique du laboratoire. Sa taille, 38 cm de longueur, 9 cm de largeur, 1 cm de profondeur, est limitée par la place disponible sous le microscope. En utilisation sous le microscope, son taux de compression utile est de 4 environ. Le socle, en cuivre, est recouvert de téflon autocollant. Dans la partie où se fait l'observation, une fenêtre circulaire en verre poli-optique remplace le fond de la cuve. Les bords de la cuve sont en téflon. Le film est comprimé par une barrière en téflon déplacée grâce à un moteur commandé par un boîtier électronique. Le boîtier est aussi connecté à une règle résistive dont le curseur est lié à la barrière. On peut ainsi choisir la longueur et la vitesse de déplacement et connaître à chaque instant la position de la barrière. Enfin, la régulation de la température est réalisée au moyen d'une circulation d'eau dans le socle, reliée à un bain thermostaté.

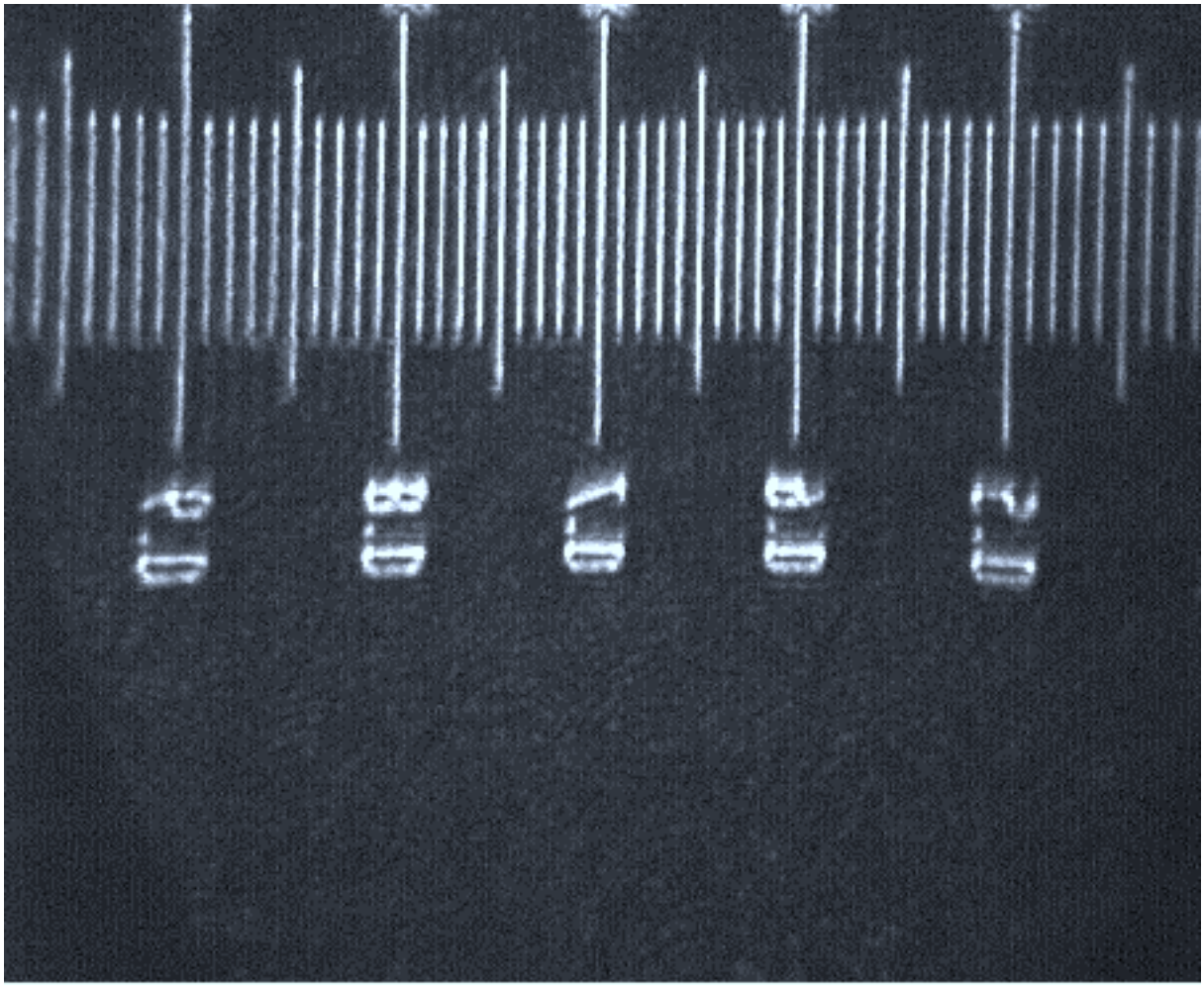


Figure I-20
Image d'une mire par le microscope à l'angle de Brewster. La distance entre deux graduations est de 100 µm. On peut noter la déformation de l'image sur les bords.

CHAPITRE II

Etude du diagramme de phases des acides gras

Dans ce chapitre, nous présentons une étude du diagramme de phases des acides gras. Elle a été réalisée en collaboration avec l'équipe de C.M. Knobler à Los Angeles, qui possède un microscope de fluorescence. L'utilisation des mêmes échantillons nous a permis de comparer les résultats obtenus par les deux techniques.

Nous nous sommes intéressés aux phases denses dont la structure microscopique, étudiée par diffraction de rayons X, est plus ou moins bien connue. Grâce à la microscopie à l'angle de Brewster et à la microscopie de fluorescence, on peut obtenir des informations à une plus grande échelle, supérieure au micron. Par microscopie à l'angle de Brewster, il est possible de distinguer les différentes phases denses du diagramme car cette technique est sensible à l'anisotropie optique des phases. Nous avons ainsi observé les textures des phases denses. Nous verrons que l'anisotropie optique de ces phases peut venir de l'inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface de l'eau, mais aussi de la forme du réseau moléculaire bidimensionnel. Nous avons étudié les différentes transitions du diagramme de phases en fonction de la température et de la pression de surface. Par microscopie de fluorescence, on peut aussi distinguer l'anisotropie optique des phases "inclinées" lorsque la fluorescence est excitée par une lumière polarisée. Par contre, l'anisotropie optique due à la forme du réseau moléculaire n'est pas décelable.

Lorsque les phases denses sont observées sans analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie, elles forment une monocouche uniforme. Les transitions entre phases denses ne sont donc observables qu'avec un analyseur (en fait, lorsque l'anisotropie optique est suffisamment forte, on la distingue même sans analyseur; ceci peut être observé sur la figure II-2 b). Nous avons étudié les différentes transitions entre phases denses à température fixée, en comprimant le film.

Nous allons distinguer dans ce chapitre les transitions entre deux phases inclinées, les transitions entre une phase inclinée et une phase redressée et les transitions entre deux phases redressées. Nous préciserons pour chaque transition les éventuelles différences entre les observations de microscopie à l'angle de Brewster et celles de microscopie de fluorescence, lorsque les deux méthodes sont applicables. Puis, nous comparerons le diagramme de phases déduit de nos observations à celui qui a été établi par les isothermes et les expériences de diffraction de rayons X.

Une remarque générale peut être faite sur les transitions entre phases denses. A l'exception de la transition L_2-LS, toutes les transitions entre phases denses que nous avons observées par microscopie à l'angle de Brewster semblent être du premier ordre. Un mouvement du film est en effet observé lors de ces transitions, ce qui indique une variation brusque de l'aire par molécule à la transition.

I- Présentation des expériences

Nous nous sommes intéressés aux acides gras à longue chaîne, principalement acide béhénique (22 atomes de carbone) et arachidique (20 atomes de carbone), pour deux raisons. D'une part, ce sont ces monocouches qui présentent la plus grande diversité de phases denses aux températures voisines de l'ambiante. D'autre part, l'étude des monocouches d'acide béhénique permet une comparaison directe avec le diagramme de phases le mieux établi par étude des isothermes et par diffraction de rayons X [13]; ce diagramme est rappelé en figure II-1. L'étude des acides de longueur de chaîne voisine nous a permis de vérifier que le diagramme de phases des acides gras est universel, au moins pour une variation modérée du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne.

Les films de Langmuir d'acides gras sont obtenus en déposant à la surface de l'eau quelques gouttes d'une solution de ces molécules dans du chloroforme. On attend ensuite quelques minutes l'évaporation du solvant et l'observation commence. Pour reproduire les conditions expérimentales du diagramme de phases établi par différents auteurs, le pH de l'eau est fixé à 2 par ajout d'acide chlorhydrique. Quelques expériences ont aussi été réalisées sur de l'eau pure en équilibre avec le CO_2 de l'air (pH 5.5) et nous avons fait les mêmes observations. La température est maintenue à l'aide d'une circulation d'eau dans le fond de la cuve, reliée à un bain thermostaté.

La plupart des expériences ont été réalisées en comprimant le film à température fixée. On peut voir sur le diagramme de phases que dans la région de température où se trouvent les phases denses, la mésophase L_2 occupe toute la partie basse pression du diagramme (au dessus de la phase gazeuse existant aux très basses pressions). En comprimant le film à partir de cette phase à différentes températures, on peut donc observer toutes les transitions entre phases denses. Ainsi, à chaque expérience, nous déposons un nombre de molécules tel que le film soit dans la région de coexistence entre la phase gazeuse et la phase L_2, puis nous comprimons jusqu'à obtenir un film uniforme de phase L_2.

II- Transition entre la phase gazeuse et la phase L_2 - Description de la phase L_2

La transition entre la phase gazeuse et la phase L_2 est du premier ordre : on observe de très grands domaines d'une phase dense, la phase L_2, qui coexistent avec une phase très peu réfléchissante, la phase gazeuse (figure II-2). Les domaines, d'aire généralement supérieure à 1 mm^2, ont des bords irréguliers et possèdent des bulles ("trous") de phase gazeuse.

Lorsqu'un analyseur est placé sur le parcours de la lumière réfléchie, on observe une anisotropie optique à l'intérieur des domaines de phase dense (figure II-3). Dans cette région du diagramme de phases, cette anisotropie provient de l'inclinaison des molécules par

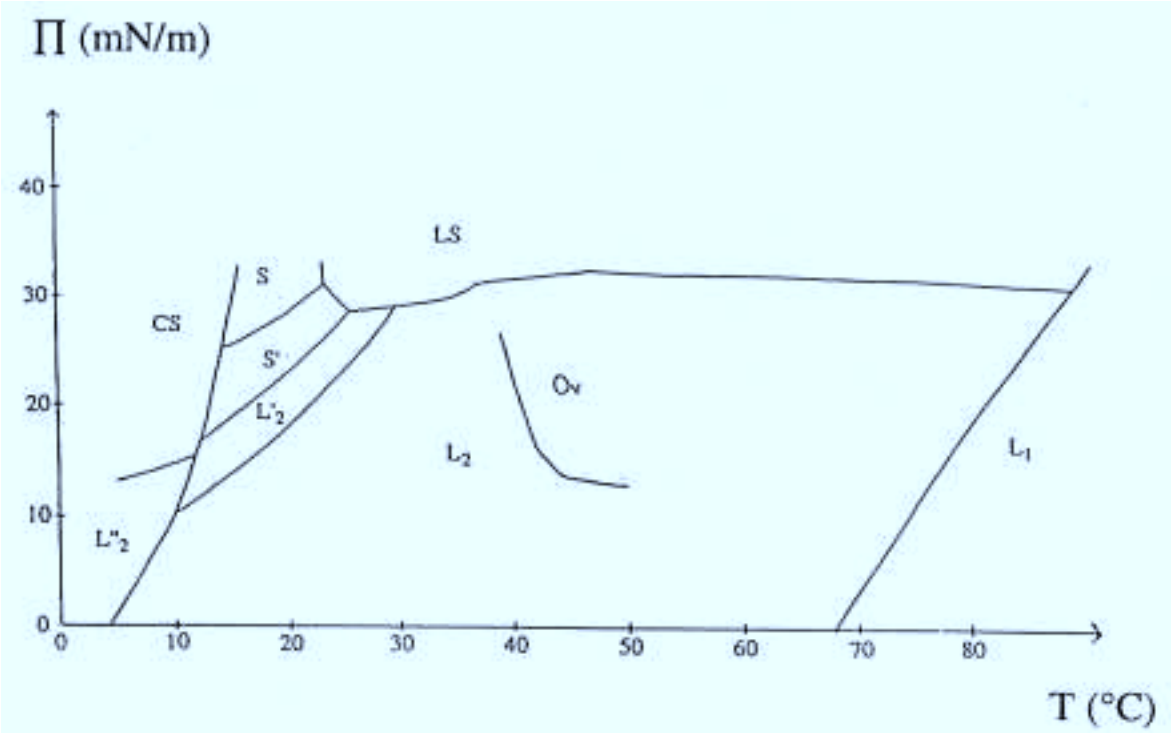
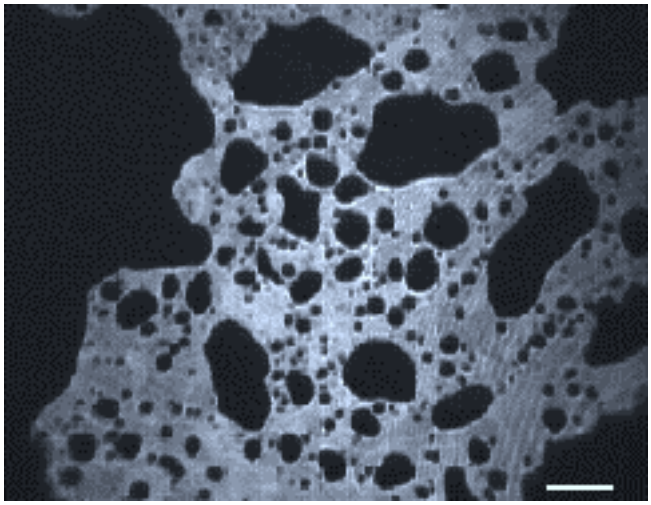
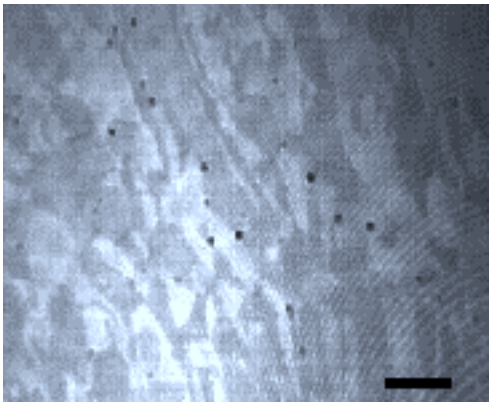


Figure II-1

Diagramme de phases généralisé des acides gras, d'après la référence 13. On a rajouté à ce diagramme la phase Ov, d'après la référence 18. Le pH de l'eau est 2. Les températures sont données pour l'acide béhénique.





(a) (b)

Figure II-2

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 d'une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pH 2. Les barres représentent 50 µm.

(a) Un domaine de phase L_2 possédant des "trous" de phase gazeuse; on remarque que le bord du domaine est très irrégulier.

(b) Fin de la région de coexistence; il ne reste plus que quelques petits trous de gaz dans la monocouche. On remarque que l'anisotropie optique de la phase L_2 est suffisamment forte pour être visible sans analyseur.

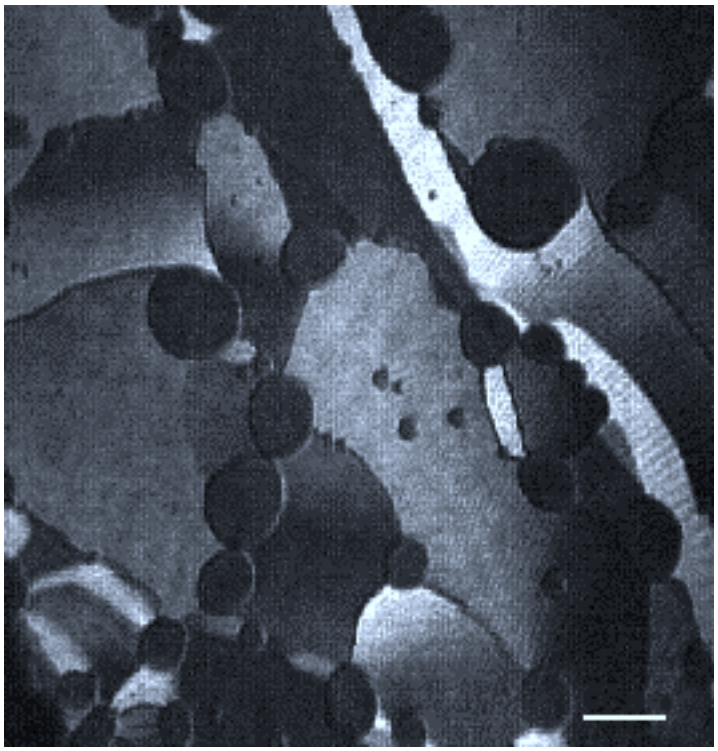
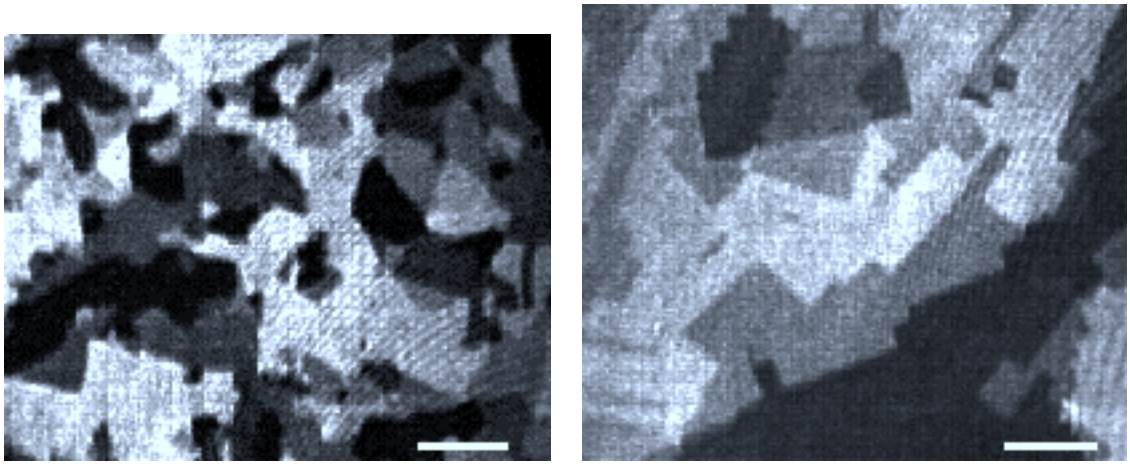


Figure II-3

Image en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 d'une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pH 2, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. La barre représente 50 µm. La phase L_2, parsemée de "trous" de phase gazeuse, est divisée en régions séparées par des lignes de défaut. A l'intérieur de chaque région, on peut observer que la direction azimuthale des molécules tourne continûment. On remarque que les trous de gaz sont déformés aux endroits où les lignes de défaut les atteignent.



(a) (b)

Figure II-4

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la phase L_2, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm.
(a) monocouche d'acide béhénique à 20°C : la plupart des lignes de défaut sont courbes.
(b) monocouche d'acide palmitique à 20°C : les lignes de défaut sont droites ou brisées.

rapport à la verticale. Comme l'angle d'inclinaison t des molécules est fixe à pression de surface et température données, les différents niveaux de gris observés sont dus aux

différentes orientations adoptées par la projection des molécules dans le plan. Chaque niveau de gris correspond à une direction azimuthale φ des molécules.

Les domaines sont divisés en régions par des lignes de défaut courbes ou droites. La taille des régions est assez dispersée. Elle varie d'une expérience à une autre, d'un domaine à un autre et même à l'intérieur d'un même domaine, de quelques dizaines à plusieurs centaines et même milliers de μm^2. A l'intérieur de chaque région, la direction azimuthale des molécules tourne continûment et à travers une ligne de défaut, elle fait un saut brusque (figure II-3). Dans les petites régions, la variation continue de φ n'est pas bien visible probablement parce que la rotation de φ est assez lente.

Lorsque l'on comprime le film dans l'état L_2, on observe, sans analyseur, une monocouche uniformément dense. Avec analyseur, le film est divisé comme précédemment en régions séparées par des lignes de défaut courbes ou droites. Cependant, la direction azimuthale des molécules est uniforme à l'intérieur de chaque région et elle change d'une région à une autre (figure II-4 a).

La taille des régions d'orientation azimuthale différente est la même que lorsque la phase L_2 coexiste avec la phase gazeuse. Les lignes de défaut sont parfois brisées avec un angle voisin de 90°. Nous avons observé que plus la chaîne aliphatique de l'acide est courte, plus il y a de lignes brisées : les lignes brisées sont rares dans l'acide béhénique (C_{22}), plus nombreuses dans l'acide arachidique (C_{20}) tandis que toutes les lignes de défaut sont brisées dans l'acide palmitique (C_{16}) (figures II-4 a, b).

Pour voir l'évolution de la forme des régions avec le temps, nous avons laissé reposer les monocouches en phase L_2 quelques heures après compression. Avec l'acide béhénique, la taille des régions ne change pas de façon significative après plusieurs heures. Par contre, avec l'acide arachidique, elle augmente et peut atteindre 0.1 mm^2 au bout de deux à trois heures, elle semble ensuite rester à peu près constante. La plus grande fluidité des monocouches des acides les plus courts permet sans doute aux régions d'orientation azimuthale différente d'atteindre plus rapidement leur forme d'équilibre. Cependant, la densité de lignes de défaut brisées ne varie plus lorsqu'on laisse reposer le film plusieurs heures. Ceci pourrait venir du fait que le film est relativement fluide et que la convection dans la cuve engendre des mouvements lents du film qui créent des lignes de défaut continuellement, à mesure que d'autres disparaissent.

Nous avons donc observé que dans chaque région, la direction azimuthale des molécules varie continûment lorsque la phase L_2 coexiste avec la phase gazeuse alors qu'elle est uniforme lorsque le film est formé uniquement par la phase L_2. Ceci est certainement une conséquence de la disparition des conditions de bord qui existent à l'interface gaz-L_2. Comme nous le verrons dans les chapitres suivants, ces conditions de bord tendent à aligner les molécules perpendiculairement à l'interface entre les deux phases. L'observation d'une

variation continue de l'angle azimuthal dans la région de coexistence montre que les conditions de bord le long des interfaces gaz-L_2 sont fortes. Ceci est aussi confirmé par la déformation des trous de gaz et des bords des domaines aux endroits où les lignes de défaut atteignent les bords (figure II-3).

III- Les transitions entre phases inclinées

Les phases inclinées sont au nombre de quatre dans le diagramme de phases : L_2, L'_2, L''_2, Ov. Dans toutes ces phases, les expériences de diffraction de rayons X ont montré que l'angle d'inclinaison des chaînes est constant à température et pression de surface données. Par conséquent, les différents niveaux de gris observés sur les images correspondent aux différentes directions azimuthales des molécules

1- La transition L_2-L'_2

Comme nous l'avons vu, le réseau moléculaire est rectangulaire centré (hexagonal distordu) dans ces deux phases, et les molécules sont inclinées. La seule différence est la direction d'inclinaison des molécules : vers un premier voisin dans la phase L_2, vers un second voisin dans la phase L'_2. On s'attend donc à observer pendant cette transition une rotation des chaînes aliphatiques de +30° ou -30° par rapport au réseau.

Comme la phase L_2, la phase L'_2 est divisée en régions uniformes d'orientation azimuthale différente séparées par des lignes de défaut (figure II-5 b). Dans l'acide béhénique, les deux phases observées séparément ne peuvent pas être distinguées. Par contre, dans l'acide arachidique, la phase L'_2 contient beaucoup plus de lignes de défaut droites et brisées que la phase L_2; les angles des lignes brisées sont souvent voisins de 90°.

La transition L_2-L'_2 est observée entre 8.5°C et 27°C dans l'acide béhénique et entre 10°C (nous n'avons pas fait d'expériences à plus basse température) et 17°C dans l'acide arachidique. Elle se manifeste par une modification soudaine et complète de l'arrangement et de l'anisotropie des régions d'orientation azimuthale différente (figure II-5 a, b). On observe un changement aussi bien de la direction azimuthale des molécules que de la position des lignes de défaut. Il y a donc une rotation de la direction d'inclinaison des chaînes aliphatiques. Seuls les points d'intersection de plusieurs lignes de défaut semblent rester à la même place.

Juste avant la transition, on peut observer de petites fluctuations des lignes de défaut. Le changement de la forme et de l'anisotropie des différentes régions est rapide (environ une seconde). Cependant, on observe souvent une propagation de la transition à travers l'image

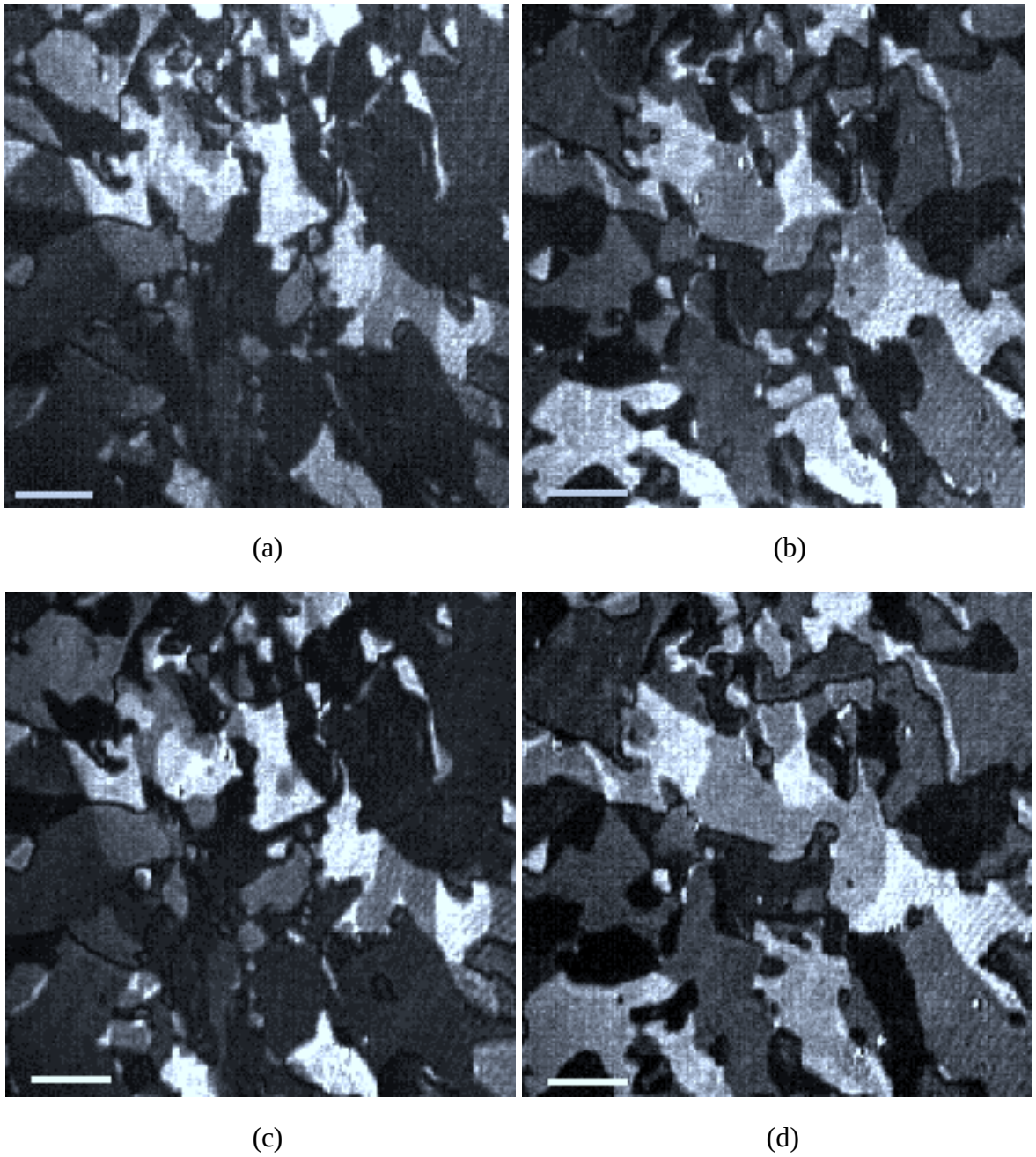


Figure II-5

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L_2-L'_2 dans une monocouche d'acide béhénique à 14°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Cycle de compression-décompression. On observe le même endroit de la monocouche.

(a) et (b): Compression de la phase L_2 (a) vers la phase L'_2 (b): on observe un changement radical de l'anisotropie des régions d'orientations azimuthales différentes des molécules ainsi que de la position des lignes de défaut.

(c): Après décompression vers la phase L_2, le film retrouve la même texture qu'en (a). Seuls quelques changements sont observés, par exemple dans le coin en haut à gauche.

(d): Après une nouvelle compression vers la phase L'_2, on obtient la même image qu'en (b).

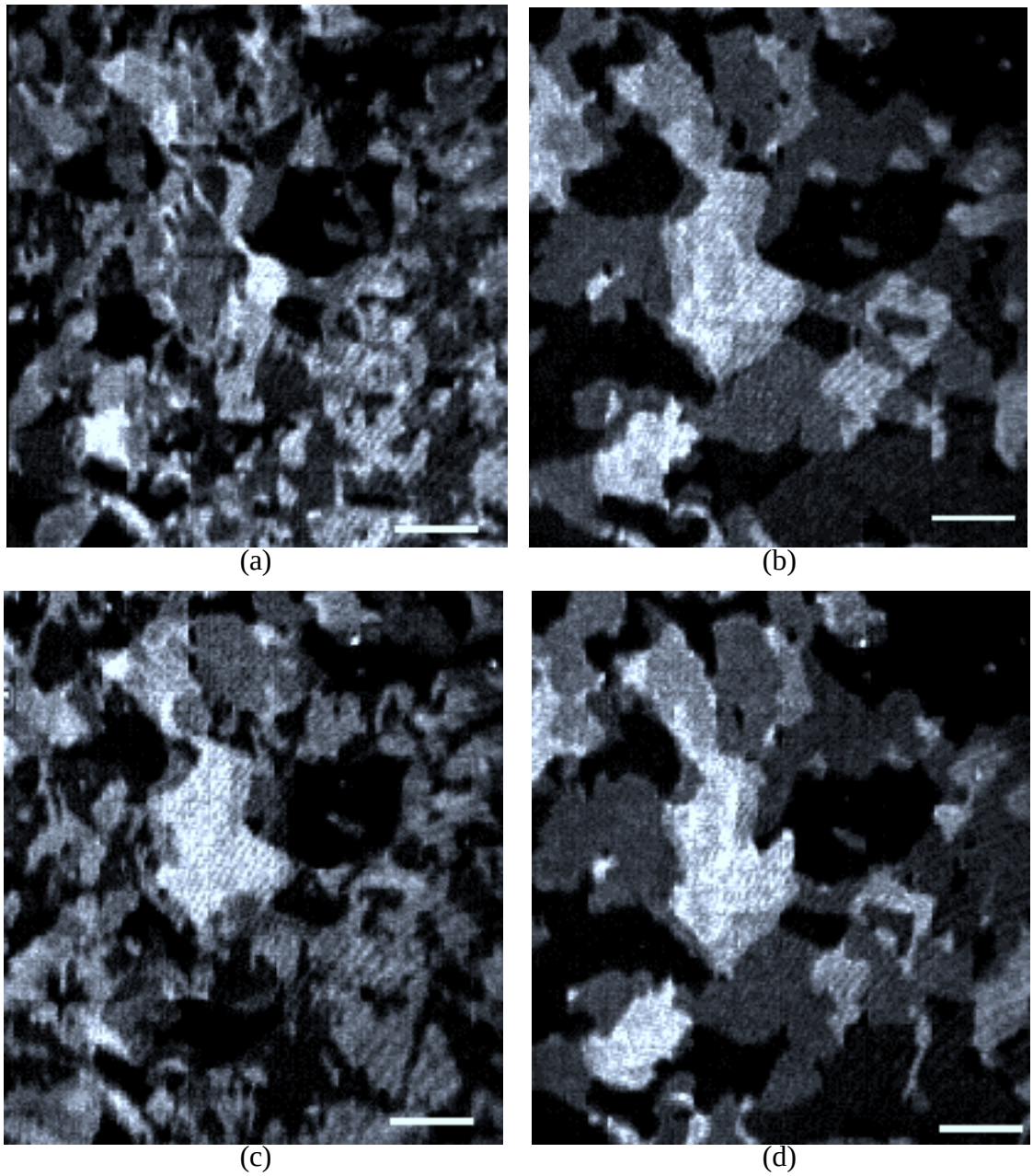


Figure II-6

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L'_2-L''_2 dans une monocouche d'acide béhénique à 9°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Cycle de décompression-compression. On observe le même endroit de la monocouche.

(a) et (b): Décompression de la phase L''_2 (a) vers la phase L'_2 (b): on observe un changement important de l'anisotropie des régions d'orientations azimuthales différentes des molécules ainsi que de la position des lignes de défaut.

(c): Après compression vers la phase L''_2, le film retrouve une texture similaire à celle de (a). Cependant, quelques changements de l'anisotropie des régions et de la position des lignes de défaut sont observés.

(d): Après une nouvelle décompression vers la phase L'_2, on obtient la même image qu'en (b), montrant la réversibilité de la transition. Seuls quelques changements de la position de certaines lignes de défaut peuvent être remarqués.

et l'on voit parfois les régions croître. Cela confirme qu'il s'agit bien d'une transition du premier ordre.

Malgré le changement radical de la morphologie et de l'anisotropie des régions d'orientation moléculaire différente, la texture des deux phases est presque parfaitement réversible lorsqu'on effectue plusieurs cycles de compression-décompression d'une phase à l'autre. Dans les deux phases, la direction azimuthale des molécules dans chaque région et la position des lignes de défaut sont les mêmes à chaque cycle. Comme cela peut être observé sur la figure II-5, seuls des changements mineurs sont observés.

Comme la direction d'inclinaison des molécules a tourné d'un angle de +30° ou -30° par rapport au réseau lors de la transition de L_2 vers L'_2, cette réversibilité montre que la plupart des molécules tournent en sens inverse lorsque la monocouche est décomprimée vers la phase L_2. Cette réversibilité de la texture est très étonnante car on ne voit pas très bien ce qui permet de retrouver la position et l'orientation antérieures des molécules. Toutefois, comme cela a été indiqué ci-dessus, il semble que lors de la transition, les intersections de plusieurs lignes de défaut restent fixes; ces points de défaut pourraient servir de support.

Pour cette transition de phase, une différence importante entre les observations de microscopie à l'angle de Brewster et celles de microscopie de fluorescence polarisée réalisées par l'équipe de C.M. Knobler [5] a été mise en évidence. Ainsi, en microscopie de fluorescence, seules quelques lignes de défaut pivotent lors de la transition (souvent de 30°) et une grande majorité des régions ne change pas d'anisotropie. Ce changement est lui aussi réversible. Ces différences entre les deux méthodes sont probablement dues à un effet des sondes fluorescentes. Comme il s'agit de phases denses, les sondes risquent de faire des amas en particulier au voisinage des lignes de défaut; elles peuvent aussi changer la tension de ligne.

2- La transition L'_2-L''_2

Entre 8.5°C et 12.5°C dans l'acide béhénique, les transitions L_2-L'_2 et L'_2-L''_2 sont successivement observées lorsqu'on augmente la pression de surface. Ces deux transitions sont assez semblables.

La phase L''_2 est elle aussi divisée en régions uniformes d'orientation azimuthale des molécules différente, séparées par des lignes de défaut. Cependant, les régions sont de tailles inférieures à celles observées dans les phases L_2 et L'_2 et de forme souvent plus allongée (figure II-6 a).

Comme la transition L_2-L'_2, la transition L'_2-L''_2 se caractérise par un changement complet de l'anisotropie et de la position des lignes de défaut (figure II-6 a,b). La texture des deux phases est aussi presque parfaitement réversible lors de cycles de compression-

décompression (figure II-6). Cependant, quelques petites différences peuvent être notées par rapport à la transition L_2-L'_2 :

- Lors de la transition, on observe plus fréquemment que certaines portions de régions peuvent conserver la même direction azimuthale des molécules.
- Le changement de phase est légèrement plus lent; il ne se produit pas exactement au même instant partout. Cette transition est aussi du premier ordre.
- A chaque fois que le film est décomprimé vers la phase L'_2, la même texture est retrouvée; seuls quelques changements mineurs sont parfois observés : déplacement d'une ligne de défaut ou changement de l'anisotropie dans une partie de région. Par contre, à chaque compression vers la phase L''_2, davantage de modifications sont observées, probablement parce que les régions d'orientation différente sont plus petites.

3- La transition L_2-Ov

La phase Ov apparaît elle aussi comme une mosaïque de régions de direction azimuthale différente séparées par des lignes de défaut. La transition L_2-Ov a exactement les mêmes caractéristiques que la transition L_2-L'_2. La texture des deux phases est aussi réversible à chaque cycle de compression-décompression.

Nous n'avons pas étudié la phase Ov en détail mais cela a été fait en microscopie de fluorescence polarisée par l'équipe de C.M. Knobler. Lorsqu'on comprime le film de la phase L_2 vers la phase Ov, les régions de direction azimuthale différente dans la phase Ov sont d'abord compactes comme dans la phase L_2 puis s'allongent au bout d'une heure environ.

D'autre part, une transformation de forme des lignes de défaut qui séparent les régions est observée à l'intérieur de la phase Ov, en fonction de la température et de la longueur de chaîne des acides. Ainsi, les lignes de défaut sont courbes dans les acides ayant moins de 18 atomes de carbone alors qu'elles sont droites et souvent brisées dans les acides à plus longue chaîne. Dans l'acide stéarique (C_{18}), les lignes de défaut sont droites ou brisées en dessous de 40°C et courbes au-dessus de 40°C.

IV- <u>Les transitions entre une phase inclinée et une phase redressée</u>

Dans trois des phases du diagramme, deux mésophases, LS et S, et la phase cristalline CS, les chaînes aliphatiques des molécules sont verticales. Lors d'une transition entre une phase inclinée et une phase redressée, nous nous attendons à observer la disparition du contraste entre les régions qui résulte des différentes directions azimuthales des molécules dans la phase inclinée.

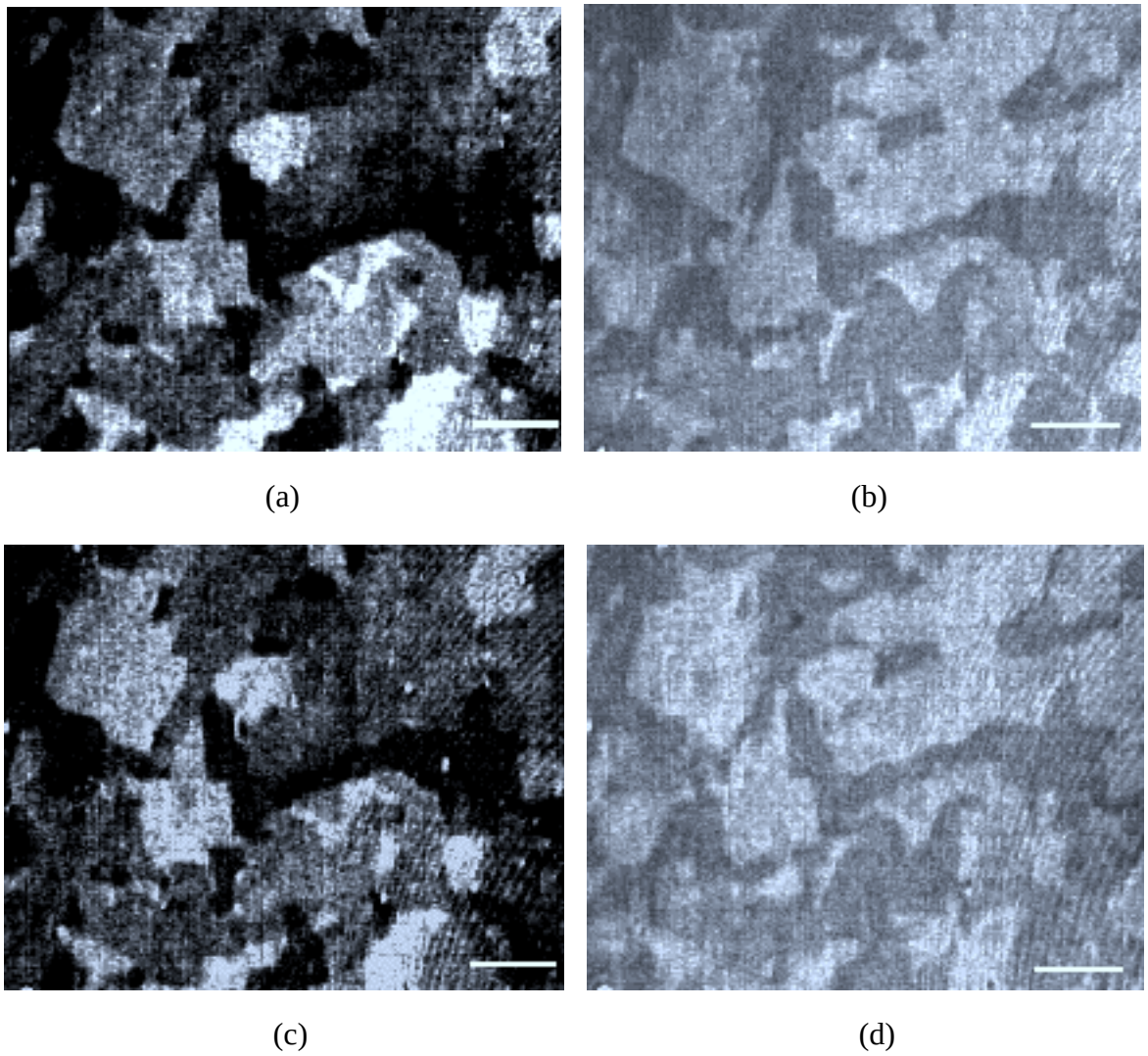


Figure II-7

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L'$_2$-S dans une monocouche d'acide béhénique à 17°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Cycle de compression-décompression. On observe le même endroit de la monocouche.

(a) et (b): Compression de la phase L'$_2$ (a) vers la phase S (b): les régions de différentes anisotropies dans la phase S, résultant de différentes orientations du réseau moléculaire, correspondent à une ou plusieurs régions d'orientation azimuthale différente des molécules dans la phase L'$_2$.

(c): Après décompression vers la phase L'$_2$, les régions d'orientation azimuthale différente retrouvent exactement le même arrangement et la même anisotropie qu'en (a).

(d): Après une nouvelle compression vers la phase S, on obtient exactement la même image qu'en (b).

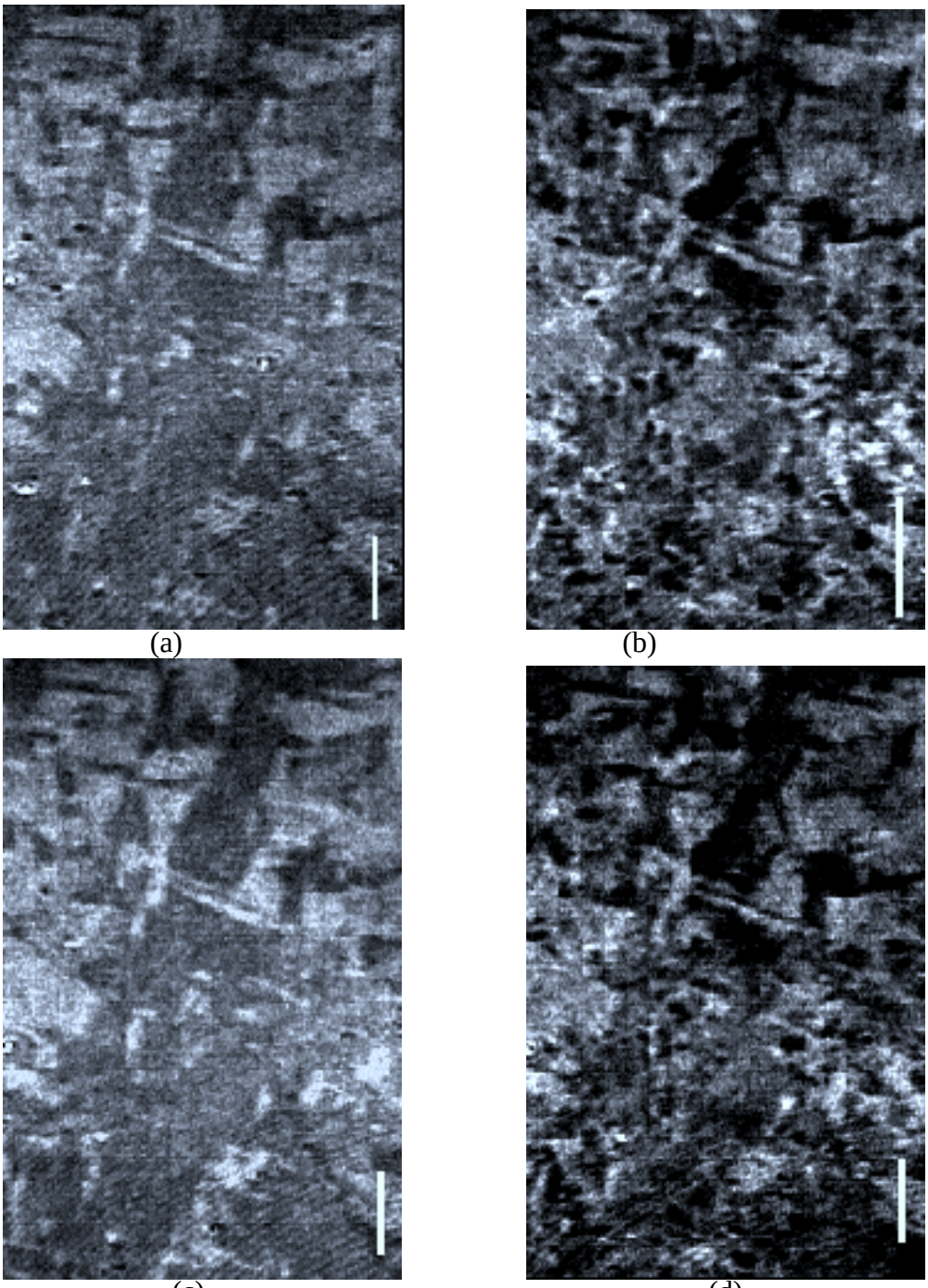


Figure II-8

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L"$_2$-CS dans une monocouche d'acide béhénique à 7°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Cycle de décompression-compression. On observe le même endroit de la monocouche.

(a) et (b): Décompression de la phase CS (a) vers la phase L"$_2$ (b): les régions de différentes anisotropies dans la phase CS, résultant de différentes orientations du réseau moléculaire, correspondent à une ou plusieurs régions d'orientation azimuthale différente des molécules dans la phase L"$_2$.

(c): Après compression vers la phase CS, les régions de différentes orientations du réseau retrouvent exactement le même arrangement et la même anisotropie qu'en (a).

(d): Après une nouvelle décompression vers la phase L"$_2$, on obtient exactement la même image qu'en (b).

1- La transition L'_2-S

Il s'agit d'une transition entre une phase où les chaînes des molécules sont inclinées vers un second voisin et une phase où les chaînes sont verticales. Le réseau est rectangulaire centré dans les deux phases.

Cette transition est observée entre 13.5°C et 25°C dans l'acide béhénique et en dessous de 13.5°C dans l'acide arachidique. Elle consiste en une forte décroissance de l'anisotropie optique du film. Cependant, une faible anisotropie optique est encore visible dans la phase solide S : on peut distinguer des régions d'anisotropie différente (figure II-7 b). Comme les molécules sont verticales dans cette phase, cette anisotropie ne peut venir que de la forme rectangulaire du réseau. Chaque niveau de gris correspond donc à une orientation particulière de la maille rectangulaire dans le plan. L'anisotropie optique n'est en fait visible que lorsque l'angle entre l'analyseur et le polariseur est voisin de 90°, ce qui montre que la différence entre les indices dans le plan de l'interface est faible.

Lorsqu'on comprime le film de la phase L'_2 vers la phase S, certaines lignes de défaut de la phase L'_2 restent à la même place tandis que les autres disparaissent. Ainsi, certaines régions voisines de direction azimuthale différente dans la phase L'_2 deviennent une unique région dans la phase solide tandis que d'autres régions gardent la même forme (figure II-7 a, b).

La texture des deux phases est parfaitement réversible lorsqu'on effectue des cycles de compression-décompression. A chaque cycle, on obtient toujours les mêmes images aussi bien dans la phase solide que dans la phase L'_2 (figure II-7). Cette réversibilité est étonnante car elle indique que les molécules, verticales dans la phase solide, s'inclinent toujours dans la même direction dans la phase L'_2, alors qu'elles ont plusieurs seconds voisins. Pour expliquer cette réversibilité, une hypothèse est que les lignes de défaut de la phase L'_2 que l'on n'observe plus dans la phase solide ne disparaissent pas, mais ne sont plus visibles parce que le contraste est trop faible. D'après les expériences de diffraction de rayons X [14], la taille de la maille rectangulaire ne varie pas à la transition. On peut donc penser que l'orientation du réseau moléculaire ne change pas, et que, par conséquent, les lignes de défaut gardent la même position. Alors, si dans la phase L'_2, l'énergie est minimisée pour une orientation particulière des molécules par rapport aux lignes de défaut, les molécules s'inclinent effectivement toujours dans la même direction lors de la décompression vers la phase L'_2; la texture des deux phases est alors réversible.

En microscopie de fluorescence polarisée, l'anisotropie de la phase solide S, due à la forme du réseau, n'est pas décelable. Cette phase apparaît donc uniforme, les lignes de défaut ne sont plus observables. La transition L'_2-S est alors simplement caractérisée par une disparition du contraste sur les images.

2- La transition L''_2-CS

Cette transition de phase est observée entre 8.5 et 12.5°C dans l'acide béhénique.

La phase L''_2, dans laquelle les molécules sont inclinées vers un premier voisin, a été décrite au paragraphe III-2. Quant à la phase CS, nous avons découvert qu'elle est faiblement anisotrope, sans doute comme pour la phase solide à cause de la forme rectangulaire du réseau (figure II-8 a). Plusieurs niveaux de gris peuvent être distingués sur les images, chacun correspondant à une orientation différente de la maille rectangulaire.

Comme cela peut être observé sur la figure II-8, la transition L''_2-CS est tout à fait similaire à la transition L'_2-S. La texture des deux phases est aussi parfaitement réversible lors de cycles de compression-décompression du film. Etant donné que les mailles sont rectangulaires dans les deux phases et de tailles assez voisines, l'hypothèse avancée pour expliquer la réversibilité de la transition L'_2-S peut aussi être utilisée ici.

Comme la phase S, la phase CS apparaît uniforme en microscopie de fluorescence. La transition L''_2-CS est donc caractérisée par une disparition du contraste sur les images.

3- Les transitions L_2-LS, Ov-LS et L'_2-LS

La phase LS est la seule phase qui possède un réseau parfaitement hexagonal. Cela est confirmé en microscopie à l'angle de Brewster : cette phase est isotrope. Les transitions L_2-LS, Ov-LS et L'_2-LS se manifestent donc par une disparition de l'anisotropie optique. Cependant, nous avons pu déceler des différences entre ces transitions. Ainsi, la disparition de l'anisotropie est soudaine lors des transitions L'_2-LS et Ov-LS alors qu'elle est progressive lors de la transition L_2-LS.

Cette disparition soudaine de l'anisotropie lors des transitions L'_2-LS et Ov-LS montre que l'angle d'inclinaison des molécules fait un saut brusque d'une valeur finie à zéro. De plus un mouvement du film est observé pendant ces transitions. Elles sont donc probablement du premier ordre.

Par contre, lors de la compression du film de la phase L_2 vers la phase LS, une décroissance progressive de l'anisotropie des régions de direction azimuthale différente est observée dans la phase L_2, jusqu'à ce que le film devienne isotrope (figure II-9). Ceci indique que l'angle d'inclinaison des molécules décroît continûment pendant la compression du film dans la phase L_2, jusqu'à une valeur nulle dans la phase LS. Ceci correspond bien à ce qui a été observé en rayons X [14]. De plus, aucun mouvement brusque du film n'est observé pendant cette transition, ce qui signifie qu'il n'y a pas de variation d'aire par molécule à la transition. La distorsion rectangulaire de la maille dans la phase L_2 doit donc s'atténuer progressivement au fur et à mesure que les chaînes se redressent, jusqu'à ce que la maille soit hexagonale dans la phase LS. Cette transition L_2-LS serait donc du second ordre.

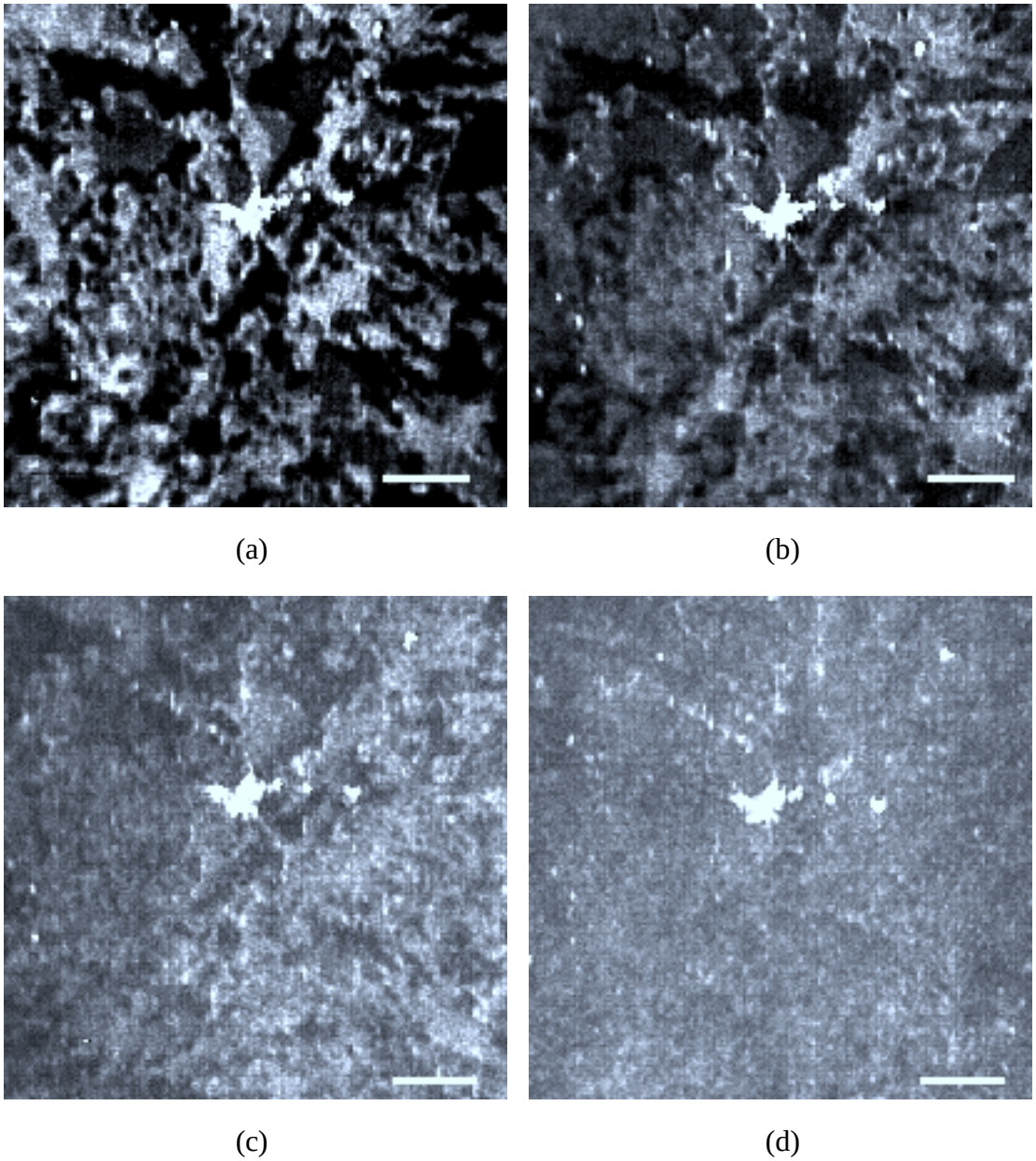


Figure II-9

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L_2-LS dans une monocouche d'acide arachidique à 20°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Quand on comprime le film juste avant la transition L_2-LS, on observe une décroissance progressive de l'anisotropie des régions d'orientation azimuthale différente des molécules dans la phase L_2 (a à c), jusqu'à ce que le film devienne isotrope dans la phase LS (d). Les points très lumineux sont des objets tridimensionnel (collapse); ces points permettent de s'assurer que l'on observe la même partie du film pendant la transition.

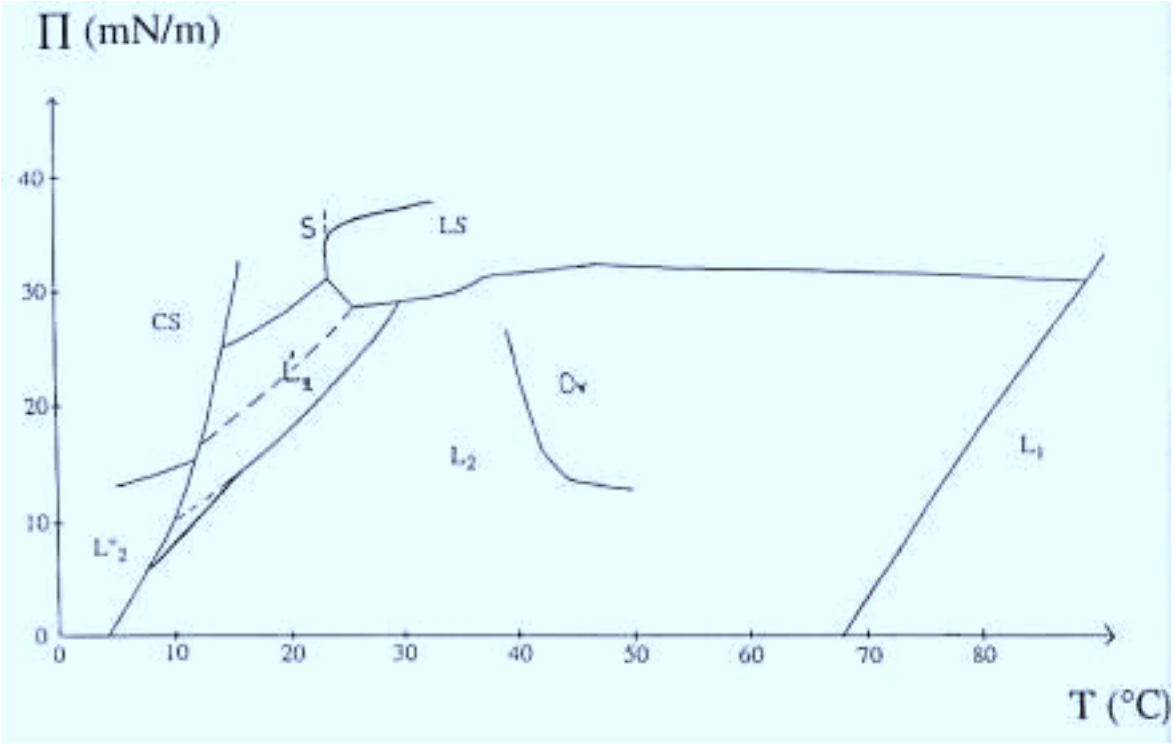


Figure II-10

Diagramme de phases des acides gras déduit des expériences de microscopie à l'angle de Brewster. En pointillés, nous avons indiqué la position des lignes de transitions du diagramme de phases de la référence 13 (cf figure II-1), lorsqu'elles différaient de celles obtenues à partir des expériences de microscopie à l'angle de Brewster.

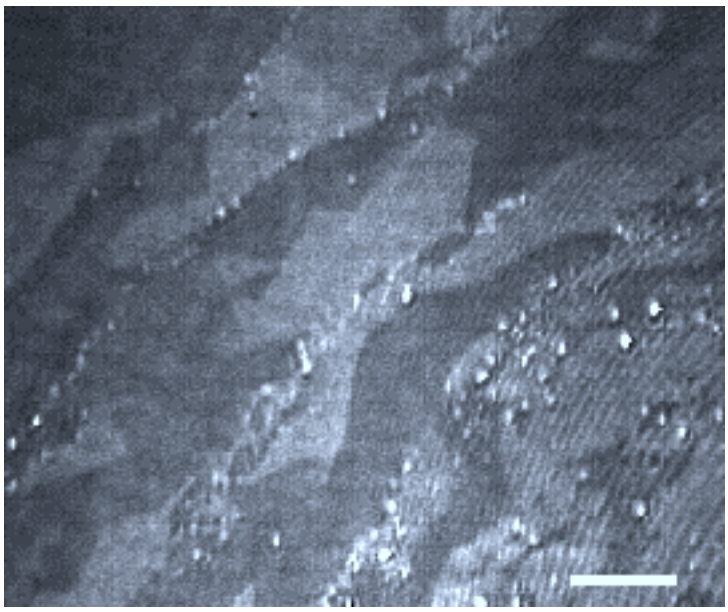


Figure II-11

Image en microscopie à l'angle de Brewster de la phase S dans une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pression de surface voisine de 40 mN/m, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. La barre représente 50 µm. On observe la présence de petits points très lumineux : le film collapse.

V- Les transitions entre deux phases redressées

1- La transition S-CS

Il semble que nous ayons observé la transition S-CS entre 14°C et 16°C dans l'acide béhénique. Lorsque l'on augmente la pression de surface alors que le film est dans la phase solide S, un mouvement du film est observé systématiquement à une même pression. Ce mouvement indique une variation de l'aire par molécule et doit donc correspondre à une transition de phases du premier ordre. Cependant, nous n'avons visualisé aucun changement aussi bien de l'anisotropie que de l'arrangement des régions d'anisotropie différente. Comme aucune autre transition vers une autre phase n'a jusqu'à présent été observée à plus haute pression, nous attribuons ce mouvement du film à la transition S-CS.

Ces observations peuvent être expliquées en utilisant les résultats des expériences de diffraction de rayons X. D'après ces expériences, la taille de la maille rectangulaire diminue peu lors de la transition S-CS. La maille conserve alors probablement la même orientation. Par conséquent, la variation de taille du réseau étant très faible, l'anisotropie des régions ne change quasiment pas et n'est pas observable sur les images. Quant à l'apparition d'un ordre positionnel à longue portée des molécules, cela ne peut pas être mis en évidence par microscopie à l'angle de Brewster.

2- La transition LS-S

Entre 25°C et 28°C, avec l'acide béhénique, et entre 14 et 17°C, avec l'acide arachidique, nous avons observé la réapparition d'une faible anisotropie optique en comprimant un film initialement dans l'état LS. Le film est alors divisé en régions d'anisotropie différente. Plusieurs niveaux de gris peuvent être distingués. Comme la structure de cette phase est très similaire à celle de la phase solide, il est probable que cette phase située au-dessus de la phase LS soit aussi la phase solide. Pour nous en assurer, nous avons essayé d'abaisser la température à pression constante jusqu'à la phase S afin de voir si l'on observait une transition. Cela n'a pas été possible à cause de l'apparition du collapse au cours de l'expérience.

La phase solide n'apparaît pas à cet endroit sur le diagramme de phases de la figure II-1. Par contre, dans le diagramme établi par Stenhagen [15] à l'aide de mesures de pression de surface, la phase S se prolongeait au-dessus de la phase LS.

VI- Résumé- Comparaison de nos observations avec le diagramme de phases des références 13 à 22

Voici un résumé des séquences de transitions que nous avons observées en augmentant la pression de surface (les températures sont données pour l'acide béhénique) :
En dessous de 8.5°C : L_2 ou $L'_2 \rightarrow L''_2 \rightarrow CS$
Entre 8.5°C et 12.5°C : $L_2 \rightarrow L'_2 \rightarrow L''_2 \rightarrow CS$
Entre 12.5°C et 14°C : $L_2 \rightarrow L'_2 \rightarrow CS$
Entre 14°C et 16°C : $L_2 \rightarrow L'_2 \rightarrow S \rightarrow CS$
Entre 16°C et 25°C : $L_2 \rightarrow L'_2 \rightarrow S$
Entre 25°C et 28°C : $L_2 \rightarrow L'_2 \rightarrow LS \rightarrow S$
Entre 28°C et 31°C : $L_2 \rightarrow LS$ (nous n'avons pas fait d'expérience à plus haute température)
La séquence $L_2 \rightarrow Ov \rightarrow LS$ a été étudiée uniquement avec l'acide palmitique, à des températures voisines de 20°C.

Les observations que nous avons faites, qui sont résumées sur la figure II-10, s'accordent assez bien avec le diagramme de phases de la référence 13 et avec les résultats de rayons X. Plusieurs différences ont cependant été notées.

• Concernant l'ordre des transitions, nos observations sont en accord avec celles de rayons X sauf pour la transition L'_2-S. D'après les expériences de microscopie à l'angle de Brewster, cette transition serait du premier et non pas du second ordre, car nous avons observé un mouvement du film, ce qui indique une discontinuité de l'aire par molécule. En conclusion, une seule transition : L_2-LS, serait du second ordre.

• L'existence d'une nouvelle phase, appelée S', postulée par Bibo après étude détaillée des isothermes, n'a pas été décelée. Cette phase devrait être située entre les phases L'_2 et S. Ce serait l'analogue de la phase smectique H : molécules inclinées vers un second voisin, maille rectangulaire centrée contenant deux molécules non rotatives.

La direction d'inclinaison des molécules est la même que dans la phase L'_2. Donc si les distances intermoléculaires changent peu lors de la transition L'_2-S', cette transition est essentiellement caractérisée par la perte de la liberté de rotation des molécules sur elles-mêmes. Ce changement n'est probablement pas observable en microscopie à l'angle de Brewster ou en microscopie de fluorescence polarisée. Il n'est donc pas possible de conclure quant à l'existence de cette phase.

La phase que nous avons observée en comprimant la phase L'_2 est la phase solide S : son anisotropie est trop faible pour correspondre à la phase S' recherchée, qui devrait être aussi anisotrope que les phases L_2 et L'_2. De plus, cette phase persiste jusqu'au collapse du

film (figure II-11), à très haute pression de surface (>40 mN/m), et aucune autre transition n'est observée.

• Dans la région basse température du diagramme de phases, quelques différences ont été notées.

Entre 8.5°C et 12.5°C dans l'acide béhénique, nous avons observé, en augmentant la pression à température fixée, la séquence de transitions suivante : L_2-L'_2-L''_2-CS. Le diagramme de Bibo et al [13] prévoit cette séquence sur un intervalle de température plus restreint (entre 10 et 12°C).

D'autre part, à température inférieure à 8.5°C, nous n'observons plus la transition L_2-L'_2 mais par contre nous observons une transition vers la phase L''_2, pour laquelle les changements de texture sont similaires à ceux de la transition L'_2-L''_2 (changement complet de l'anisotropie et de l'arrangement des régions d'orientation azimuthale différente). Si effectivement la transition L_2-L'_2 n'existe plus à ces températures, cela implique que les transitions L_2-L''_2 et L'_2-L''_2 ont les mêmes caractéristiques. Or les molécules sont inclinées vers un premier voisin dans la phase L_2 et dans la phase L''_2. On ne s'attend donc pas à une rotation des chaînes à la transition L_2-L''_2.

Trois hypothèses peuvent être avancées. Soit nous n'avons pas observé la transition L_2-L'_2 parce que les modifications de la texture des régions d'orientation azimuthale différente sont moins importantes à basse température. Soit la transition que nous avons observée est bien la transition L_2-L''_2 : dans ce cas, ou bien le changement observé est du à une modification des conditions d'ancrage des molécules sur les lignes de défaut, ou bien les molécules ne sont pas inclinées vers un premier voisin dans la phase L''_2. Il n'y a eu jusqu'à présent qu'une seule étude par diffraction de rayons X de cette région basse température du diagramme de phases, réalisée avec l'acide héneicosanoïque (C_{21}) [16].

• La phase rotateur I mise en évidence par diffraction de rayons X [21] entre la phase solide S et la phase LS n'a pas été observée. Elle est probablement faiblement anisotrope, comme la phase S, puisque le réseau est rectangulaire. Ainsi on peut penser qu'elle ne peut être distinguée de la phase S par notre technique, ce qui explique que nous ne l'ayons pas observée en se déplaçant à température fixée sur le diagramme de phases. Cependant, la transition rotateur I-S doit être observable en microscopie à l'angle de Brewster, puisqu'elle est caractérisée par un changement d'aire par molécule. Pour confirmer l'existence de cette phase, il faudrait se placer à pression de surface fixée et abaisser la température depuis la phase LS jusqu'à la phase S, mais l'apparition de collapse rend cette expérience impossible.

CHAPITRE III

Etude d'une transition de phase dans un film de Gibbs d'acide gras.
Comparaison avec le film de Langmuir correspondant.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude d'un film de Gibbs formé à la surface d'une solution aqueuse de myristate de sodium. Une transition de phase du premier ordre est observée pendant l'adsorption de ce film; l'une des phases présente une anisotropie optique due à l'inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface de l'eau. Les domaines de la phase anisotrope sont divisés en bandes parallèles courbes séparées par des lignes de défaut d'orientation moléculaire dont la position fluctue. Ces fluctuations, d'origine thermique, indiquent que la tension de ces lignes est faible. D'autre part, on observe une amplification des fluctuations lorsque les domaines sont proches les uns des autres.

Dans un premier temps, nous décrivons ce film de Gibbs et déterminons certaines de ses caractéristiques. Puis, nous le comparons au film de Langmuir correspondant, obtenu en déposant des molécules d'acide myristique directement à la surface de l'eau pure.

A- Etude du film adsorbé à la surface d'une solution aqueuse de myristate de sodium

I- Procédure expérimentale

Le film étudié est un film de Gibbs de myristate de sodium (14 atomes de carbone). Pour obtenir un tel film, on réalise une solution dans l'eau pure de ces molécules. La solubilité de cet acide est très faible, environ 20 mg/l dans l'eau pure à température ambiante. Nous avons donc étudié des concentrations très faibles : entre 4 et 6 mg/l. Le pH de l'eau est celui de l'eau pure en équilibre avec le CO_2 de l'air, c'est-à-dire 5.5. Les expériences sont réalisées à température ambiante. La dissolution du myristate de sodium dans l'eau se fait facilement, soit simplement en secouant la fiole, soit en plaçant celle-ci quelques minutes dans une cuve à ultrasons. La solution est ensuite versée dans la cuve. On aspire alors la surface de la solution avec une pompe munie d'une pipette afin d'éliminer un film éventuellement déjà présent à l'interface. Le début de l'expérience est fixé à l'instant où l'on stoppe l'aspiration. La cuve est alors placée sous le microscope et l'on commence à suivre l'adsorption du film en fonction du temps. Il se passe donc toujours quelques dizaines de secondes entre le moment où l'on termine d'aspirer la surface et le moment où l'observation débute.

II- Observations de microscopie à l'angle de Brewster

1- Sans analyseur

L'adsorption du film au cours du temps est suivie simultanément par des mesures de pression de surface (figure III-1) et par microscopie à l'angle de Brewster (figures III-2 à III-7). En fonction du temps, plusieurs étapes peuvent être distinguées :

• Etape I : Au début, le film apparaît uniforme et peu réfléchissant. En même temps, la pression de surface augmente rapidement d'une faible valeur jusqu'à 16 mN/m. Etant donnée la valeur de la pression, cette phase peu dense correspond probablement à la phase liquide expansé.

• Etape II : Au bout de cinq à vingt minutes, la pression de surface atteint un plateau. Plus la concentration de la solution est grande, plus le plateau est atteint rapidement (en moins de cinq minutes à 6 mg/l et en dix à vingt minutes à 4 mg/l). Ce plateau correspond à une transition de phase du premier ordre. On observe effectivement en microscopie à l'angle de Brewster la nucléation de domaines d'une phase plus dense (figure III-2). Tous les domaines nucléent à peu près au même moment. Leur taille augmente très rapidement puis reste constante (après une minute environ). Ils sont circulaires lorsqu'ils sont éloignés les uns des autres mais se déforment fortement lorsqu'ils se rapprochent (figure III-2 b). Les gros domaines se déforment davantage que les petits au contact les uns des autres. Cette distorsion des domaines résulte probablement d'interactions électrostatiques répulsives à longue portée entre les dipôles portés par les molécules (cf chapitre IV). La taille des domaines varie de 150 μm^2 à plus de 1 mm^2. La taille et la distribution en taille des domaines ne dépendent pas de la concentration de la solution. De plus à une même concentration, elles dépendent des expériences et pour une même expérience, elles varient d'un endroit de la surface à un autre. La taille des domaines semble en fait ne dépendre que du nombre de sites de nucléation : plus les domaines sont nombreux, plus ils sont petits. Enfin, plus la concentration de la solution est grande, plus la proportion de surface couverte par les domaines en fin de croissance est importante, c'est-à-dire plus les domaines sont proches les uns des autres. Ainsi, pour les solutions de concentration 6 mg/l, la distance entre domaines est de quelques microns. Exceptionnellement, il est arrivé que des domaines coalescent à cette concentration.

• Etape III : Quelques minutes après la nucléation des domaines, de petites gouttelettes de phase liquide expansé apparaissent à l'intérieur des domaines de phase dense : les domaines se "trouent" (figure III-3). Pour une concentration donnée de la

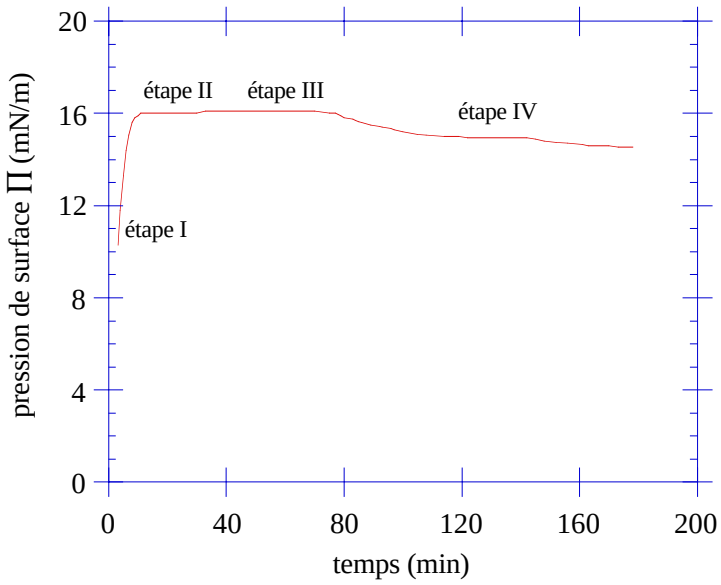
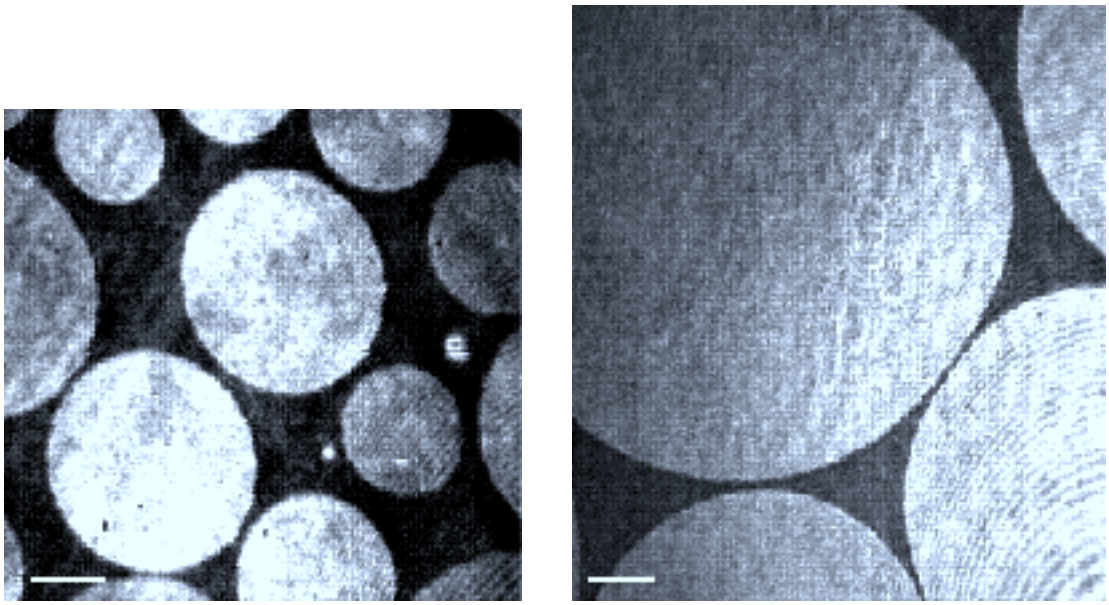


Figure III-1
Courbe de la pression de surface en fonction du temps pour une solution de myristate de sodium à 4 mg/l



(a) (b)

Figure III-2
Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface de solutions de myristate de sodium de concentrations: (a) c=4 mg/l (b) c=6 mg/l.
Etape II : coexistence entre une phase liquide expansé et des domaines d'une phase plus dense. Les barres représentent 50 µm.

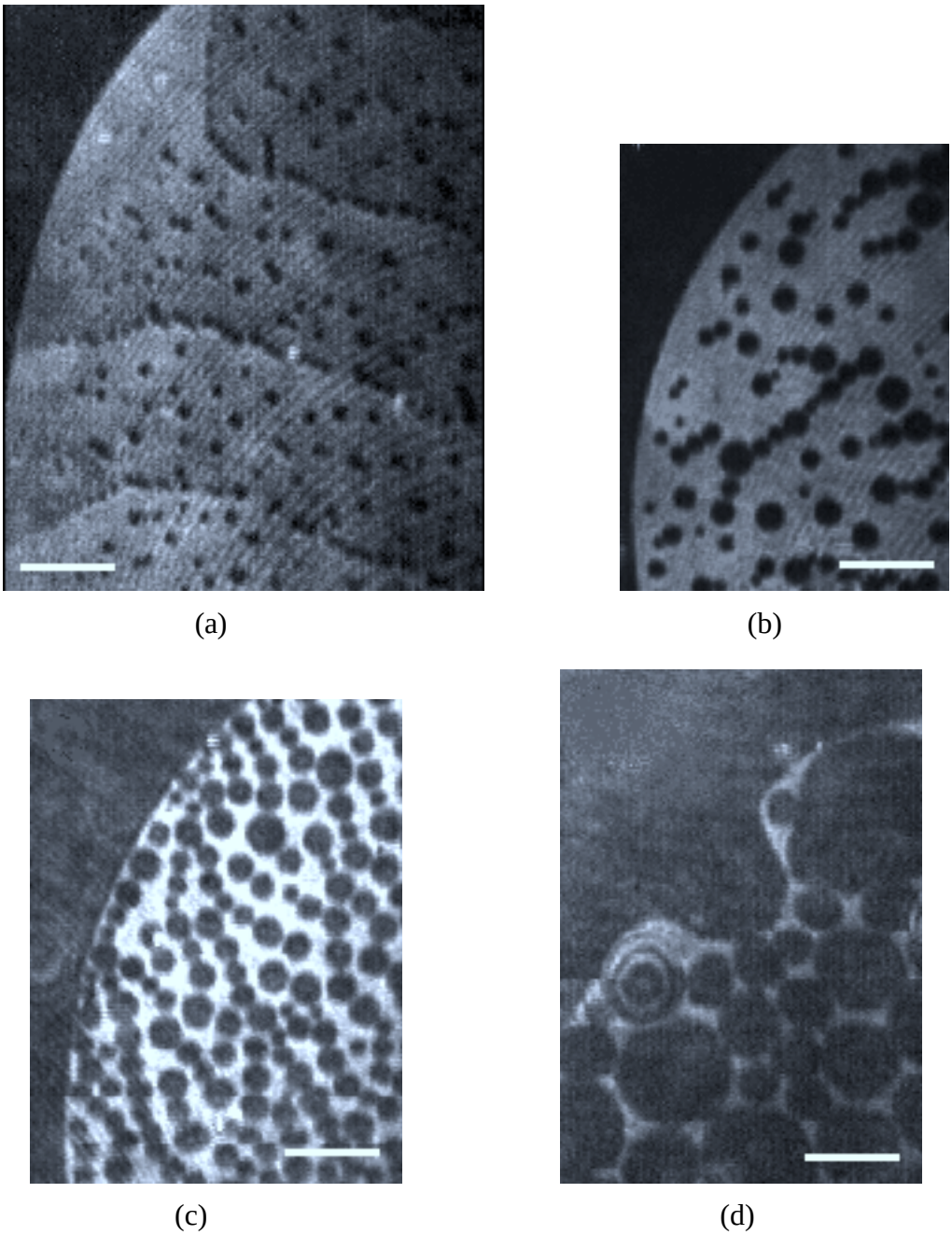


Figure III-3

Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium. Les barres représentent 50 µm.

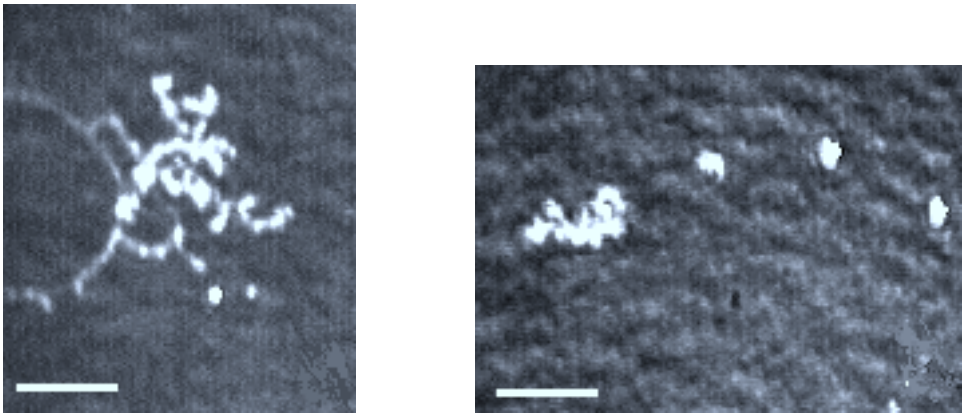
Etape III : disparition de la phase dense par nucléation de "trous" de la phase liquide expansé à l'intérieur des domaines denses.

(a) t ≈ 50 min après le début de l'expérience : le diamètre des trous est de 5 µm environ; on remarque une distribution non uniforme de ces trous : ils sont plus nombreux sur des lignes parallèles.

(b) t ≈ 75 min : les trous sont plus gros.

(c) t ≈ 90 min : certains trous ont déjà coalescés ensemble.

(d) t ≈ 100 min : quelques secondes avant la disparition de la phase dense; un trou vient juste de coalescer avec la phase liquide expansé qui entoure les domaines.



(a) (b)

Figure III-4

Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium. Les barres représentent 50 µm.
Fin de l'étape III et étape IV :
(a) Coexistence entre la monocouche et des objets tridimensionnels : quelques secondes avant la disparition de la phase dense, un domaine dense, dont il ne reste qu'un anneau autour d'un gros trou, est entouré de collapse (points très lumineux).
(b) Tous les domaines de la phase dense ont disparu; on observe des objets tridimensionnels, probablement du collapse.

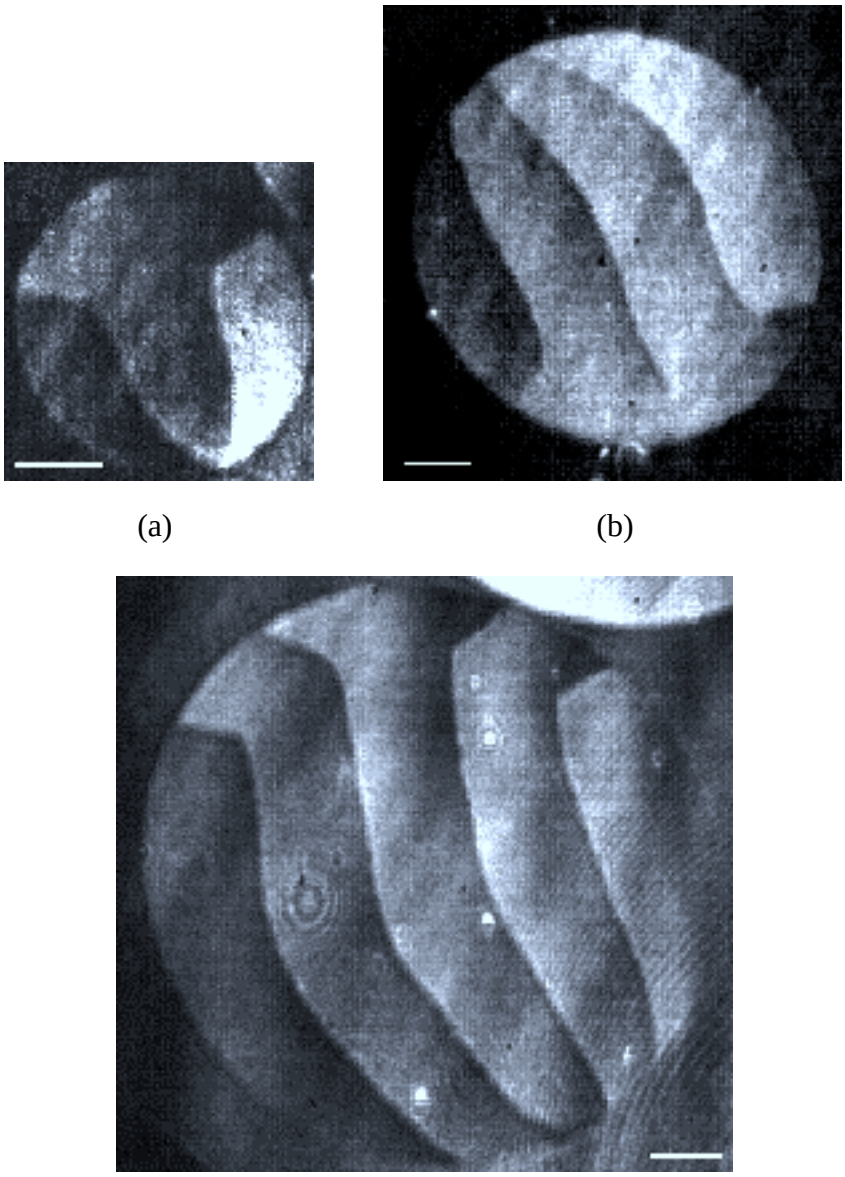


Figure III-5

Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Les domaines de la phase dense sont divisés en bandes parallèles de même largeur, séparées par des lignes de défaut dues à un saut brusque de l'angle azimuthal des molécules. Trois tailles de domaines sont montrées. On peut remarquer une courbure différente des lignes de défaut au voisinage du bord des domaines.

solution, l'instant auquel ces trous de phase liquide expansé apparaissent varie d'une expérience à une autre, de moins de dix minutes à quelques dizaines de minutes. Leur taille augmente lentement depuis un diamètre qui correspond à la résolution du microscope jusqu'à quelques dizaines de microns. Ils arrivent alors au contact les uns des autres et commencent à coalescer. Ils coalescent les uns avec les autres mais aussi avec la phase liquide expansé qui entoure les domaines (figure III-3 d). Ce processus aboutit à la disparition totale des domaines de phase dense. Sur l'image de la figure III-3a, on peut remarquer que juste après l'apparition des trous, leur distribution n'est pas uniforme à l'intérieur d'un même domaine; ils semblent en effet plus nombreux sur des lignes courbes parallèles entre elles. A plusieurs reprises, nous avons observé à la fin de cette étape des objets tridimensionnels à la surface de l'eau (figure III-4). Cela signifie que la disparition de la phase dense est probablement due au collapse du film : les objets tridimensionnels absorbent des molécules; il en résulte que la concentration d'acide myristique en surface, et probablement en volume, décroît; cela provoque la fusion de la phase dense à la surface. Par ailleurs, la pression de surface reste constante pendant cette étape, à sa valeur plateau, 16 mN/m.

• Etape IV : Tous les domaines de la phase dense ont disparu. Le film est uniformément peu réfléchissant comme pendant la première étape, avec parfois des objets tridimensionnels. Dès la disparition des domaines, la pression de surface commence à décroître lentement jusqu'à ce qu'elle atteigne une valeur d'équilibre, environ 14.5 mN/m, qui correspond à la pression d'étalement de l'acide myristique.

2- Avec analyseur

Lorsqu'on place un analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie, une anisotropie optique est observée dans les domaines de phase dense. Par contre, la phase peu dense est optiquement isotrope, confirmant qu'il s'agit bien de la phase liquide expansé. L'anisotropie de la phase dense est certainement due à une inclinaison des chaînes aliphatiques par rapport à la normale à la surface de l'eau. Nous verrons en effet que les observations d'un film d'acide myristique déposé en film de Langmuir sur de l'eau à pH 5.5 ou 2 sont similaires à celles d'un film de Gibbs adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium. D'après le diagramme de phases, les domaines sont donc constitués par la phase L_2, dans laquelle les molécules sont inclinées vers un premier voisin, la phase peu dense étant la phase liquide expansé L_1. Dans la phase L_2, l'angle d'inclinaison des molécules est fixe à température et pression de surface données, donc l'anisotropie optique provient des différentes orientations de la projection des molécules dans le plan de la surface de l'eau. Ainsi, chaque niveau de gris correspond à une direction azimuthale des molécules.

Observés avec une direction fixe de l'analyseur, les domaines denses apparaissent divisés en bandes parallèles séparées par des lignes de défaut courbes (figure III-5). A

travers une bande, en passant d'une ligne de défaut à l'autre, la direction azimuthale des molécules tourne continûment. De part et d'autre d'une ligne de défaut, elle fait un saut brusque. Les mêmes niveaux de gris et donc les mêmes directions azimuthales se retrouvent dans la bande suivante. A l'intérieur de chaque domaine, l'arrangement moléculaire est donc le même dans toutes les bandes. La largeur des lignes de défaut peut être mesurée. Elles sont vues noires lorsqu'elles ont une direction particulière par rapport à celle de l'analyseur. Leur largeur est d'environ 2 µm.

La largeur des bandes augmente un tout petit peu dans les minutes qui suivent la nucléation des domaines puis reste constante dès que les domaines ont atteint leur taille finale, c'est-à-dire très rapidement. Très exceptionnellement, l'apparition d'une nouvelle ligne de défaut au bord d'un domaine a pu être observée pendant sa croissance. Dans un même domaine, les bandes ont toutes la même largeur et l'on peut observer une déformation des lignes de défaut au voisinage de leur croisement avec le bord du domaine (figure III-5 a). Celle-ci est due aux conditions de bord qui déterminent l'orientation moléculaire. La largeur des bandes ne semble pas dépendre de la concentration de la solution. Pour une même concentration, elle peut varier entre 60 et 100 µm d'une expérience à une autre et d'un domaine à un autre. Elle ne dépend pas non plus de la taille des domaines. Cependant, la distribution de cette largeur de bande présente un fort maximum autour de 75 µm. Le nombre de bandes observées lors d'une expérience est en fait trop faible pour permettre d'obtenir des statistiques. Le nombre de bandes à l'intérieur d'un domaine dépend donc de sa taille; il varie de 3 pour les plus petits domaines jusqu'à 12 pour les très grands.

La structure des domaines n'est pas systématiquement parfaite. Parfois un défaut ponctuel est observé à l'intérieur du domaine. Ainsi, dans les domaines assez grands, il arrive que deux lignes de défaut se rejoignent, formant alors un défaut ponctuel (figure III-6). La structure en bandes parallèles n'est cependant pas perturbée mais on observe une courbure plus prononcée des lignes autour du défaut. Plus rarement, un défaut ponctuel est présent au centre du domaine et les molécules s'organisent autour de lui en formant une spirale (figure III-7). Cette spirale est constituée de bandes parallèles équidistantes à l'intérieur desquelles l'arrangement des molécules est le même que dans les autres domaines. Ces spirales sont indifféremment gauches ou droites. En étudiant l'orientation moléculaire à l'intérieur de ces spirales, il est possible de déterminer l'angle dont tourne la direction moléculaire (l'angle azimuthal) à l'intérieur d'une bande et à l'intérieur d'une ligne de défaut. Pour cela, considérons deux points P_1 et P_2 situés de part et d'autre d'une bande (figure III-7 b). On veut déterminer l'angle dont tourne la direction azimuthale entre P_1 et P_2. On sait que sur une ligne de même niveau de gris, la direction azimuthale de toutes les molécules est la même. Traçons la ligne de même niveau de gris qui part de P_1 et appelons P_3 le point d'intersection de cette ligne avec la ligne de défaut qui contient P_2. Si on suppose que la

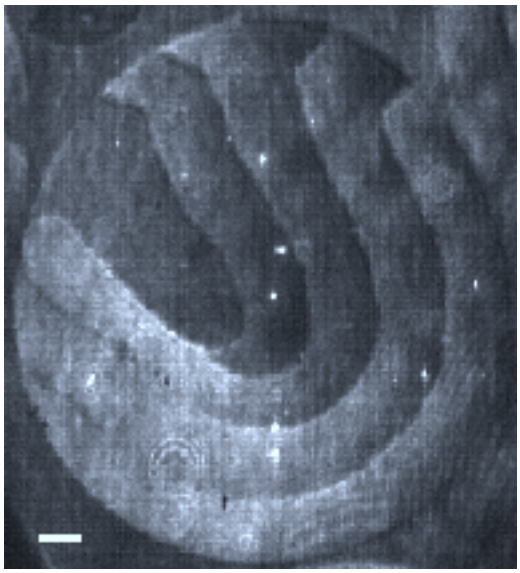
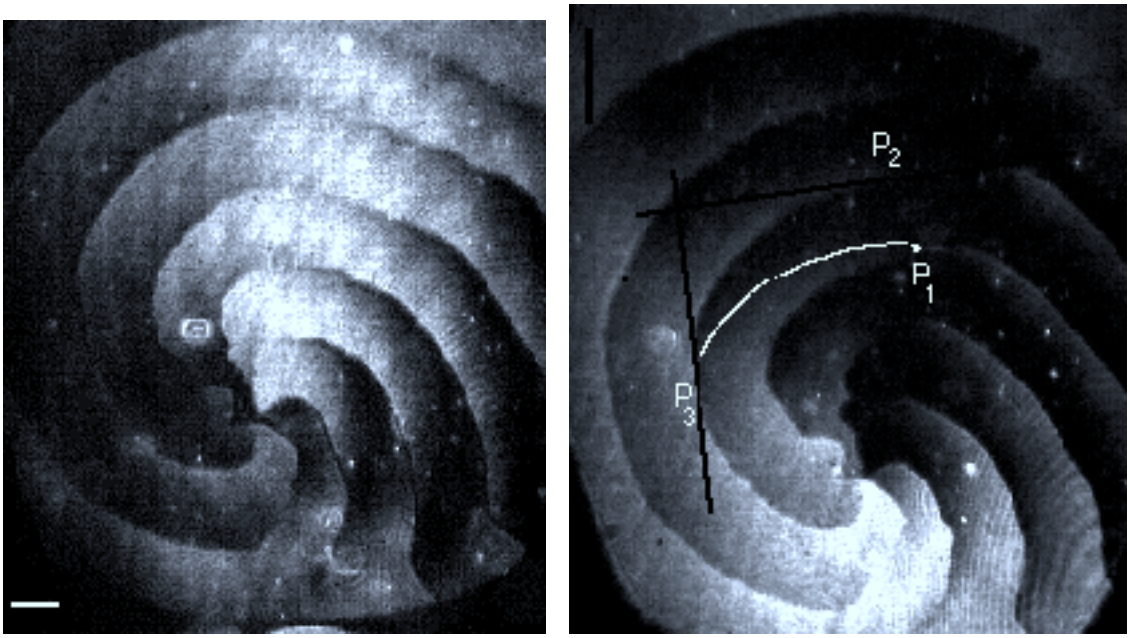
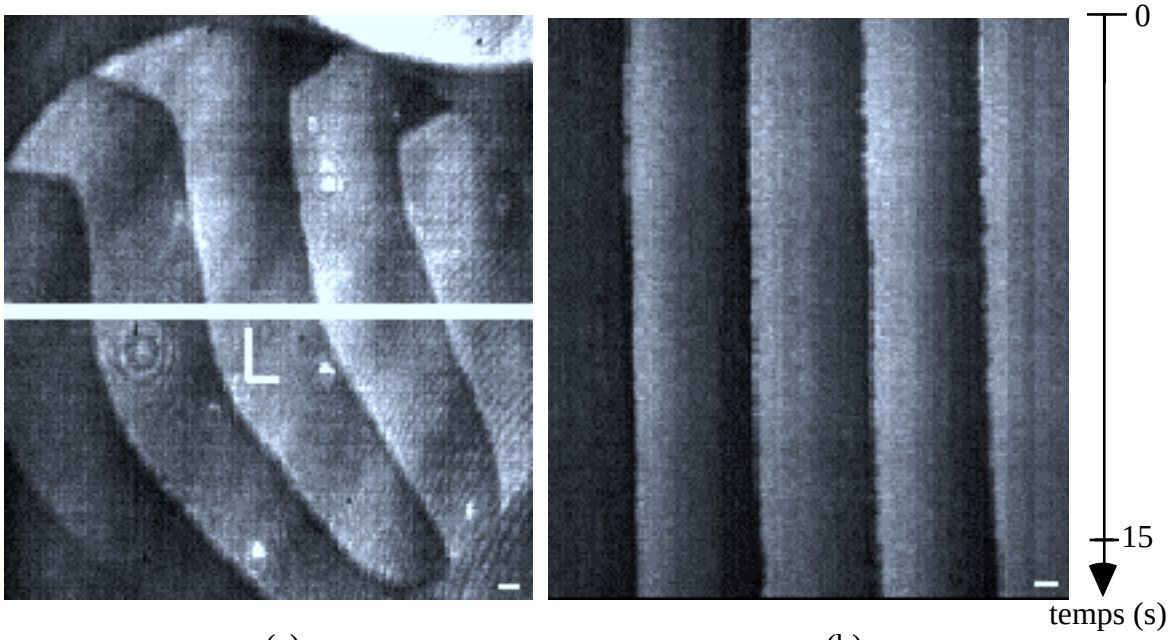


Figure III-6
Image en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. La barre représente 50 µm. Un exemple de point de défaut d'orientation moléculaire.



(a) (b)

Figure III-7
Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Une spirale s'est organisée autour d'un point de défaut d'orientation moléculaire. Les images (a) et (b) ont été réalisées avec des directions différentes de l'analyseur.
(b) : principe de mesure de l'angle dont tourne l'angle azimuthal des molécules à travers une bande, en passant d'une ligne de défaut à la suivante.



(a) (b)

Figure III-8

Mesure de l'amplitude des fluctuations thermiques des lignes de défaut. Une image de la ligne L, représentée sur la figure (a) est prise tous les quinzièmes de seconde; toutes les images sont ensuite placées côte à côte et forment l'image (b).Les lignes fluctuent avec une amplitude de 6 µm. Les barres représentent 10 µm.

direction des molécules par rapport aux lignes de défaut est la même tout le long d'une ligne, alors l'angle entre les directions azimuthales en P_2 et P_3 est égal à l'angle entre les directions de la ligne de défaut en P_2 et en P_3, c'est-à-dire 95°. Comme les directions azimuthales sont égales en P_1 et P_3, l'angle dont tourne la direction azimuthale à l'intérieur d'une bande est de - 95° ± 5°. De plus, on observe dans chaque bande les mêmes niveaux de gris donc les mêmes directions azimuthales à π près. Par conséquent, à travers une ligne de défaut, l'angle azimuthal fait un saut de + 95° ou de - 85°.

D'autre part, on peut remarquer sur les images de la figure III-5 que la courbure des lignes de défaut n'est pas la même dans tous les domaines. Elle change aussi le long d'une même ligne de défaut. Il semble qu'elle suive la courbure des bords des domaines. On peut aussi observer une courbure différente des lignes de défaut aux endroits où ces lignes atteignent les bords des domaines. En particulier dans les petits domaines à trois bandes, la structure en bandes parallèles n'est pas parfaite, probablement à cause d'effets de bord.

III- Fluctuations des lignes de défaut

Des fluctuations thermiques des lignes de défaut sont observées dès la nucléation des domaines. Leur longueur d'onde est de l'ordre de quelques microns à quelques dizaines de microns. Nous avons mesuré leur amplitude en utilisant le processus suivant : l'image d'une ligne L perpendiculaire aux lignes de défaut (figure III-8 a) est prise tous les quinzièmes de seconde; les images de cette ligne sont ensuite juxtaposées et forment une image comme celle de la figure III-8 b. On peut ainsi suivre la position de l'intersection des lignes de défaut avec la ligne L au cours du temps. Nous avons observé que l'amplitude des fluctuations est d'environ 6 µm. Elle ne dépend ni de la concentration de la solution, ni de la taille des domaines, ni de la distance entre la ligne de défaut et le bord du domaine. Le fait que l'amplitude des fluctuations ne dépende pas de la position de la ligne de défaut par rapport au bord du domaine suggère qu'il n'y a pas de couplage entre les lignes, hypothèse que nous adopterons dans la suite et discuterons à la fin du chapitre.

Cependant, les lignes de défaut ne fluctuent pas pendant toute la durée de la transition de phase. Ainsi, nous avons remarqué que l'amplitude des fluctuations décroît jusqu'à s'annuler quelques minutes avant que l'on aperçoive des trous de phase liquide expansé à l'intérieur des domaines. Comme nous avons pu l'observer sans analyseur, ces trous sont plus nombreux sur des lignes parallèles qui se révèlent en fait être les lignes de défaut. Cela suggère que l'arrêt des fluctuations est peut-être dû à l'apparition sur les lignes de trous, plus petits que la résolution du microscope. Ce lien entre l'apparition des trous et l'arrêt des fluctuations a été confirmé lors de l'étude de ce film d'acide myristique en film de Langmuir (cf §B). L'apparition des trous préférentiellement sur les lignes de défauts est similaire à l'observation du commencement de la fusion d'un cristal aux joints de grains.

L'amplitude relativement grande de ces fluctuations thermiques montre que la tension de ligne, c'est-à-dire l'énergie par unité de longueur des lignes de défaut, est faible. Connaissant l'amplitude des fluctuations, on peut déterminer cette tension de ligne λ. A la température T, l'énergie de fluctuations thermiques d'un mode de vecteur d'onde q et d'amplitude ξ_q, d'une ligne de longueur L est :

$$\varepsilon_q = \lambda\left(L_q - L\right) \approx \lambda\int_0^L dx\,\frac{1}{2}q^2\xi_q^2\sin^2\left(qx+\varphi_q\right) = \lambda\frac{1}{2}q^2\xi_q^2\frac{L}{2}$$

D'après le théorème de l'équipartition de l'énergie : $\left\langle\varepsilon_q\right\rangle = \frac{1}{2}k_B T$

On en déduit la moyenne du carré de l'amplitude des fluctuations :

$$\left\langle\xi^2\right\rangle = \int_{q_{min}}^{q_{max}} L dq\,\frac{2k_B T}{\lambda L q^2} = \frac{2k_B T}{\lambda}\left(\frac{1}{q_{min}} - \frac{1}{q_{max}}\right)$$

L'épaisseur de la ligne introduit une coupure aux petites longueurs d'onde : $q_{max}\approx 1/d$ où d est l'épaisseur de la ligne de défaut. D'autre part, l'intégrale est divergente pour q petit. Il faut donc introduire une nouvelle coupure : $q_{min}\approx 1/L$ où L est la longueur de la ligne qui fluctue. Le fait que l'amplitude des fluctuations ne dépende pas de la longueur totale de la ligne de défaut suggère qu'il y a des défauts sur la ligne qui stoppent les fluctuations. D'après ce que l'on a observé, ces défauts seraient les trous de phase liquide expansé. L n'est donc pas la longueur totale de la ligne mais la distance entre deux trous sur la ligne. L ne peut être déterminé exactement car les trous ne sont visibles que lorsqu'ils atteignent un diamètre supérieur à la résolution du microscope. Cependant, L est supérieur à 10 µm car lorsque deux trous sur une ligne sont distants d'environ 10 µm, les fluctuations de la ligne ne sont plus visibles. Et d'autre part, L est inférieur à 100 µm car c'est la longueur des lignes les plus courtes qui fluctuent. Avec 10 µm $\leq$ L $\leq$ 100 µm et $\langle\xi^2\rangle^{1/2} \approx$ 2 µm, on obtient 10^{-14} N $\leq \lambda \leq 10^{-13}$ N. Cette valeur est un peu plus grande qu'une estimation de λ à partir de l'épaisseur de la ligne :

$$\lambda \approx \frac{k_B T}{d} \approx 2.10^{-15}\,\mathrm{N}$$

IV- <u>Cas particulier des solutions les plus concentrées : déformation des domaines et des lignes de défaut</u>

Un phénomène particulier est observé dans certaines des monocouches adsorbées à la surface des solutions les plus concentrées que nous avons utilisées, c'est-à-dire 6 mg/l. Comme nous l'avons vu précédemment, à la concentration 6 mg/l, les domaines viennent à proximité les uns des autres et se déforment beaucoup. Cependant, leur répulsion est telle que malgré leur forte déformation, la distance entre eux reste assez grande, de l'ordre de la résolution du microscope. Il est rare qu'ils coalescent. Cela montre qu'il existe de fortes

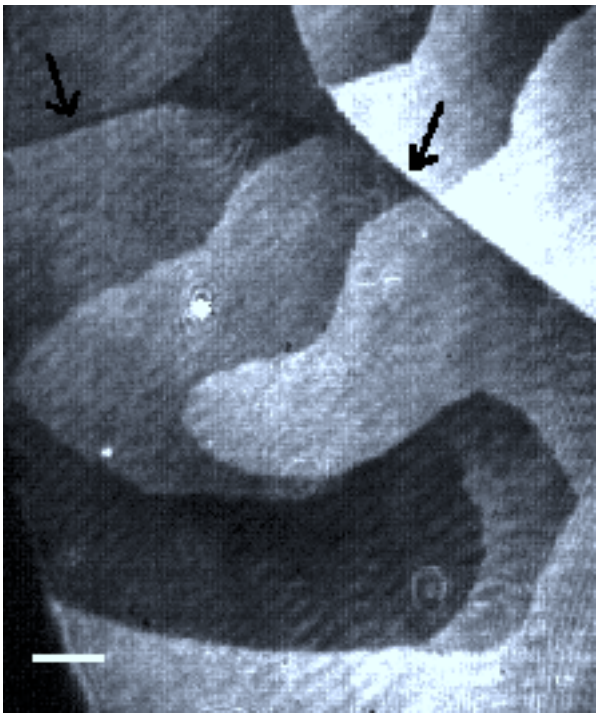


Figure III-9

Image en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium de concentration 6 mg/l, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. La barre représente 50 µm. Un exemple de déformation des lignes de défaut qui se produit lorsque les domaines, très proches les uns des autres, sont très déformés à cause de fortes répulsions dipolaires entre eux. Les flèches indiquent les jonctions entre domaines voisins.

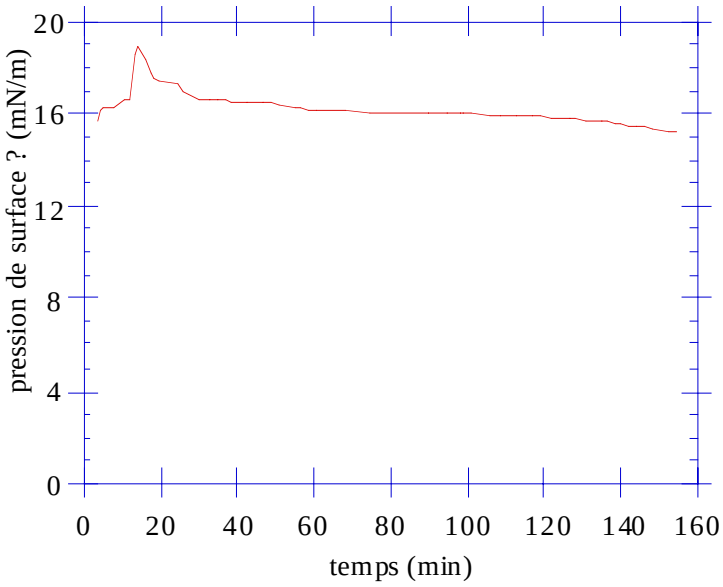


Figure III-10

Courbe de la pression de surface en fonction du temps pour une solution de myristate de sodium de concentration 6 mg/l. Pendant quelques minutes, un accroissement de 2 mN/m de la pression est observé simultanément avec de fortes fluctuations des lignes de défaut. Ce phénomène se produit lorsque les domaines sont très déformés, à cause de leurs fortes répulsions dipolaires.

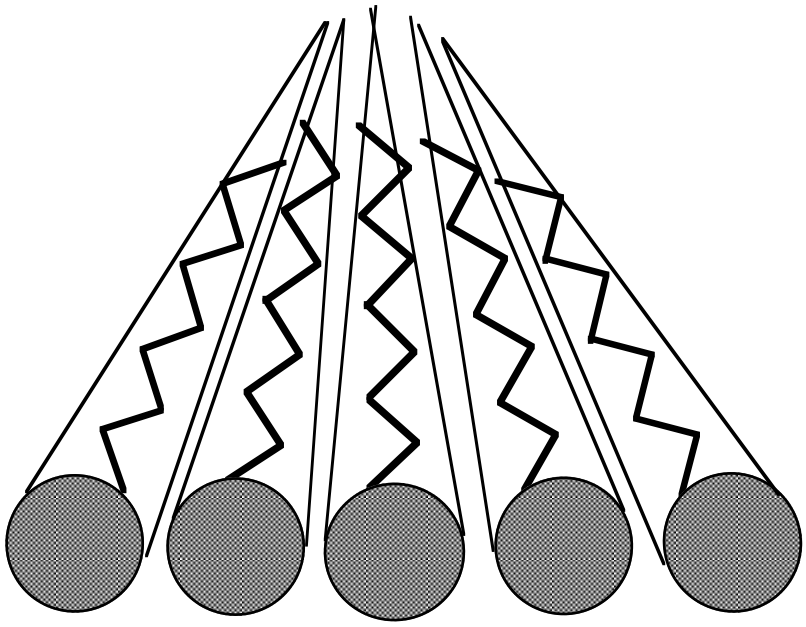


Figure III-11
Déformation en éventail spontanée des molécules.

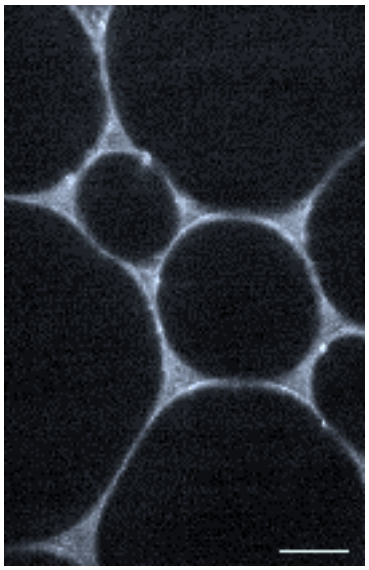


Figure III-12
Image en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-liquide expansé dans un film de Langmuir d'acide myristique déposé sur eau à pH 2.

interactions répulsives entre domaines, dues probablement aux répulsions entre les dipôles portés par les molécules.

Parfois, lorsque les domaines sont très déformés, on observe simultanément de fortes fluctuations des lignes de défaut à l'intérieur des domaines, à une échelle comparable avec la largeur des bandes : l'amplitude et la longueur d'onde de ces fluctuations est de l'ordre de 100 µm. Les lignes de défaut fluctuent non seulement fortement autour de leur position moyenne, mais en même temps la position moyenne des lignes change. Ce phénomène peut être observé sur la figure III-9 où l'on voit trois domaines très proches à l'intérieur desquels les lignes de défaut sont très déformées. Ce phénomène disparaît dix à vingt minutes après la nucléation des domaines et l'on observe à nouveau, pendant quelques minutes, les petites fluctuations thermiques décrites précédemment, jusqu'à ce que les trous de phase liquide expansé apparaissent. Ce processus est souvent observé pour les solutions de concentration 6 mg/l, et jamais pour celles à 4 mg/l. Par contre, à 5 mg/l, ceci est observé quelquefois dans des zones du film où les domaines sont très proches les uns des autres et fortement déformés, alors que rien n'est observé dans les zones du film où les domaines sont circulaires. Ce phénomène semble donc provenir de la forte répulsion entre domaines mais son mécanisme n'est pas encore compris. D'autre part, lorsqu'un film subit de telles déformations des lignes de défaut, une augmentation de 2 mN/m de la pression de surface apparaît simultanément (figure III-10).

V- Interprétation de la structure en bandes

Un modèle d'élasticité continue développé par Nelson et Halperin [27] et utilisé par Selinger et Nelson [28] pour décrire les films de cristaux liquides smectiques a été adapté par Qiu et al [29] pour expliquer les structures observées dans les phases liquides condensés inclinées des films de Langmuir. Ce modèle tient compte de la structure microscopique de ces phases, c'est-à-dire du couplage entre la direction d'inclinaison des molécules et les directions intermoléculaires. Ainsi, deux paramètres décrivent ces phases, le vecteur unitaire **c** dans la direction de la projection de la molécule dans le plan de la surface de l'eau et le vecteur unitaire **u** dans la direction de la liaison entre une molécule et sa plus proche voisine. Les angles que font **c** et **u** avec un axe fixe sont notés respectivement φ et θ, où φ est l'angle azimuthal. L'énergie libre doit être invariante par les symétries du film de Langmuir. A cause de l'asymétrie tête polaire-chaîne aliphatique des molécules amphiphiles, les symétries sont différentes de celles des films de cristaux liquides. La discussion des différents termes autorisés dans l'énergie est effectuée au chapitre V. Dans ce modèle, la densité d'énergie libre est écrite sous la forme :

$$F_2 = \frac{1}{2}K_6|\nabla\theta|^2 + \frac{1}{2}K_1|\nabla\varphi|^2 + g\nabla\theta.\nabla\varphi + V(\theta-\varphi) - \lambda_s \cos[6(\theta-\varphi)]\nabla.\mathbf{c}$$

Les deux premiers termes correspondent aux énergies élastiques de courbure, respectivement du réseau moléculaire et de la direction des molécules dans le plan. K_1 et K_6 sont les constantes élastiques correspondantes. Le second terme est en fait l'énergie de déformation classique d'un cristal liquide bidimensionnel, où nous avons supposé que les constantes élastiques correspondant à une déformation en éventail et à une flexion de la direction de **c** sont égales; leur somme est K_1. La constante K_6 est probablement grande devant K_1 car il est sans doute plus difficile de déformer le réseau. Le troisième terme représente le couplage entre la direction azimuthale et les directions intermoléculaires. Le quatrième terme est un potentiel qui verrouille ces deux directions; il doit respecter la symétrie d'ordre six du réseau hexagonal de la phase liquide condensé; il doit donc être périodique en $(\theta-\varphi)$, de période $2\pi/6$ et peut, par conséquent, être développé en série de Fourier :

$$V(\theta-\varphi) = -\sum_{n=1}^{\infty} h_{6n} \cos\left[6n(\theta-\varphi)\right]$$

Il faut préciser que ce modèle n'est en principe pas applicable ici car la phase L_2 n'a pas tout à fait la symétrie hexagonale : le réseau est rectangulaire centré. Cependant, il a déjà pu expliquer certaines textures observées dans les films de Langmuir et en particulier dans la phase L_2, dont le réseau est peu déformé [32].

Enfin, le dernier terme a été rajouté par Selinger [30] pour expliquer l'apparition de bandes identiques, dans des films de Langmuir d'acides gras et de méthyl et éthyl esters. Fischer et al [31] ont montré que ce terme doit aussi être pris en compte pour expliquer les structures de domaines de phases inclinées observées expérimentalement. Ce terme favorise une déformation en éventail de la direction moléculaire **c** dans le plan du film. Cette déformation en éventail peut exister dans les films de Langmuir si les têtes polaires n'ont pas la même section latérale que les chaînes aliphatiques (figure III-11). λ_S est une énergie par unité de longueur qui caractérise le degré d'asymétrie entre la tête polaire et la chaîne aliphatique. C'est cette asymétrie qui induit une courbure de la direction des molécules.

F_2 peut être diagonalisée :

$$F_2 = \frac{1}{2}K_-|\nabla\theta_-|^2 + \frac{1}{2}K_+|\nabla\theta_+|^2 + V(\theta_-) - \lambda_s \cos(6\theta_-)\nabla.\mathbf{c}$$

où $\theta_-=\theta-\varphi$, $\theta_+=\alpha\theta+\beta\varphi$, $K_+=K_6+K_1+2g$, $K_-=(K_6K_1-g^2)/K_+$, $\alpha=1-\beta=(K_6+g)/K_+$.

La minimisation de la densité d'énergie libre par résolution des équations d'Euler-Lagrange montre que θ_- peut varier rapidement sur une faible distance. Ainsi, le modèle prédit qu'à travers une ligne de défaut, l'angle $\theta_-=\theta-\varphi$ saute d'un multiple entier de 60° et φ d'un angle $\varphi_O=n\alpha 60°$ avec n entier.Dans la mesure où la rigidité de courbure K_6 du réseau moléculaire est grande devant K_1 et g, α est voisin de 1 et $\varphi_O \approx n60°$. Si on se limite au premier terme du développement du potentiel V, la tension de ligne de ces lignes de défaut, c'est-à-dire leur énergie par unité de longueur, est $\lambda = \frac{3}{4}\sqrt{K_- h_6}$ et leur épaisseur $d = \frac{1}{6}\sqrt{K_- / h_6}$. Or

nous avons estimé λ : 10^{-14} N $\leq \lambda \leq 10^{-13}$ N et mesuré d : d≈2µm. On en déduit :

10^{-9} J/m^2 $\leq h_6 \leq 10^{-8}$ J/m^2

et 10^{-19} J $\leq K_- \leq 10^{-18}$ J , c'est-à-dire 4 $k_BT \leq K_- \leq$ 40 k_BT.

Ce modèle ne semble pas suffisant pour expliquer nos observations. En effet, en ce qui concerne le saut de l'angle azimuthal φ à travers une ligne de défaut, on constate une grande différence entre la valeur prédite par ce modèle (60°) et la valeur que nous avons mesurée (95°).

D'autre part, Selinger [30] a fait remarquer que l'apparition de spirales résulte d'une brisure spontanée de symétrie. Comme les molécules de l'acide étudié ne sont pas chirales, Selinger attribue cette brisure de symétrie à la chiralité de la phase. Or, la phase L_2 qui forme à priori ces spirales n'est pas chirale. La seule phase chirale est la phase inclinée L'_1. Cette phase qui existe dans les mélanges d'acides gras et d'esters aurait été observée récemment par diffraction de rayons X, dans une monocouche d'acide arachidique pur [20]. Elle a été localisée dans la phase L_2 à température plus basse que la phase Ov et à pression de surface supérieure à 10 mN/m. Or dans ce cas, il n'y a pas de transition directe entre cette région du diagramme de phases et la phase liquide expansé L_1. Soit la phase chirale L'_1 existe dans le diagramme de phases des acides gras et s'étend sur une région du diagramme plus grande et la phase inclinée que l'on observe serait alors cette phase, soit l'hypothèse de Selinger sur la brisure de symétrie n'est pas correcte. En fait, il ne semble pas que l'hypothèse d'une phase chirale soit nécessaire pour expliquer les spirales observées. Si un minimum d'énergie est obtenu pour des bandes parallèles de largeur fixée (≈ 75 µm), autour d'un point de défaut, elles ne peuvent que s'organiser en spirale, avec un espacement constant des branches.

B- Etude du film de Langmuir d'acide myristique

Nous avons voulu comparer la structure du film d'acide myristique obtenu en film de Langmuir à celle du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, ceci afin de savoir si le diagramme de phases est le même pour les films de Gibbs et de Langmuir. Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment: température ambiante, pH 5.5, et nous avons en plus réalisé des expériences à pH 2. Les molécules sont déposées par l'intermédiaire d'une solution dans le chloroforme. Aux deux pH étudiés nous avons fait les mêmes observations qu'en film de Gibbs.

A très grande aire par molécule, on observe une phase uniforme très peu réfléchissante, la phase gazeuse.En comprimant le film, une première transition de phase est visualisée: il s'agit d'une transition de phase du premier ordre pendant laquelle la phase gazeuse coexiste avec une phase un peu plus dense et isotrope, la phase liquide expansé (figure III-12). Cette transition n'a jamais été observée en film de Gibbs parce qu'aux

concentrations étudiées, l'adsorption du film est rapide et la transition doit se produire juste après l'aspiration de la surface. Cela est confirmé par l'augmentation rapide de la pression de surface peu après la fin de l'aspiration. Puis pour une aire par molécule comprise environ entre 50 et 27 $Å^2$/molécule, le film est à nouveau uniforme, formé par la phase liquide expansé.

Au voisinage de 27 $Å^2$/molécule, des domaines de phase liquide condensé identiques à ceux observés en films de Gibbs nucléent. Avec un analyseur, on observe la même structure en bandes que celle décrite précédemment.

La taille des domaines augmente très rapidement puis reste constante. La distribution en taille est la même qu'en film de Gibbs. Elle semble dépendre de la vitesse de compression. A grande vitesse de compression (5cm/min), les domaines sont le plus souvent de petite taille (3 bandes); par contre, lorsqu'on comprime le film très lentement, il semble que la taille des domaines soit en moyenne plus grande. Elle est souvent assez dispersée. La largeur moyenne des bandes est identique à celle mesurée en film de Gibbs. Elle ne varie pas non plus entre pH 2 et 5.5. Lorsque le film est comprimé très lentement, on voit parfois apparaître une bande pendant la croissance des domaines : dès que le domaine atteint la taille suffisante pour avoir une bande supplémentaire, la ligne de défaut apparaît brusquement. Des points de défaut ont aussi été observés, en particulier des spirales. Enfin, les lignes de défaut fluctuent avec une amplitude identique à celle que nous avons mesurée en films de Gibbs. En étudiant ce film d'acide myristique à pH 2 et 5.5, nous avons pu confirmer le lien observé en films de Gibbs entre l'apparition des trous et l'arrêt des fluctuations. Ainsi, à pH 5.5, nous avons observé une dissolution rapide des molécules au cours du temps, qui se traduit de deux manières:

- Lorsqu'on effectue des cycles de compression- décompression, il faut comprimer de plus en plus pour observer la nucléation des domaines.
- Lorsqu'on stoppe la compression du film, des trous de phase liquide expansé apparaissent à l'intérieur des domaines. Peu avant la visualisation des trous, les fluctuations s'atténuent puis cessent.

A pH 2 par contre, la dissolution des molécules est bien moindre et les domaines ne se trouent pas. Nous avons alors observé que les fluctuations thermiques ne cessent pas pendant la compression du film. Toutefois, leur amplitude étant identique à celle mesurée en film de Gibbs, l'hypothèse de trous trop petits pour être vus et limitant la longueur de la ligne fluctuante avant la visualisation des trous est remise en question. Il pourrait finalement exister un couplage entre les lignes.

Lorsqu'on poursuit la compression, les domaines se rapprochent les uns des autres et commencent à se déformer. La distance entre eux devient tellement petite que la phase liquide expansé n'occupe plus qu'une très faible surface. Ils finissent par coalescer et le collapse apparaît peu après sous forme de petits points très lumineux. Avec analyseur, on observe que lorsque les domaines sont très proches, les lignes de défaut commencent à fluctuer et à se

déformer énormément. Ces très grandes fluctuations sont similaires à celles qui ont été visualisées dans les mêmes conditions en film de Gibbs. Elles ne se manifestent que lorsque les domaines sont très proches et déformés; elles semblent donc liées aux fortes déformations des domaines qui résultent des interactions répulsives entre domaines. Après la coalescence des domaines, le film est divisé en régions uniformes de direction azimuthale différente, séparées par des lignes de défaut. Lorsqu'on comprime le film un peu plus, l'anisotropie diminue et les lignes de défaut deviennent de plus en plus floues, jusqu'à ce que le film soit isotrope : les chaînes aliphatiques se sont redressées, le film est dans la phase LS.

CHAPITRE IV

Mesure de la tension de ligne d'une interface liquide expansé-liquide condensé.

Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux facteurs qui déterminent la morphologie des domaines obtenus lors de transitions de phases du premier ordre. Une grande variété de formes et de textures de domaines a pu être observée mais on a peu d'informations sur les valeurs des paramètres qui caractérisent ces structures bidimensionnelles. L'un de ces paramètres est la tension de ligne de l'interface qui sépare les deux phases. Nous avons pu déterminer celle de l'interface entre la phase liquide expansé L_1 (que l'on notera LE) et la phase liquide condensé L_2 (que l'on notera LC). Nous l'avons déduite de la forme des domaines de LC qui coexistent avec la phase LE lors de la transition de phases observée dans la monocouche d'acide myristique décrite au chapitre précédent. La forme des domaines résulte de l'équilibre entre la tension de ligne et les forces répulsives à longue portée entre les dipôles de la monocouche. Nous avons déterminé l'intensité de ces forces dipolaires grâce à des mesures de potentiel de surface.

I- Introduction

Depuis le développement de la microscopie de fluorescence et de la microscopie à l'angle de Brewster qui permettent une visualisation directe des monocouches de molécules amphiphiles à la surface de l'eau, de nombreuses formes de domaines ont pu être observées lors de transitions de phase du premier ordre : cercles, hexagones [29], rosettes [31], bandes [33]... On peut se demander quels sont les facteurs qui régissent ces formes. Nous nous intéressons ici aux formes d'équilibre. Tout d'abord, l'existence d'une interface entre les domaines et la phase qui les entoure entraîne un excès d'énergie libre E_L proportionnel à la longueur L de l'interface : $E_L=\lambda L$, où λ est appelée la tension de ligne. Ce terme d'énergie de ligne favorise les domaines circulaires afin de minimiser, à surface constante, la longueur du périmètre. Deuxièmement, les molécules amphiphiles portent des dipôles. Les interactions entre les composantes verticales de ces dipôles sont dipolaires et donc à longue portée (les forces dipolaires décroissent en $1/r^4$). Comme les dipôles verticaux sont parallèles et de même sens, ces forces dipolaires sont répulsives et favorisent une forme allongée des domaines isolés. D'autre part, elles induisent de fortes répulsions entre les domaines lorsqu'ils sont proches les uns des autres et tendent à les déformer. Enfin, dans le cas de domaines de mésophases "inclinées", la projection des molécules dans le plan de la surface de l'eau peut prendre différentes orientations à l'intérieur d'un domaine. L'énergie de la ligne qui sépare les deux phases comprend alors une partie anisotrope qui dépend de l'orientation des molécules par rapport au bord du domaine.

Plusieurs études ont été menées pour prédire la forme de domaines isolés de liquides isotropes, donc constitués en moyenne de moments dipolaires verticaux. Ainsi, un domaine d'aire fixée prend la forme qui minimise son énergie libre totale, c'est-à-dire la somme de l'énergie de ligne et de l'énergie d'interaction entre les dipôles verticaux du domaine. Ces

études ont montré que la forme des domaines est gouvernée par le rapport $\Gamma=(\Delta\mu)^2/(4\pi\varepsilon_0\lambda)$ où λ est la tension de ligne, $\Delta\mu$ la différence de densité de dipôles verticaux entre les deux phases qui coexistent et ε_0 la permittivité du vide. Ainsi, pour Γ petit, c'est-à-dire lorsque la tension de ligne domine, la forme d'équilibre stable est circulaire. Par contre, pour Γ grand, lorsque les forces dipolaires dominent, la forme circulaire devient instable. Andelman, Brochard et Joanny [34] ont ainsi montré que les forces électrostatiques répulsives entre dipôles verticaux peuvent par exemple stabiliser des monocouches constituées de bandes parallèles formées alternativement par chacune des phases. Mc Connell et ses collaborateurs ont aussi montré qu'à Γ fixé, des transitions de forme peuvent être observées lorsque la taille du domaine augmente car les forces dipolaires deviennent plus importantes; on peut par exemple passer d'un cercle à une ellipse [35] puis à des formes de symétrie de rotation plus basses [36] ou bien d'une symétrie carrée à une symétrie rectangulaire [37]. La longueur critique à partir de laquelle le domaine change de forme dépend exponentiellement du rapport Γ. Mayer et Vanderlick [38] ont repris l'étude de la forme des domaines isolés de façon plus générale, sans comparer simplement les énergies libres de différentes formes, mais en résolvant les équations d'Euler-Lagrange. Ils montrent que seules deux formes de domaines sont stables, circulaire pour Γ petit et bilobes pour Γ grand. Certaines de ces transitions ont été observées expérimentalement, par exemple dans des mélanges de deux liquides : en approchant le point critique, la composition des deux phases change et la tension de ligne tend vers 0; les domaines sont alors circulaires loin du point critique et s'allongent au voisinage de ce point [39]. Seul et Sammon ont observé en se rapprochant du point critique les transitions successives d'un cercle à une ellipse puis à une structure en labyrinthe [33]. Des transitions de formes peuvent aussi être observées en faisant varier le pH car cela change le moment dipolaire dans la monocouche [40].

Ces études montrent que la compétition entre la tension de ligne et les forces électrostatiques à longue portée entre dipôles verticaux est effectivement responsable des formes et changements de forme des domaines. La forme de domaines isolés isotropes ne dépend que du paramètre Γ. Une étude des formes expérimentales pourrait donc permettre de déterminer Γ et d'atteindre la tension de ligne, puisque la différence de densité de dipôles verticaux entre les deux phases peut être obtenue en mesurant le potentiel de surface. Cependant, ces calculs ont été effectués en supposant que les dipôles sont dans un milieu uniforme et continu; Γ contient en réalité la constante diélectrique relative ε de la monocouche. Or la structure de la région interfaciale en présence de la monocouche, et en particulier la variation de la constante diélectrique relative au voisinage de l'interface, ne sont pas connues. La quantité qui peut être obtenue à partir de ces études de formes de domaines isolés est donc λ/ε, où la valeur de la constante diélectrique relative ε de la monocouche est comprise entre celle de l'air (ε=1) et celle de l'eau (ε=80). A cause de ce paramètre, peu de mesures de tension de ligne ont été réalisées. Muller et Gallet ont cependant déterminé la tension de ligne d'une interface entre une phase liquide expansé et une phase solide [41].

Pour cela, ils ont mesuré le taux de nucléation des domaines solides en fonction de la surpression appliquée sur la monocouche. Ils ont obtenu $\lambda=5.10^{-12}$N. Dans ce chapitre, nous exposons une mesure de tension de ligne qui a pu être réalisée sans faire d'approximation sur la constante diélectrique de la monocouche, en mesurant directement une grandeur qui fait intervenir le rapport du moment dipolaire à la constante diélectrique.

II- Présentation de la méthode de mesure de la tension de ligne

Nous avons déterminé la tension de ligne de l'interface entre la phase liquide expansé (LE) et la mésophase "inclinée" L_2 (LC) d'un acide gras. La coexistence de ces deux phases est observée dans la monocouche d'acide myristique décrite au chapitre précédent. Comme nous l'avons vu, les domaines de LC sont circulaires lorsqu'ils sont isolés mais fortement déformés lorsqu'ils sont proches les uns des autres. Cette répulsion entre domaines suggère la présence de forces répulsives à longue portée qui entrent en compétition avec la tension de ligne. Ces forces répulsives à longue portée ne peuvent être dues qu'aux interactions entre les composantes verticales des dipôles portés par les molécules de la monocouche. Dans la phase LE qui est isotrope, la composante moyenne du moment dipolaire est normale à la surface de l'eau. Par contre, dans la phase LC, les molécules sont inclinées par rapport à la normale à l'interface. La direction azimuthale des molécules varie de 0 à 2π (mais est localement bien déterminée) donc les dipôles ont une composante horizontale qui prend différentes orientations. Cependant à l'interface entre deux milieux, l'interaction entre deux dipôles horizontaux est quadrupolaire (l'image d'un dipôle horizontal est un dipôle horizontal de sens opposé) et donc à courte portée (la force varie en $1/r^6$). La contribution des composantes horizontales des dipôles peut donc être incluse dans la tension de ligne qui prend en compte les forces à courte portée. Par contre, l'interaction entre deux dipôles verticaux est dipolaire à longue distance, et donc à longue portée. La contribution des composantes verticales ne peut donc pas être prise en compte dans la tension de ligne. Ces forces dipolaires répulsives entre dipôles verticaux entrent en compétition avec la tension de ligne qui favorise les domaines circulaires. Les dipôles verticaux étant parallèles et de même sens, ils se repoussent et induisent la déformation des domaines.

En principe, en présence de forces à longue portée, il n'est plus possible de définir une tension de ligne. En effet, l'énergie de bord d'un domaine n'est plus directement proportionnelle à la longueur du bord. Elle dépend de la configuration de la surface, c'est-à-dire de la taille et la forme du domaine, et de la distance qui le sépare des domaines voisins. Nous allons cependant définir une tension de ligne en introduisant une distance b qui représentera une limite entre les interactions à courte portée et les interactions à longue portée. A l'interface entre deux phases, toutes les interactions à courte portée pourront être incluses dans la tension de ligne. Ainsi, la tension de ligne contiendra, en plus de toutes les contributions habituelles, la part des forces dipolaires agissant sur une distance inférieure à b.

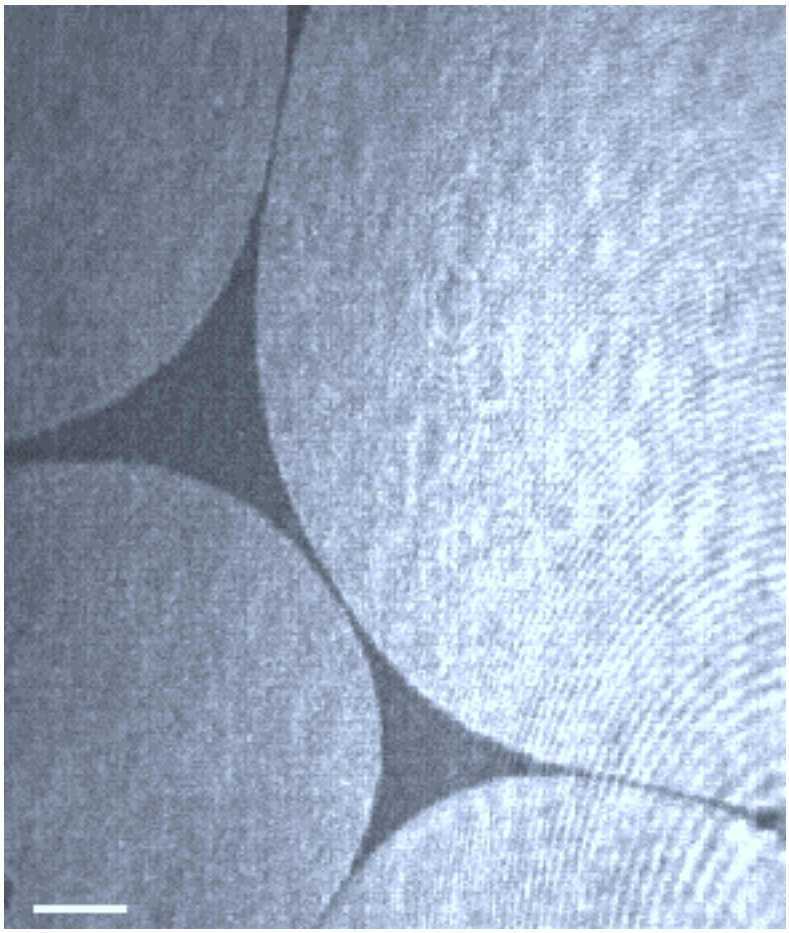
La tension de ligne ainsi définie peut alors être déterminée en écrivant l'équilibre entre la part longue portée (>b) des forces entre dipôles verticaux et la tension de ligne, en chaque point du bord d'un domaine en interaction avec ses voisins. Nous utilisons pour cela la loi de Young-Laplace à deux dimensions qui donne la différence de pression de surface de part et d'autre de la ligne qui sépare les deux phases. Nous calculons les forces dipolaires à longue distance en tenant compte de la forme des domaines de phase LC. Le calcul de ces forces nécessite de connaître la composante verticale de la densité effective de dipôles dans chaque phase, c'est-à-dire le rapport μ/ε. Ce rapport peut être obtenu en mesurant le potentiel de surface dans la région où les deux phases coexistent. Nous montrons que les forces dipolaires peuvent s'écrire directement en fonction du potentiel de surface et il n'est pas nécessaire de connaître la valeur de la constante diélectrique de la monocouche.

Dans ce calcul de tension de ligne, nous négligeons la partie anisotrope de la tension de ligne. En principe, comme la phase LC est une mésophase inclinée, la tension de ligne comporte une partie anisotrope car la projection des molécules dans le plan de l'interface peut avoir différentes orientations par rapport au bord du domaine. Dans les films de Langmuir, la partie anisotrope de l'énergie de ligne favorise une orientation des molécules perpendiculaire au bord du domaine (cf chapitre V). Or, dans ces domaines de LC dont la texture est constituée de bandes parallèles (cf chapitre III), l'anisotropie de la tension de ligne semble très faible devant sa partie isotrope. En effet, les conditions de bord normales ne sont souvent pas bien satisfaites : on observe que l'orientation des molécules par rapport au bord du domaine change beaucoup sur tout le pourtour. De plus, on n'observe pas de déformation du bord du domaine aux endroits où les lignes de défaut d'orientation le rejoignent, et les domaines isolés sont circulaires. Nous pouvons donc négliger l'anisotropie de la tension de ligne.

III- Observations de microscopie à l'angle de Brewster et mesures de potentiel de surface

A- Conditions expérimentales et observations de microscopie à l'angle de Brewster

La monocouche d'acide myristique est étudiée en film de Langmuir afin d'observer des conditions expérimentales identiques à celle adoptées pour les mesures de potentiel de surface. En effet, pour pouvoir obtenir la composante verticale de la densité de dipôles dans chaque phase, il faut mesurer le potentiel de surface en fonction de l'aire par molécule. Or celle-ci est connue lorsqu'on travaille en film de Langmuir mais pas en film de Gibbs. Le pH de l'eau est fixé entre 1 et 2 par ajout d'acide chlorhydrique, de manière d'une part à ce que le film ne soit pas ionisé et donc que le moment dipolaire soit indépendant du pH, et d'autre part, pour limiter la dissolution des molécules dans l'eau au cours du temps.



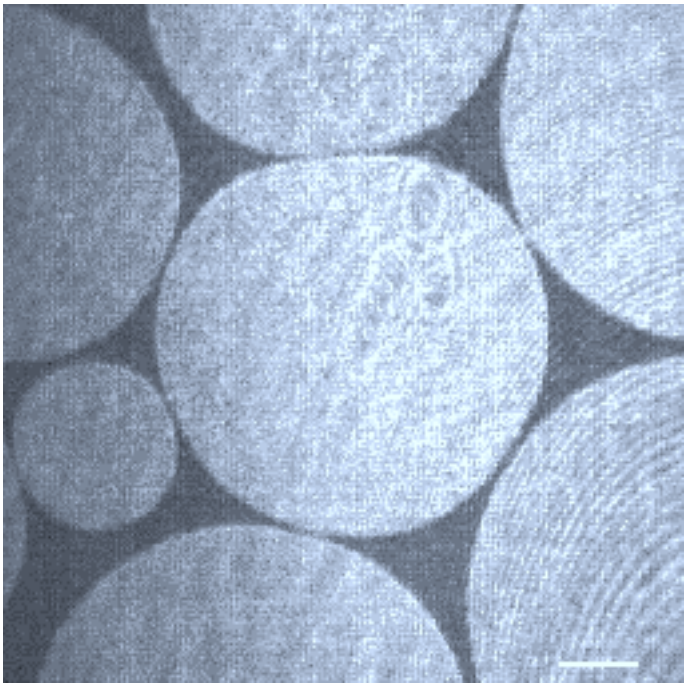


Figure IV-1
Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 2 et à température ambiante. Les barres représentent 50 µm. Fin de la région de coexistence entre des domaines de la phase L_2 (LC) et la phase LE. Les domaines, proches les uns des autres, sont très déformés à cause de leur forte répulsion. On remarque que les petits domaines sont moins déformés que les grands.

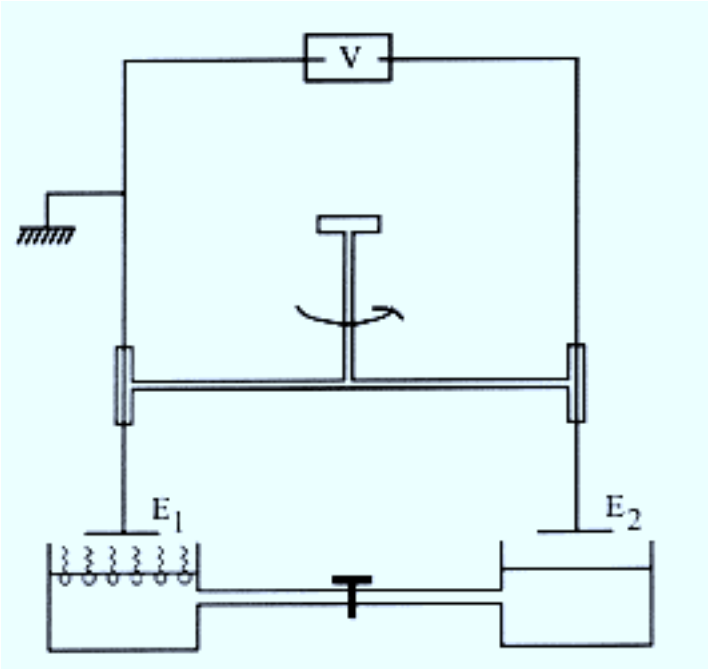


Figure IV-2

Schéma du dispositif de mesure du potentiel de surface. E_1 et E_2 sont les électrodes radioactives. La cellule de droite contient de l'eau pure et la cellule de gauche l'eau recouverte de la monocouche. On mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes.

Lors de la compression de ce film, on observe, à une aire par molécule voisine de 27 $Å^2$/molécule, la nucléation de domaines de la phase LC dans la phase liquide expansé LE. Cette monocouche a été décrite au chapitre précédent. On s'intéresse à la fin de la région de coexistence : les domaines de phase LC sont proches les uns des autres et se repoussent fortement. La figure IV-1 montre deux images de domaines très déformés par leurs voisins. Malgré tout, la distance entre eux est encore grande, de l'ordre de la résolution du microscope. On peut observer que les petits domaines se déforment moins car la tension de ligne domine; par contre les plus grands sont très distordus.

B- Les mesures de potentiel de surface

1- Définition

Le potentiel de surface _V est défini comme la modification de la différence de potentiel à l'interface eau-air lorsqu'une monocouche est déposée à la surface de l'eau. Le saut de potentiel à l'interface eau-air sans monocouche vient du fait que les molécules d'eau proches de la surface ont tendance à s'orienter et polarisent ainsi l'interface. L'étalement d'une monocouche à la surface de l'eau, en introduisant les dipôles des molécules amphiphiles et éventuellement en entraînant une réorientation des molécules d'eau à l'interface, modifie la polarisation de l'interface.

2- Les méthodes de mesure

Il existe deux méthodes classiques de mesure de _V. La première est la méthode du condensateur vibrant. Elle consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode plongée dans l'eau et une électrode vibrant à quelques millimètres au-dessus de la surface de l'eau. On mesure l'intensité du courant qui résulte de la modulation de la capacité du condensateur formé par l'électrode vibrante et l'électrode de référence. La différence de potentiel entre les deux électrodes est proportionnelle à cette intensité. Le potentiel de surface est donc obtenu en effectuant une mesure pour l'eau pure et une mesure pour l'eau recouverte de la monocouche.

La deuxième méthode, utilisée ici, consiste à mesurer à l'aide d'un électromètre la différence de potentiel entre une électrode radioactive placée à quelques millimètres au-dessus de la surface et une électrode de référence plongée dans l'eau. La présence du matériel radioactif dans l'électrode placée dans l'air permet de rendre conducteur l'air situé au-dessus du film. Une première mesure est effectuée pour la surface de l'eau pure puis une monocouche est étalée et l'on enregistre la modification du potentiel mesuré. Cette méthode présente plusieurs inconvénients :

-l'électrode de référence plongée dans l'eau peut contaminer le film.

-une dérive du potentiel de surface peut être observée avec le temps. Elle est due à une contamination de la surface de l'électrode par les molécules de la vapeur qui se trouve au-dessus de la solution.
-cette méthode est difficilement utilisable pour mesurer le potentiel de surface de films adsorbés car la première mesure en l'absence de film est difficile à effectuer.

Nous avons utilisé ici une variante de cette méthode [42, 43] qui permet d'éliminer ces inconvénients. Il s'agit d'une technique de mesure différentielle qui utilise deux électrodes radioactives (figure IV-2). La substance radioactive utilisée est de l'américium qui émet des radiations α dont l'avantage est de produire une ionisation intense sur de courtes distances (quelques cm dans l'air). Les électrodes contiennent 0.7 mCu d'américium déposé entre deux fines feuilles d'or. La cuve se compose de deux demi-cellules en verre qui communiquent entre elles par l'intermédiaire d'un robinet en téflon. L'une des cellules contient de l'eau pure, l'autre la monocouche étalée à la surface de l'eau. Le robinet est fermé pour éviter le passage de molécules amphiphiles éventuellement solubilisées. C'est l'étanchéité non totale du robinet qui permet un contact électrique entre les deux cellules, à travers un film d'eau. Les deux électrodes radioactives sont placées à quelques millimètres au-dessus de chacune des surfaces. La mesure de la différence de potentiel entre les deux électrodes à l'aide d'un électromètre donne directement le potentiel de surface. En fait, comme les deux électrodes n'ont ni le même potentiel propre ni la même dérive, on effectue une autre mesure en permutant les deux électrodes; le potentiel de surface est la moyenne de ces deux mesures.

3- L'interprétation des mesures de potentiel de surface.

Dans le cas de monocouches non ionisées, le potentiel de surface est relié à la composante du moment dipolaire normale à la surface de l'eau par l'équation de Helmholtz. Cette équation résulte de l'analogie de la monocouche avec un condensateur plan situé dans le vide. Ses armatures, distantes de d, portent les charges positives et négatives des dipôles de la monocouche. Leur densité surfacique de charges est σ=nq, où n est la densité de molécules. De l'expression du champ électrique $E=\sigma/\varepsilon_0=\Delta V/d$, on déduit l'équation de Helmholtz :

$$\Delta V = \frac{p_n}{A\varepsilon_0}$$

où p_n=qd est la composante du moment dipolaire moléculaire normale à la couche, A=1/n est l'aire moyenne par molécule, ε_0 est la permittivité du vide.

Il s'est avéré que les moments dipolaires calculés en substituant dans cette équation les valeurs de ΔV mesurées étaient généralement plus petits que ceux obtenus pour les mêmes molécules en solution [44]. Pour expliquer ces résultats, plusieurs hypothèses ont été proposées :

- la constante diélectrique relative de la monocouche est probablement différente de l'unité et a sans doute une valeur comprise entre celle de l'eau et celle de l'air.

- la présence du film peut provoquer une réorientation des molécules d'eau proches de la surface, de telle manière que le changement de polarisation des molécules d'eau s'oppose au moment dipolaire des molécules de la monocouche.

- dans les phases denses, l'orientation supposée des molécules amphiphiles pour calculer la composante du moment dipolaire normale à la couche peut être incorrecte .

- les interactions entre les molécules de la monocouche induisent une dépolarisation. Le moment p d'un dipôle isolé décroît à une valeur m dans le champ électrique créé par les dipôles voisins. Taylor et Bayes [45] ont montré que cela revenait à introduire une constante diélectrique ε pour la monocouche.

Pour tenir compte de ces effets, l'équation de Helmholtz a été généralisée :

$$\Delta V = \frac{p_n}{A\varepsilon\varepsilon_0}$$

Cependant, comme la constante diélectrique ε de la monocouche est inconnue, la quantité obtenue à partir de cette équation est p_n/ε. Il s'agit d'un moment dipolaire effectif dans la mesure où il inclue la constante diélectrique de la monocouche et aussi la réorientation spontanée éventuelle des molécules d'eau en présence du film. Pour préciser les différentes contributions au potentiel de surface, l'équation généralisée de Helmholtz a été redéfinie par Demchak et Fort [44]. Ils considèrent indépendamment chacune des deux parties des molécules amphiphiles : la tête polaire et la chaîne hydrophobe, et prennent en compte la réorientation des molécules d'eau proches de la surface. Ils associent donc à ces trois régions des constantes diélectriques et moments dipolaires différents. La monocouche est ainsi assimilée à trois condensateurs en série correspondant respectivement aux chaînes aliphatiques, aux têtes polaires et à la contribution des molécules d'eau :

$$\Delta V = \frac{1}{A\varepsilon_0}\left(\frac{p_1}{\varepsilon_1} + \frac{p_2}{\varepsilon_2} + \frac{p_3}{\varepsilon_3}\right)$$

p_1 résulte du changement de polarisation des molécules d'eau induit par la monocouche. p_2 et p_3 sont les composantes normales des moments dipolaires moléculaires respectifs des chaînes et des têtes polaires. ε_1, ε_2 et ε_3 sont les constantes diélectriques relatives associées respectivement à ces régions. On s'attend à ce que ε_1 ait une valeur voisine de la constante diélectrique relative de l'eau, c'est-à-dire 80. ε_2 et ε_3 doivent être respectivement caractéristiques des chaînes et des têtes polaires. Elles sont donc plus petites que ε_1 et comme les chaînes sont plus proches de l'air, $\varepsilon_2<\varepsilon_3$. Demchak et Fort ont testé leur modèle en mesurant le potentiel de surface de monocouches de composés terphényl dont ils changeaient systématiquement la tête polaire et la chaîne hydrophobe. Ils ont trouvé qu'en prenant (p_1/ε_1)=40mD, ε_2=5.3 et ε_3=7.6, ils obtenaient un bon accord entre les valeurs de ΔV mesurées et celles obtenues en substituant les valeurs connues des moments dipolaires des chaînes et des groupements polaires. Des expériences identiques [45, 46, 47] ont été réalisées sur d'autres composés et ont montré que (p_1/ε_1), ε_2 et ε_3 dépendent des molécules. Ainsi, pour les composés à longue chaîne aliphatique tels que les acides gras, les valeurs (p_1/ε_1)=-

65mD, ε_2=2.8 et ε_3=6.4 semblent faire concorder le modèle avec les valeurs connues des moments dipolaires. Ce modèle de Demchak et Fort revient à considérer un moment dipolaire effectif apparent : $\frac{p_n}{\varepsilon} = \frac{p_1}{\varepsilon_1} + \frac{p_2}{\varepsilon_2} + \frac{p_3}{\varepsilon_3}$

Vogel et Möbius [46] ont utilisé une variante du modèle de Demchak et Fort en englobant dans un même moment dipolaire effectif la contribution des têtes polaires et l'effet de la réorientation des molécules d'eau à l'interface. Ils ont ainsi divisé le film en deux régions : l'interface eau-monocouche (interface hydrophile) et l'interface monocouche-air (interface hydrophobe) :

$$\Delta V = \frac{1}{A\varepsilon_0}\left(p_{1eff} + p_{2eff}\right)$$

où p_{1eff} est la composante normale du moment dipolaire effectif associé aux têtes polaires et incluant la réorientation des molécules d'eau, et p_{2eff} la composante normale du moment dipolaire effectif associée aux chaînes aliphatiques. Ce modèle est équivalent à celui de Demchak et Fort.

Pour les monocouches chargées, l'interprétation des mesures de potentiel de surface est plus compliquée car ΔV inclut le potentiel de la double couche formée par le film ionisé et les contre-ions présents à proximité du film. Les films étudiés ici sont non ionisés, ce qui va nous permettre d'appliquer l'équation de Helmholtz généralisée ou l'équation de Demchak et Fort.

Avant de présenter nos mesures de potentiel de surface pour l'acide myristique, voici quelques résultats obtenus par différents chercheurs pour les acides gras non ionisés. Le potentiel de surface des acides gras est positif ce qui signifie que le moment dipolaire global de chaque molécule est orienté de l'eau vers l'air. Pour la plupart des molécules, et en particulier pour les acides gras, la réorientation des molécules d'eau donne une contribution négative au potentiel de surface indiquant qu'en moyenne, les atomes d'hydrogène s'orientent vers l'eau et l'atome d'oxygène vers l'air [47]. La tête polaire COOH et la chaîne aliphatique apporteraient toutes deux une contribution positive [44, 48, 46]. Enfin, il semble que le potentiel de surface des monocouches d'acides gras soit indépendant de la longueur de chaîne pour des chaînes de 14 à 22 atomes de carbone [46].

4- Le potentiel de surface d'une monocouche d'acide myristique

Nous avons mesuré le potentiel de surface de monocouches d'acide myristique pour différentes valeurs du pH de la sousphase, comprises entre 1 et 2. Nous avons ainsi voulu nous assurer que ΔV ne dépendait pas du pH dans la région de pH étudiée en microscopie à l'angle de Brewster et donc que le film n'était pas ionisé. Nous avons effectivement obtenu les

mêmes résultats dans toute cette gamme de pH : une incertitude sur la valeur du pH n'a pas d'incidence sur le résultat. La composante normale du moment dipolaire effectif peut être déduite directement de la mesure du potentiel de surface en fonction de l'aire moyenne A par molécule. Nous avons mesuré ΔV pour A comprise entre 300 et moins de 20 $Å^2$/molécule. Les cellules dans lesquelles les expériences ont été réalisées ne permettaient pas de comprimer le film. Nous avons donc fait varier A par addition successive de molécules d'acide en solution dans le chloroforme. Auparavant, nous avons vérifié en microscopie à l'angle de Brewster que cela n'affectait pas la monocouche, en particulier qu'il n'y avait pas formation d'objets tridimensionnels à la fin du plateau de coexistence entre les phases LE et LC. La figure IV-3 montre une courbe ΔV(A). Lorsque A décroît, plusieurs domaines de variation de ΔV sont observés. De 300 à environ 100 $Å^2$/molécule, ΔV croît lentement de 20 à 50 mV. Puis pour A inférieure à 100 $Å^2$/molécule, ΔV augmente rapidement. Une très petite rupture de pente est observée à une aire par molécule voisine de 28 $Å^2$. ΔV croît ensuite linéairement jusqu'à ce qu'il atteigne un plateau où ΔV≈370 mV. Ce plateau débute à une aire par molécule légèrement inférieure à 20 $Å^2$. La valeur du plateau et l'aire par molécule à laquelle il débute dépendent du pH et de la vitesse de compression.

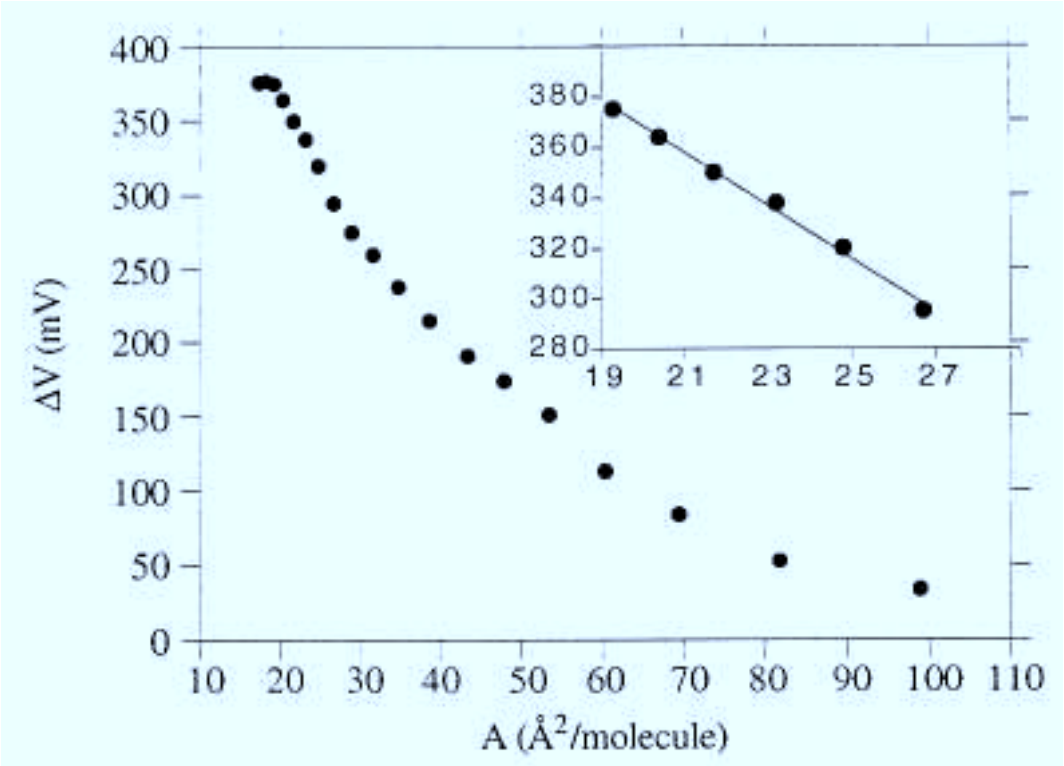


Figure IV-3
Variations du potentiel de surface en fonction de l'aire par molécule pour un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 1.3. La droite obtenue dans la région de coexistence entre les phases LE et LC est agrandie.

D'après les isothermes et nos observations en microscopie à l'angle de Brewster, la rupture de pente correspond à la nucléation des domaines de LC. La partie linéaire correspond donc à la région de coexistence entre les phases LE et LC. Quant au plateau de potentiel de surface, il indique le collapse de la monocouche. Le collapse apparaît plus rapidement (c'est-à-dire à plus grande aire par molécule) à pH 1 qu'à pH 2. Nous avons effectivement observé en microscopie à l'angle de Brewster que le collapse apparaît dès la fin de la région de coexistence et plus rapidement à pH acide.

Les quantités qui nous intéressent sont les composantes verticales de la densité de moment dipolaire dans chaque phase. D'après l'équation de Helmholtz généralisée, elles sont proportionnelles aux potentiels de surface ΔV_{LE} et ΔV_{LC} de chacune des phases, qui peuvent être déterminés à partir de la courbe $\Delta V(A)$. Ainsi, dans la région de coexistence entre la phase LE et la phase LC, les potentiels de surface ΔV_{LE} et ΔV_{LC} de chacune des deux phases sont fixés. Comme la surface des électrodes (1 cm^2) est grande devant la taille des domaines (<1 mm^2), le potentiel de surface mesuré ΔV est une moyenne et il ne fluctue pas. A aire moyenne par molécule A donnée, il dépend de la proportion d'une phase par rapport à l'autre :

$$\Delta V = x\Delta V_{LE} + (1-x)\Delta V_{LC}$$

où x est la fraction occupée par la phase LE. Par ailleurs, dans la région de coexistence, l'aire moyenne par molécule A dépend aussi linéairement de x :

$$A = xA_{LE} + (1-x)A_{LC}$$

où A_{LE} et A_{LC} sont les aires par molécule de chacune des phases dans la zone de coexistence. On en déduit l'expression de ΔV en fonction de A :

$$\Delta V = \frac{\Delta V_{LE} - \Delta V_{LC}}{A_{LE} - A_{LC}} A + \frac{\Delta V_{LC} A_{LE} - \Delta V_{LE} A_{LC}}{A_{LE} - A_{LC}}$$

Ainsi, comme cela a été observé expérimentalement, le potentiel de surface varie linéairement avec l'aire moyenne par molécule dans la région de coexistence. A condition de connaître les aires par molécule A_{LE} et A_{LC}, les potentiels de surface dans chaque phase peuvent donc être déduits d'une mesure de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue dans cette région. A_{LE} et A_{LC} sont difficiles à déterminer précisément sur la courbe de potentiel de surface car l'aire des cellules qui ont été utilisées pour les expériences n'est que de 10 cm^2. Si l'on remplit les cellules jusqu'au bord, il n'y a pas de ménisque et la surface des cellules est bien 10 cm^2 mais s'il y a un ménisque, la surface est augmentée, elle dépend de la tension superficielle et peut atteindre 12 cm^2. L'erreur sur les aires par molécule peut donc être importante et doit être corrigée. Par contre, la visualisation directe de la monocouche en microscopie de fluorescence ou en microscopie à l'angle de Brewster, sur des cuves plus grandes, permet de déterminer précisément A_{LE} et A_{LC}. Ce travail a été réalisé par Akamatsu [50]. Il a ainsi montré que la méthode des tangentes pour déterminer A_{LC} à partir des isothermes de compression donnait une valeur identique à celle que l'on obtient en microscopie de fluorescence. A température ambiante, il a obtenu :

$$A_{LE} = (27.5 \pm 1)\text{Å}^2/\text{molécule}$$

$$A_{LC} = (20.5 \pm 1)\text{Å}^2/\text{molécule}$$

Ces valeurs correspondent bien à nos observations. On en déduit les composantes normales du moment dipolaire moléculaire effectif dans chaque phase :

$$\Delta V_{LE}*\varepsilon_0*A_{LE}=(0.67\pm0.05).10^{-30}C.m=(205\pm15)mD$$

$$\Delta V_{LC}*\varepsilon_0*A_{LC}=(0.65\pm0.07).10^{-30}C.m=(195\pm20)mD$$

On déduit aussi la composante normale de la différence de densité de dipôles effectifs entre la phase LC et la phase LE :

$$\boxed{\varepsilon_0(\Delta V_{LC}-\Delta V_{LE})=(0.65^{+0.31}_{-0.25}).10^{-12}\ Cm^{-1}}$$

Elle s'obtient directement en multipliant la pente de la droite obtenue dans la région de coexistence par la différence d'aire par molécule (A_{LC}-A_{LE}) donnée par les isothermes. L'erreur assez importante vient de la dispersion des mesures de la pente mais surtout de la grande erreur sur la différence d'aire par molécule (A_{LC}-A_{LE}) : ±2 $Å^2$/molécule.

IV- Détermination de la tension de ligne

La forme d'un domaine résulte de l'équilibre en chaque point du bord d'un domaine entre les forces à courte portée (représentées par une tension de ligne) et les interactions à longue portée entre les dipôles verticaux de la monocouche. En l'absence de forces à longue portée, la pression est uniforme dans chaque phase et la loi de Young-Laplace donne la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur d'un domaine; la tension de ligne étant isotrope, le domaine est circulaire. Lorsqu'il y a des forces dipolaires, la pression varie à l'intérieur d'une même phase. En écrivant la loi de Young-Laplace en deux points du bord d'un domaine, on peut en déduire l'équation d'équilibre entre les forces dipolaires à longue portée et la tension de ligne.

La force créée en un point du film par l'ensemble des dipôles verticaux de la phase LE et de la phase LC dérive d'une énergie potentielle. Dans un premier temps, nous calculons cette énergie potentielle. Nous montrons qu'elle s'écrit en fonction des potentiels de surface de chacune des phases et que, connaissant ces potentiels, elle peut être calculée en chaque point du film à partir de la forme des domaines de LC. Dans un deuxième temps, nous montrons comment, malgré la présence de forces à longue portée, on peut définir une tension de ligne. Nous écrivons, à partir de la loi de Young-Laplace, l'équation d'équilibre entre cette tension de ligne et les forces dipolaires. Enfin, nous appliquons cette équation aux images de microscopie à l'angle de Brewster, afin de déterminer cette tension de ligne.

1- L'énergie potentielle d'interaction dipolaire

La difficulté du calcul de l'énergie potentielle exercée sur un dipôle vertical du film par les dipôles verticaux qui l'entourent vient du fait que les dipôles se trouvent à une interface entre deux milieux, l'air et l'eau, et que la structure de la région interfaciale en présence de la monocouche n'est pas bien connue. Il nous manque en particulier la valeur de la constante diélectrique relative au voisinage du film. A priori, elle est comprise entre celle de l'air et celle

de l'eau, c'est-à-dire entre 1 et 80. Elle dépend des caractéristiques des molécules amphiphiles qui sont à l'interface. Celles-ci étant composées de deux parties de nature différente, la chaîne aliphatique et la tête polaire, la constante diélectrique varie probablement au voisinage même de l'interface. Le calcul de l'énergie potentielle nécessite donc une modélisation de la région interfaciale. Nous avons calculé cette énergie en adoptant différents modèles. Nous allons montrer que son expression en fonction du potentiel de surface mesuré est indépendante du modèle utilisé, et qu'il n'est pas nécessaire de connaître la constante diélectrique du film car elle intervient de la même manière dans le potentiel de surface et dans notre problème.

Nous allons déterminer l'énergie potentielle par unité de surface W(**r**) exercée en un point **r**(x,y) de l'une des deux phases par l'ensemble des dipôles verticaux de la monocouche. **r**(x,y) désigne la position d'un dipôle dans le plan (x,y) de la surface de l'eau. W(**r**) s'écrit :

$$W(\mathbf{r})=-\mu_i E_z(\mathbf{r})$$

avec i=LE ou LC. μ_i est la composante verticale du moment dipolaire par unité de surface dans la phase i où W est calculé. Pour simplifier l'écriture des expressions, nous la notons simplement μ. E_z est la composante verticale du champ électrique exercé au point **r** par l'ensemble des dipôles de la monocouche. Nous allons calculer $E_z(\mathbf{r})$ en décrivant la région interfaciale de différentes manières.

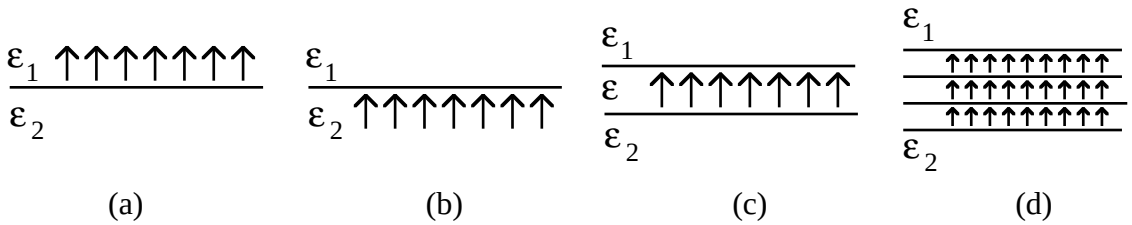


Figure IV-4
Les différents modèles utilisés pour décrire l'interface eau (ε_2) - air (ε_1) en présence d'une monocouche.

Les deux modèles les plus simples négligent la variation de la constante diélectrique au voisinage de la monocouche : le système est considéré comme une interface abrupte délimitant deux milieux uniformes, l'air et l'eau, de constantes diélectriques relatives respectives ε_1=1 et ε_2=80. Les dipôles verticaux sont supposés alignés à une très petite distance h de l'interface (quelques Angströms), soit dans l'air, soit dans l'eau (figure IV-4 a, b). Le calcul du champ électrique peut être effectué en utilisant la méthode des dipôles images. Ainsi, le champ électrique exercé sur un dipôle localisé en (**r**, z=h) est la somme des champs générés par tous les autres dipôles verticaux du plan z=h et par leurs images respectives dans le plan z=-h (z est la direction normale à la surface de l'eau).

Considérons d'abord le cas où les dipôles sont dans l'air (figure IV-4 a). Ce modèle a été utilisé par Muller et Gallet [41]. L'image d'un dipôle vertical **p** situé en (**r**, z=h) est un dipôle vertical $\mathbf{p}(\varepsilon_2-\varepsilon_1)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$ en (**r**, z=-h). Sachant que dans un milieu uniforme de

constante diélectrique ε, le potentiel électrostatique exercé en un point **R'** par un dipôle vertical **p** situé en **R** s'écrit : V(**R'**)= $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}\frac{p(z-z')}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^3}$ et que la composante suivant z du champ électrique est E_z=-dV/dz. Le champ électrique exercé au point (**r**, z=h) par l'ensemble des dipôles de la monocouche s'écrit:

$$E_z(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1}\sum_i \mu_i \left\{ \iint_{[S_i - c_a]} dx'\,dy' \frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}} + \frac{\varepsilon_1-\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\iint_{[S_i - c_a]} dx'\,dy' \frac{\left[(x-x')^2+(y-y')^2-8h^2\right]}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2+4h^2\right]^{5/2}} \right\}$$

avec i=LE ou LC. S_i est la surface de la monocouche occupée par la phase i. Comme le champ électrique diverge lorsque la distance (**r-r'**) tend vers zéro, on exclut un cercle c_a de rayon a autour du point **r**. La première intégrale est la contribution des dipôles du plan z=h excepté ceux contenus dans le cercle c_a. La seconde intégrale est la contribution des dipôles images correspondants dans le plan z=-h. Cette expression du champ électrique suppose qu'il est calculé à une grande distance des dipôles qui le créent, plus précisément que la taille des dipôles est petite devant la distance (**r-r'**). La distance h qui sépare les dipôles de l'interface est de quelques Angströms; elle est donc négligeable devant (**r-r'**), si a n'est pas trop petit. Les deux intégrales sont alors égales :

$$E_z(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon_1^2}\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\sum_i \left\{ \mu_i \iint_{[S_i - c_a]} dx'\,dy' \frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}} \right\}$$

Dans ce modèle, les dipôles sont localisés dans l'air. Les relations qui relient le potentiel de surface de chacune des phases aux moments dipolaires sont donc :

$$\varepsilon_0\Delta V_{LE} = \frac{\mu_{LE}}{\varepsilon_1} \text{ et } \varepsilon_0\Delta V_{LC} = \frac{\mu_{LC}}{\varepsilon_1}$$

L'énergie potentielle par unité de surface W_a(**r**) créée au point **r** par les dipôles verticaux de la monocouche, excepté ceux du cercle c_a de rayon a exclu autour de **r**, s'écrit en fonction des potentiels de surface :

- en un point **r** de la phase LE :

$$W_a(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\Delta V_{LE}\left\{\Delta V_{LE}\iint_{[S_{LE}-c_a]} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}} + \Delta V_{LC}\iint_{S_{LC}} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}}\right\}$$

(1)

- en un point **r** de la phase LC :

$$W_a(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\Delta V_{LC}\left\{\Delta V_{LC}\iint_{[S_{LC}-c_a]} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}} + \Delta V_{LE}\iint_{S_{LE}} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}}\right\}$$

(2)

De la même manière, les dipôles peuvent être supposés dans l'eau à une faible distance h de l'interface [34] (figure IV-4 b). L'image d'un dipôle vertical **p** situé en (**r**, z=-h) est alors un dipôle vertical $\mathbf{p}(\varepsilon_1-\varepsilon_2)/(\varepsilon_1+\varepsilon_2)$ en (**r**, z=h). Le calcul est similaire au précédent. Les potentiels de surface des deux phases s'expriment cette fois-ci en fonction de la constante diélectrique relative ε_2 de l'eau :

$$\varepsilon_0\Delta V_{LE} = \frac{\mu_{LE}}{\varepsilon_2} \text{ et } \varepsilon_0\Delta V_{LC} = \frac{\mu_{LC}}{\varepsilon_2}$$

En exprimant l'énergie potentielle en fonction de ces potentiels de surface, on obtient à nouveau les relations (1) et (2).

Le troisième modèle qui peut être envisagé tient compte du fait que le film constitue un milieu différent de l'eau ou de l'air : on lui attribue une épaisseur d et une constante diélectrique relative ε [51] (figure IV-4 c). La présence de deux interfaces (air/monocouche et monocouche/eau) complique le calcul du champ électrique car chaque dipôle de la monocouche a une infinité de dipôles images dans l'air et dans l'eau. Le calcul de l'énergie potentielle d'interaction entre deux dipôles a été fait par E. Mann [51] en supposant que la distance entre dipôles est grande devant leur taille d. En substituant les expressions des potentiels de surface des deux phases pour ce modèle, on retrouve comme pour les modèles précédents les relations (1) et (2).

Enfin, on peut supposer que l'interface est partagée en trois couches de constantes diélectriques différentes formées par les chaînes aliphatiques, les têtes polaires et les dipôles

liés à la réorientation des molécules d'eau à la surface (figure IV-4 d). Ce modèle, qui correspond à celui de Demchak et Fort pour le potentiel de surface, est une généralisation du modèle précédent et donne aussi les relations (1) et (2).

Les relations (1) et (2) sont par conséquent applicables quel que soit le modèle envisagé et nous n'avons pas d'approximation à faire sur la valeur de la constante diélectrique dans la monocouche. Pour déterminer l'énergie potentielle exercée en un point de la monocouche, il faut donc calculer deux intégrales, l'une sur la phase LE, l'autre sur la phase LC. En fait, les expressions (1) et (2) peuvent être simplifiées en utilisant l'argument suivant : l'énergie potentielle d'un dipôle en un point **r** d'une monocouche uniforme est une constante loin des bords de cette couche. Supposons qu'à l'extérieur du cercle c_a de rayon a centré en **r**, la monocouche soit entièrement constituée de phase LC. Cette constante K_j s'écrit alors :

$$K_j = \Delta V_j \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \Delta V_{LC} \iint_{\text{plan}-(C)} dx'\, dy' \frac{1}{\left[(x-x')^2 + (y-y')^2\right]^{3/2}} = \Delta V_j w_0$$

avec $w_0 = \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \Delta V_{LC} \frac{2\pi}{a}$

j=LE ou LC suivant que la densité de dipôles dans le cercle c_a centré en **r** est celle de la phase LE ou de la phase LC. En retranchant et en ajoutant K_{LE} à la relation (1) et K_{LC} à la relation (2), l'énergie potentielle dans chaque phase peut s'écrire comme la somme d'une même intégrale sur la phase LE et de la constante K_j, qui dépend de la phase où l'énergie potentielle est calculée.

Dans la phase LE :

$$W_a(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \Delta V_{LE} \left(\Delta V_{LE} - \Delta V_{LC}\right) \iint_{S_{LE} - c_a} dx'\, dy' \frac{1}{\left[(x-x')^2 + (y-y')^2\right]^{3/2}} + \Delta V_{LE} w_0 \qquad (3)$$

Dans la phase LC :

$$W_a(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \Delta V_{LC} \left(\Delta V_{LE} - \Delta V_{LC}\right) \iint_{S_{LE}} dx'\, dy' \frac{1}{\left[(x-x')^2 + (y-y')^2\right]^{3/2}} + \Delta V_{LC} w_0 \qquad (4)$$

2- Définition de la tension de ligne- L'équation d'équilibre entre pression dipolaire et tension de ligne.

En l'absence de forces à longue portée, la pression de surface est uniforme dans chaque phase et la différence de pression de part et d'autre de la ligne qui sépare les deux phases, en un point A, est donnée par la loi de Young-Laplace qui s'écrit à deux dimensions :

$$\Delta \Pi_A = \frac{\lambda}{R_A}$$

où λ est la tension de ligne et R_A le rayon de courbure de la ligne au point A. La tension de ligne englobe les interactions à courte portée telles que les forces de van der Waals. La pression est supposée mesurée à une distance de la ligne grande devant la portée des interactions entre molécules (interactions de van der Waals), celle-ci étant petite devant le rayon de courbure de la ligne.

En présence de forces dipolaires à longue portée, la pression varie d'un point à un autre d'une même phase. En chaque point, elle dépend de l'environnement moléculaire, c'est-à-dire de l'arrangement des domaines. La différence de pression entre deux points A_1 et A_2 situés de part et d'autre de l'interface LE-LC dépend alors des distances entre A_1 ou A_2 et la ligne. En principe, il n'est plus possible de définir une tension de ligne car dans l'expression de la loi de Young-Laplace, la pression dépend de la distance à laquelle elle est mesurée par rapport à la ligne. Cependant, comme la tension de ligne est définie pour les interactions à courte portée, on peut englober dans ce terme toutes les interactions qui répondent à cette définition. Nous allons donc définir arbitrairement une longueur b qui constituera une limite entre les interactions à courte portée et les interactions à longue portée. On divise ainsi en deux parties les forces dipolaires agissant en un point A proche de la ligne de séparation des deux phases :

- Une partie "courte-portée"

Elle englobe la contribution des dipôles situés à une distance inférieure à b de A, c'est-à-dire dans un cercle (C) de centre A et de rayon b. Les forces exercées en A par ces dipôles seront dites à "courte portée". Si b est choisi petit devant le rayon de courbure R de la ligne en A, on peut montrer que cette partie peut être introduite dans la tension de ligne. Il faut pour cela calculer, dans la limite où b<<R, la différence de pression de part et d'autre d'une ligne de rayon de courbure R, due aux forces "courte portée" par rapport à la différence de pression de part et d'autre d'une ligne droite. Ce calcul est explicité en annexe B. On trouve que la contribution de ces dipôles équivaut à une tension de ligne ($-\lambda_e$) proportionnelle au logarithme de b :

$$\lambda_e = \frac{\varepsilon_0 \left(\Delta V_{LC} - \Delta V_{LE}\right)^2}{2\pi} \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \ln\left(\frac{b}{a}\right)$$

où a est une longueur de l'ordre d'une distance intermoléculaire. C'est la distance jusqu'à laquelle on intègre les forces dipolaires. L'expression de la tension de ligne en fonction de b est donc : $\lambda_b=\lambda_0-\lambda_e$. λ_0 inclut toutes les contributions à la tension de ligne autres que dipolaires, c'est-à-dire en particulier les forces de van der Waals. Le signe moins vient du caractère répulsif des forces dipolaires, elles s'opposent à la tension de ligne. On inclut aussi dans λ_0 l'erreur faite en intégrant les interactions dipolaires jusqu'à une distance intermoléculaire a. En effet l'expression de l'énergie électrostatique d'interaction entre deux dipôles utilisée pour calculer la pression n'est rigoureuse que si la distance entre les dipôles

est grande devant leur taille, donc la taille moléculaire, qui est de l'ordre de la distance intermoléculaire dans les phases denses.

- Une partie "longue-portée"

Elle comprend la contribution des dipôles situés à une distance supérieure à b du point A, c'est-à-dire à l'extérieur du cercle (C) de rayon b centré en A. Ces forces seront dites "longue portée". Cette partie "longue portée" ne peut pas être incluse dans la tension de ligne. Ces forces "longue portée" induisent un gradient de pression entre deux points d'une phase :

$$\nabla\Pi_e = \mathbf{f}(\mathbf{r}) \qquad (5)$$

où $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ est la force par unité de surface exercée par ces dipôles au point $\mathbf{r}$ et Π_e la pression dipolaire correspondante. La différence de pression dipolaire entre deux points à l'intérieur d'un même domaine d'une phase est donc obtenue en intégrant la force sur un chemin quelconque reliant ces deux points.

La tension de ligne et la pression dipolaire étant ainsi définies, on peut écrire l'équation d'équilibre d'une interface sous l'action des forces dipolaires à longue portée et de la tension de ligne λ_b. Considérons un point A situé sur une ligne séparant les deux phases. La différence de pression de part et d'autre de A est donnée par la loi de Young-Laplace :

$$\Pi_{A_1} - \Pi_{A_2} = \frac{\lambda}{R_A} \qquad (6)$$

où A_1 et A_2 sont deux points situés de part et d'autre de A, respectivement dans la phase LC et dans la phase LE et R_A est le rayon de courbure de la ligne au point A. De même, en un point B de la ligne : $\Pi_{B_1} - \Pi_{B_2} = \dfrac{\lambda}{R_B}$ (7)

En l'absence de forces dipolaires à longue portée, la pression est uniforme dans chaque phase : $\Pi_{A_1} = \Pi_{B_1}$ et $\Pi_{A_2} = \Pi_{B_2}$, par conséquent $R_A = R_B$: le domaine est circulaire. Par contre, en présence de forces dipolaires, la pression varie à l'intérieur d'un même domaine d'une phase; la différence de pression entre A_1 et B_1 d'une part et entre A_2 et B_2 d'autre part, s'obtient à partir de l'équation (5). En combinant les équations (5), (6) et (7), l'équation d'équilibre s'écrit alors :

$$\left[(\Pi_e)_{A_1} - (\Pi_e)_{B_1}\right] - \left[(\Pi_e)_{A_2} - (\Pi_e)_{B_2}\right] = \lambda_b\left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B}\right) \qquad (8)$$

A partir de la forme des domaines de LC observés en microscopie à l'angle de Brewster, on peut donc déterminer la tension de ligne λ_b en calculant dans chacune des deux phases les différences de pression entre deux points A et B d'un bord de domaine. Le calcul de la pression dipolaire Π_e en un point $\mathbf{r}$ à partir de l'équation (5) est assez laborieux car il nécessite la résolution d'une intégrale triple. Il peut cependant être simplifié car la force par unité de surface $\mathbf{f}$ exercée au point $\mathbf{r}$ par les forces "longue portée" entre dipôles dérive de

l'énergie potentielle par unité de surface $W_b(\mathbf{r})$ explicitée au paragraphe précédent (où a devient b et c_a devient (C)). En un point **r,** la pression due aux forces dipolaires à longue portée est donc $\Pi_e(\mathbf{r})=-W_b(\mathbf{r})$. Elle s'obtient à partir des relations (3) et (4) en calculant une intégrale double sur la surface de la monocouche occupée par la phase LE. Cependant, cette expression $\Pi_e(\mathbf{r})=-W_b(\mathbf{r})$ n'est pas applicable pour calculer la pression à une distance inférieure à b de la ligne de séparation entre les phases LE et LC, car le cercle (C) centré en **r** coupe la ligne. Or c'est au bord de la ligne que nous calculons la pression. Il faudrait donc en principe utiliser l'équation $\Pi_e=\mathbf{f}$ et déterminer la différence de pression entre deux points A et B d'une même phase, voisins d'une ligne, en intégrant la force sur un chemin quelconque allant de A à B. Il est cependant beaucoup plus simple de calculer $W_b(\mathbf{r})$ et c'est ce que nous avons fait. En annexe C, nous montrons que l'erreur introduite par cette simplification de calcul est négligeable.

Nous écrivons donc l'équation d'équilibre (8) en fonction de l'énergie potentielle par unité de surface $W_b(\mathbf{r})$. Cette équation nécessite le calcul de l'énergie potentielle en deux points du bord d'un domaine et de chaque côté du bord à chaque fois. En fait, elle peut être simplifiée. Ainsi, au point A par exemple, la différence de pression $(\Pi_e)_{A_1}-(\Pi_e)_{A_2}$ entre deux points A_1 et A_2 situés respectivement dans la phase LC et dans la phase LE à une même distance de A est $W_b(A_1)$-$W_b(A_2)$ où $W_b(A_1)$ et $W_b(A_2)$ sont donnés par les relations (3) et (4) :

$$W_b(A_1)=\frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\Delta V_{LC}\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\iint_{S_{LE}-(C_{A_1})}dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[\left(x_{A_1}-x'\right)^2+\left(y_{A_1}-y'\right)^2\right]^{3/2}}+\Delta V_{LC}w_0$$

$$W_b(A_2)=\frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\Delta V_{LE}\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\iint_{S_{LE}-(C_{A_2})}dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[\left(x_{A_2}-x'\right)^2+\left(y_{A_2}-y'\right)^2\right]^{3/2}}+\Delta V_{LE}w_0$$

où $\left(C_{A_1}\right)$ et $\left(C_{A_2}\right)$ sont les cercles de rayons b centrés respectivement en A_1 et A_2. Lorsque la distance (A_1A_2) tend vers 0, la position des points A_1 et A_2 tend vers celle de A et le domaine d'intégration de chacune des intégrales tend vers S_{LE}-(C_A) où (C_A) est le cercle de rayon b centré au point A. Les expressions de $W_b(A_1)$ et $W_b(A_2)$ font alors intervenir la même intégrale et l'on peut mettre la différence de pression $(\Pi_e)_{A_1}-(\Pi_e)_{A_2}$ sous la forme :

$$(\Pi_e)_{A_1}-(\Pi_e)_{A_2}=\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\left[w_b(A)+w_0\right]$$

où $$w_b(A)=\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\iint_{S_{LE}-(C_A)}dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[\left(x_A-x'\right)^2+\left(y_A-y'\right)^2\right]^{3/2}}$$

L'intégrale est donc calculée sur l'ensemble de la surface occupée par la phase LE à l'exception du cercle (C_A) de rayon b centré en A.

L'équation (8) d'équilibre entre les forces dipolaires et la tension de ligne devient alors :

$$\lambda_b\left(\frac{1}{R_A}-\frac{1}{R_B}\right)=\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\left[w_b(A)-w_b(B)\right] \qquad (9)$$

La tension de ligne λ_b peut donc être déduite du calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$ en deux points A et B du bord d'un domaine de LC déformé par ses voisins.

3- Le calcul de λ_b à partir des images

Nous avons appliqué l'équation (9) à plusieurs images de domaines du même type que celle montrée sur la figure IV-5. La répulsion des domaines de phase LC est telle que lorsque la distance minimale entre eux est encore de quelques microns, ils sont déjà très déformés. Dans la partie du bord où le domaine est très proche de son voisin, le rayon de courbure est alors très grand. Pour minimiser l'erreur, nous avons choisi les positions de A et B de telle manière que les rayons de courbure R_A et R_B soient très différents. A est placé sur une partie courbe du bord d'un domaine et B à un endroit où le domaine est très proche de son voisin (quelques microns). Ainsi R_B est beaucoup plus grand que R_A.

En principe, l'intégrale qui intervient dans $w_b(A)$ (ou $w_b(B)$) doit être calculée sur l'ensemble de la phase LE. Comme cela n'est pas possible, on peut supposer que l'arrangement des domaines est isotrope à l'extérieur d'un cercle (C) qui entoure A et B, de rayon beaucoup plus grand que la distance (AB). En fait, cette hypothèse n'est pas nécessaire car on peut montrer que la contribution des parties de la phase LE extérieures à ce cercle est complètement négligeable devant la différence ($w_b(A)$-$w_b(B)$) due aux contributions intérieures au cercle. Le calcul de la contribution apportée à $w_b(A)$ et $w_b(B)$ par chacune des parties de la phase LE est donné en annexe A. Lors de ce calcul, on trouve que la valeur de $w_b(B)$ dépend beaucoup de la distance D entre domaines au point B : quand D diminue de 30%, $|w_b(B)|$ diminue de 10%. Or, $|w_b(A)|$ ne dépend pas de D, il en résulte qu'une diminution de 30% de D entraîne une augmentation de 30% de $|w_b(A)-w_b(B)|$ et donc de λ_b calculé. La distance D entre domaines au point B doit donc être mesurée précisément. Or lorsque les domaines sont très déformés, le rayon de courbure R_B au point B peut devenir voisin de l'infini. La distance D devient alors de l'ordre de la résolution du microscope (1 µm) et ne peut donc pas être mesurée précisément sur les images. Nous avons donc choisi des domaines un peu plus éloignés : la distance D varie entre 2.5 et 4 µm. Ces domaines sont par conséquent un peu moins déformés : R_A et R_B sont plus proches; le rapport R_A/R_B varie de 3 à 4. Mais, l'erreur introduite par l'erreur sur la mesure des rayons de courbure est plus petite que celle introduite par l'erreur sur la mesure de la distance D car R_A et R_B sont calculés à partir des équations des courbes approximant les bords de domaines.

Le calcul de λ_b a été effectué sur six images de domaines. Les résultats sont montrés dans le tableau de la figure IV-6 pour b=0.5 µm. La valeur moyenne des mesures de λ_b est $6.9.10^{-13}$N pour b=0.5 µm. Nous avons calculé λ_b pour différentes valeurs de b. On observe bien la décroissance logarithmique de λ_b lorsque b augmente, avec le bon préfacteur, calculé en annexe B. Lorsque b varie de 1000 Å à 0.5 µm, λ_b varie de $\Delta\lambda_b \approx 0.1.10^{-13}$ N. Par conséquent, pour b<0.5 µm, la dépendance logarithmique de λ_b peut être négligée, ce qui justifie la définition que l'on a choisi pour la tension de ligne.

L'erreur sur λ_b résulte de l'erreur sur la mesure des distances (en particulier D) et des rayons de courbure (R_A et R_B) sur les figures. Cette erreur s'obtient en prenant l'écart quadratique moyen de l'ensemble des mesures de λ_b. Il faut ensuite lui ajouter l'erreur sur la mesure de la différence de densité de dipôles verticaux entre les deux phases, ou plus précisément de (ΔV_{LE}-ΔV_{LC}). Cette différence intervient au carré dans l'expression de λ_b. On obtient finalement pour a=5 Å :

$$\lambda_b = \left[6.9 \,{}^{+8.1}_{-4.3} - 7.6.10^{-2} \ln\left(\frac{b(\text{Å})}{5} \right) \right].10^{-13}\,\text{N}$$

ou puisque le terme logarithmique est négligeable :

$$\boxed{2.6.10^{-13}\ \text{N} \leq \lambda \leq 1.5.10^{-12}\ \text{N}}$$

Cette valeur de tension de ligne entre une phase liquide et une mésophase est, comme l'on s'y attend, plus petite que celle obtenue par Muller et Gallet [41] pour l'interface entre des domaines solides et une phase liquide (5.10^{-12} N). En divisant par l'épaisseur du film (10 Å), cela correspondrait à une pression de surface de 0.26 à 1.5 mN/m, c'est-à-dire très faible.

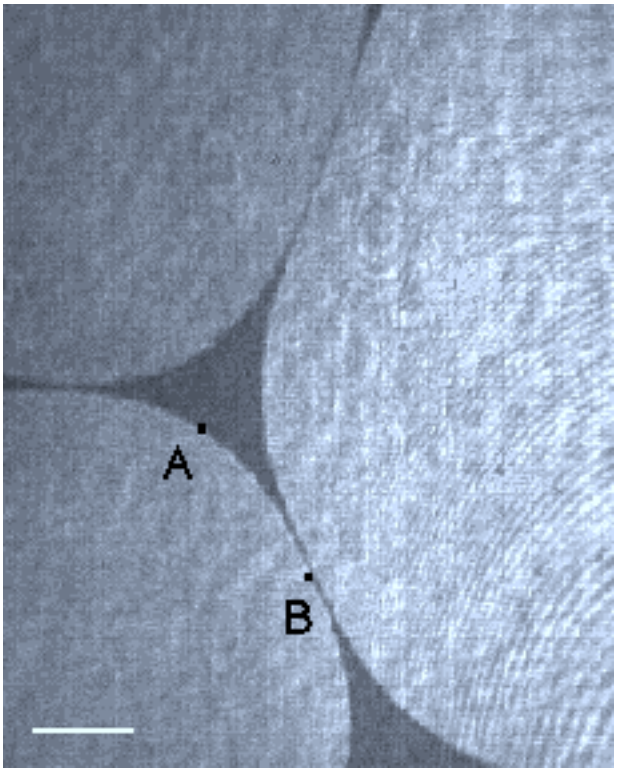


Figure IV-5
Image en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 2 et à température ambiante. La barre représente 50 µm. Fin de la région de coexistence entre la phase LE et des domaines de la phase LC. Image typique de domaines utilisée pour calculer la tension de ligne. A et B sont les points où la pression est calculée.

Tension de ligne λ_b
7,4. 10^{-13} N
6,6. 10^{-13} N
10,6. 10^{-13} N
5,3. 10^{-13} N
4,8. 10^{-13} N
6,3. 10^{-13} N

Figure IV-6
Valeurs de la tension de ligne obtenues à partir des images de domaines, pour b=0.5 µm.

CHAPITRE V

Etude de la texture et de la forme de domaines d'une mésophase constituée de molécules inclinées.

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'une des constantes élastiques qui influencent la forme des domaines en équilibre obtenus lors de transitions de phases du premier ordre : la tension de ligne. Nous avons déterminé celle de l'interface entre la phase liquide expansé et la phase liquide condensé L_2. Cependant, d'autres constantes élastiques entrent en jeu lorsque la phase qui forme les domaines est une phase inclinée, car la projection des molécules dans le plan de la surface de l'eau peut avoir différentes orientations. D'une part, l'énergie de l'interface qui sépare les deux phases comporte une partie anisotrope qui dépend de la direction des molécules par rapport au bord du domaine. D'autre part, l'éventuelle courbure de la direction des molécules à l'intérieur des domaines induit un coût en énergie élastique.

Nous avons étudié un film de Langmuir d'acide palmitique (16 atomes de carbone) à température ambiante et pour différents pH de l'eau. Une transition de phase du premier ordre entre la phase gazeuse et la mésophase inclinée L_2 est observée pendant la compression du film. Nous nous sommes intéressés à la forme et à la texture des domaines de la phase L_2, afin de déterminer les constantes élastiques caractérisant ces domaines.

Présentation de l'étude

A pH 5.5, nous avons observé des domaines quasiment circulaires appelés "boojums" (Figure V-2). A l'intérieur d'un boojum, la direction azimuthale des molécules varie continûment d'un bord à l'autre du domaine. Les courbes de même orientation moléculaire sont des droites dont l'intersection est un point de défaut situé à l'extérieur du domaine. Nous avons remarqué une légère élongation en pointe de ces domaines, dans la direction du point de défaut. La position du défaut et la distorsion des domaines varient en fonction de leur taille. Nous avons étudié la forme et la texture de ces domaines afin de déterminer les constantes élastiques qui les gouvernent.

Dans un premier temps, nous écrivons l'énergie libre du boojum, somme d'une énergie élastique de courbure de la direction moléculaire à l'intérieur du domaine (énergie de volume) et d'une énergie de bord. La minimisation de la densité d'énergie libre par rapport à l'orientation moléculaire, à partir des équations d'Euler-Lagrange, permet de déterminer les textures possibles du boojum.

Dans un deuxième temps, nous nous intéressons à la variation de la distance d d'expulsion du défaut, avec la taille du domaine. Etant donnée la faible distorsion des domaines, on les suppose circulaires. La minimisation de l'énergie totale par rapport à d, à aire de domaine constante, donne une relation entre d et le rapport entre deux constantes élastiques. Ce rapport peut être évalué en mesurant d sur les images de microscopie à l'angle de Brewster.

Enfin, la texture du boojum étant connue, il reste à expliquer sa forme légèrement allongée dans la direction du point de défaut. L'écriture de la loi de Gibbs-Thomson

généralisée en chaque point du bord du domaine, c'est-à-dire de l'équilibre entre les composantes normales des forces s'exerçant sur le bord, doit permettre de déterminer, à aire fixée du domaine, sa forme, en fonction de plusieurs constantes élastiques. La comparaison des formes de domaines expérimentales et calculées peut donc fournir les valeurs d'autres constantes élastiques.

Nous nous sommes ensuite intéressés aux changements de texture des domaines lorsqu'on fait varier le pH de l'eau.

Conditions expérimentales- Problèmes d'impuretés

Les films de Langmuir d'acide palmitique sont obtenus en déposant à la surface de l'eau quelques gouttes d'une solution de cet acide en solution dans le chloroforme. Dans la première partie de ce chapitre, le pH de l'eau est celui de l'eau pure en équilibre avec le CO_2 de l'air, c'est-à-dire 5.5. Dans la seconde partie, nous faisons varier le pH de l'eau, soit en ajoutant de l'acide chlorhydrique pour obtenir un pH plus acide, soit en utilisant des tampons (mélange de NaH_2PO_4 et de Na_2HPO_4) qui permettent d'obtenir un pH compris entre 5.5 et 8.

Nous nous intéressons aux domaines de la phase inclinée L_2 qui coexistent avec la phase gazeuse. Le plateau de coexistence entre ces deux phases s'étend sur un très grand domaine d'aire par molécule et le taux de compression de notre cuve de Langmuir n'est pas assez grand pour pouvoir observer toute la région de coexistence en une seule fois. Ainsi, en comprimant le film depuis la phase gazeuse seule, il n'est pas possible d'obtenir des domaines suffisamment grands pour que leur texture puisse être étudiée. Le film est donc directement déposé à une concentration correspondant à un point sur le plateau de transition. Les domaines de phase L_2 sont alors souvent dispersés en taille et les très grands contiennent parfois des défauts d'orientations moléculaires.

Nous avons rencontré des problèmes d'impuretés avec l'acide palmitique commercial. Ainsi, dans la région de coexistence entre la phase gazeuse et la phase L_2, nous avons détecté la présence d'une troisième phase de réflectivité intermédiaire entre celle du gaz et celle de la phase L_2, donc probablement une phase de type liquide expansé. Cette phase apparaissait sous la forme de domaines isolés circulaires, ou bien formait des ilots autour des domaines de phase L_2. La proportion de la surface de la monocouche couverte par cette phase était inférieure à 1%. Nous avons essayé plusieurs acides palmitique ayant des origines différentes mais tous présentaient une phase similaire en plus ou moins grande quantité. Le produit le plus pur que nous avons trouvé provenait de Merck. C'est donc celui que nous avons choisi de purifier. Après deux recristallisations dans l'éthanol, la troisième phase était encore bien présente. C'est finalement une chromatographie sur plaque qui a permis de séparer l'impureté du produit. Après cette purification, nous n'avons observé que rarement des traces de la troisième phase.

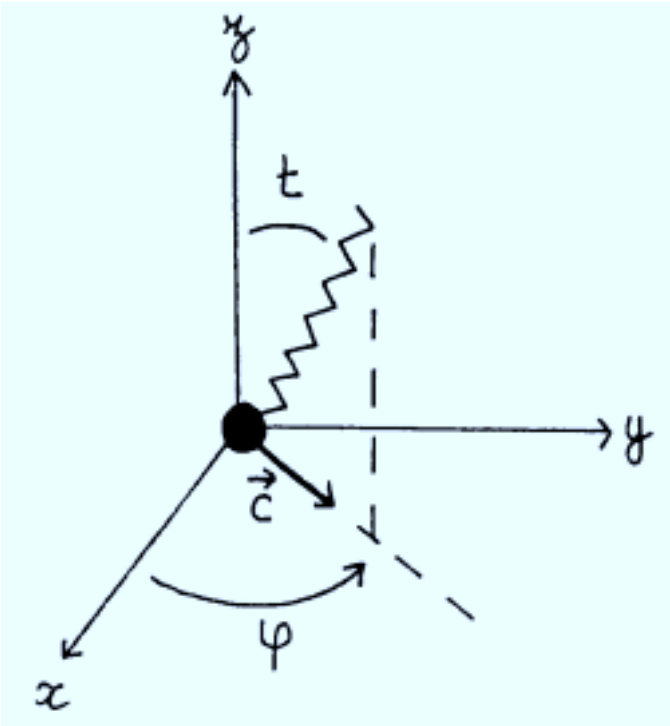
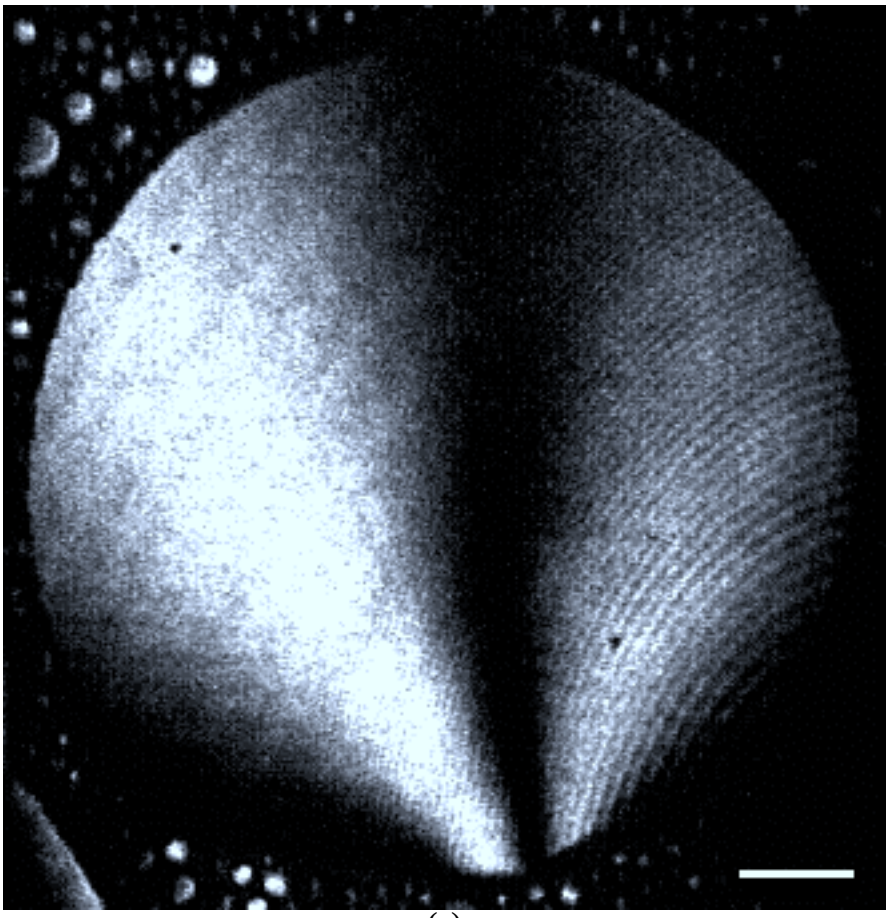
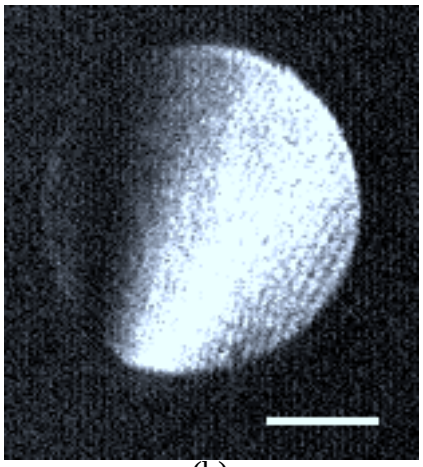


Figure V-1

Notations : **c**, vecteur unitaire dans la direction de la projection de la molécule dans le plan (xOy) de la surface de l'eau. φ, angle azimuthal.



(a)



(b)

Figure V-2

Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 dans un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Deux domaines "boojums" de la phase L_2. La direction azimuthale des molécules tourne continûment à l'intérieur des domaines. Les lignes de même orientation moléculaire sont des droites qui se coupent en un point de défaut à l'extérieur des domaines.

(a) grand domaine (diamètre≈300µm) : le point de défaut est très proche du bord du domaine; le domaine est quasiment circulaire.

(b) petit domaine (diamètre≈100µm) : le point de défaut est éloigné du bord du domaine; le domaine est allongé dans la direction du point de défaut.

A- Etude du boojum

1- Les observations de microscopie à l'angle de Brewster

Les domaines "boojums" de la phase L_2 qui coexistent avec la phase gazeuse sont pratiquement circulaires. Leur diamètre varie de quelques microns à plusieurs centaines de microns.

Avec un analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie, on observe que les domaines présentent une anisotropie optique, due à l'inclinaison des chaînes aliphatiques des molécules par rapport à la surface de l'eau. D'après les expériences de diffraction de rayons X, l'angle d'inclinaison est constant à température et pression de surface données. Par conséquent, les différents niveaux de gris qui sont visibles à l'intérieur des domaines correspondent à différentes directions de la projection des molécules dans le plan (repérées par le vecteur unitaire **c**), c'est-à-dire à différentes directions azimuthales des molécules (repérées par l'angle φ) (figure V-1).

La figure V-2 montre deux domaines de taille différente observés avec analyseur. On observe sur ces images que l'angle azimuthal des molécules varie continûment à l'intérieur d'un domaine. Les courbes de même direction azimuthale sont des lignes droites qui se coupent en un point de défaut virtuel situé à l'extérieur du domaine. Nous avons observé que la distance d à laquelle le point de défaut est expulsé dépend de la taille du domaine (figure V-3). Ainsi, dans les grands domaines (300 µm de diamètre), le point de défaut est très proche du bord du domaine : d=20 à 30 µm, alors que dans les petits domaines (60 µm de diamètre), le point de défaut est rejeté très loin : d=110 à 120 µm.

Nous avons aussi déterminé l'orientation des molécules à l'intérieur des domaines. Ce renseignement ne peut être obtenu que lorsque l'analyseur est croisé avec le polariseur (cf chapitre I §B). Dans ce cas, les régions éteintes à l'intérieur d'un domaine correspondent à un angle azimuthal $\varphi=0$ ou π, c'est-à-dire à des molécules dans le plan d'incidence. Par contre lorsque la direction de l'analyseur α est quelconque, la relation entre α et l'angle azimuthal dans les régions éteintes est compliquée et fait intervenir des paramètres inconnus (l'ellipsoïde des indices de la monocouche et l'angle d'inclinaison des molécules). En observant avec l'analyseur croisé des domaines orientés différemment, nous avons pu déterminer l'orientation des molécules dans les domaines. On a donc aussi obtenu la direction des molécules par rapport au bord des domaines, ce qui renseigne sur les conditions de bord. Nous verrons au paragraphe A-2 que, dans les films de Langmuir, l'énergie de bord est extrémale lorsque la projection du vecteur unitaire **c** sur le plan du film est normale au bord du domaine. Nous avons observé que dans les grands domaines, **c** est perpendiculaire à la frontière du domaine sur tout son pourtour, excepté dans une petite région voisine du point de défaut. Par contre, dans les petits domaines, **c** n'est perpendiculaire au bord du domaine que dans la région située à l'opposé du défaut.

D'autre part, nous avons remarqué que les domaines ne sont pas parfaitement circulaires. Ils sont légèrement allongés dans la direction du point de défaut et leur contour présente une pointe dans la direction du défaut. Cette élongation varie en fonction de la taille des domaines : les petits sont assez allongés (environ 10%) alors que les grands sont pratiquement circulaires (figure V-4).

Plusieurs informations peuvent être déduites de ces observations. L'expulsion du point de défaut à l'extérieur des domaines permet d'une part d'éliminer un coût en énergie de coeur du défaut. D'autre part, elle abaisse le coût en énergie élastique de courbure de l'orientation des molécules à l'intérieur des domaines. En effet, la direction du vecteur **c** varie moins vite d'un point à un autre lorsque le défaut est à l'extérieur du domaine que lorsqu'il est au bord, et d'autant moins que le défaut est loin.

Par contre, l'expulsion du point de défaut entraîne une violation des conditions de bord normales à l'interface entre les domaines et la phase gazeuse. Avec un point de défaut sur le bord du domaine, le vecteur **c** serait normal au bord du domaine sur tout son pourtour et les conditions de bord seraient donc parfaitement satisfaites (figure V-5 a). Lorsque le défaut est à l'extérieur du domaine, les conditions de bord ne sont plus bien satisfaites sur la partie du bord voisine du point de défaut, essentiellement sur la partie délimitée par les deux tangentes au bord du domaine qui passent par le point de défaut (figure V-5 b). Par conséquent, plus le défaut est éloigné, plus la région où les conditions de bord ne sont pas bien réalisées est grande. C'est effectivement ce que nous avons observé : les conditions de bord sont mieux respectées dans les grands domaines que dans les petits.

L'élongation des domaines dans la direction du point de défaut permet d'améliorer les conditions de bord. On observe en effet que les petits domaines sont plus allongés que les grands. Cette observation montre que les conditions de bord sont fortes, plus précisément que la partie anisotrope de la tension de ligne n'est pas négligeable devant sa partie isotrope. Sinon les domaines resteraient circulaires malgré la violation des conditions de bord.

2- <u>L'énergie libre d'un boojum</u>

Comme nous venons de le voir, la forme et la texture du boojum résultent de l'équilibre entre l'énergie de volume, c'est-à-dire l'énergie élastique de courbure de la direction moléculaire (du vecteur **c**) à l'intérieur du domaine, et l'énergie de bord, qui contient une partie isotrope et une partie anisotrope. Dans ce paragraphe, nous exposons un modèle qui décrit la texture du boojum.

Nous avons adapté un modèle utilisé pour décrire une structure de boojum similaire observée dans la phase smectique I de cristaux liquides [52]. Ce modèle ne tient pas compte

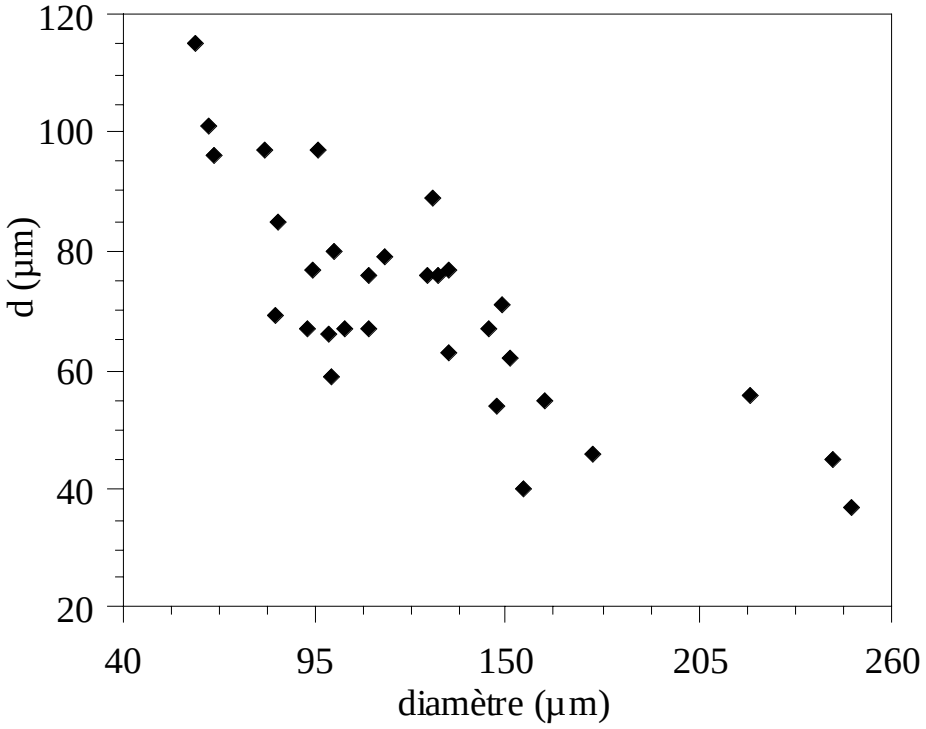


Figure V-3
Distance d d'expulsion du défaut en fonction du diamètre du domaine.

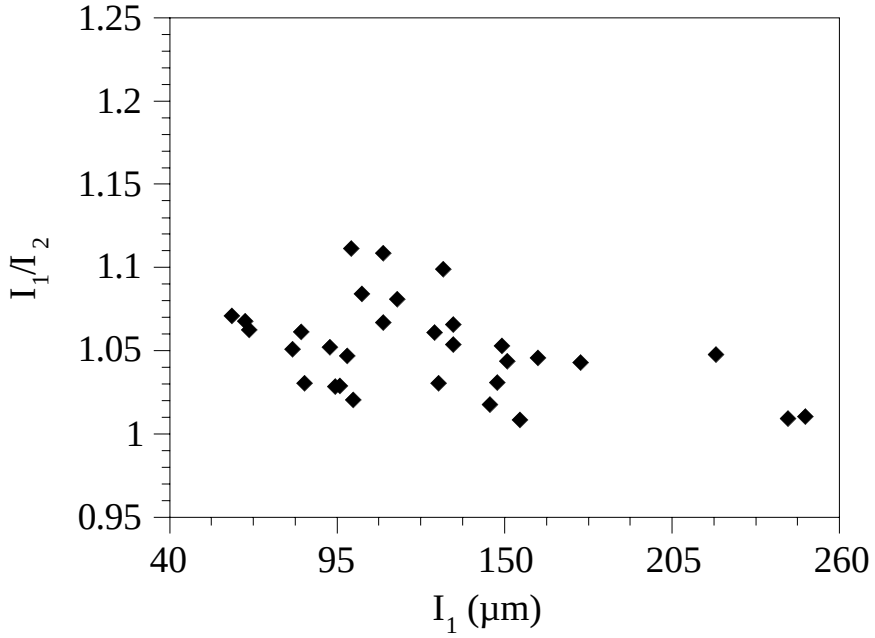


Figure V-4
Distorsion des domaines (I_1 et I_2 sont les diamètres respectivement dans la direction du point de défaut et perpendiculairement à cette direction) en fonction du diamètre I_1.

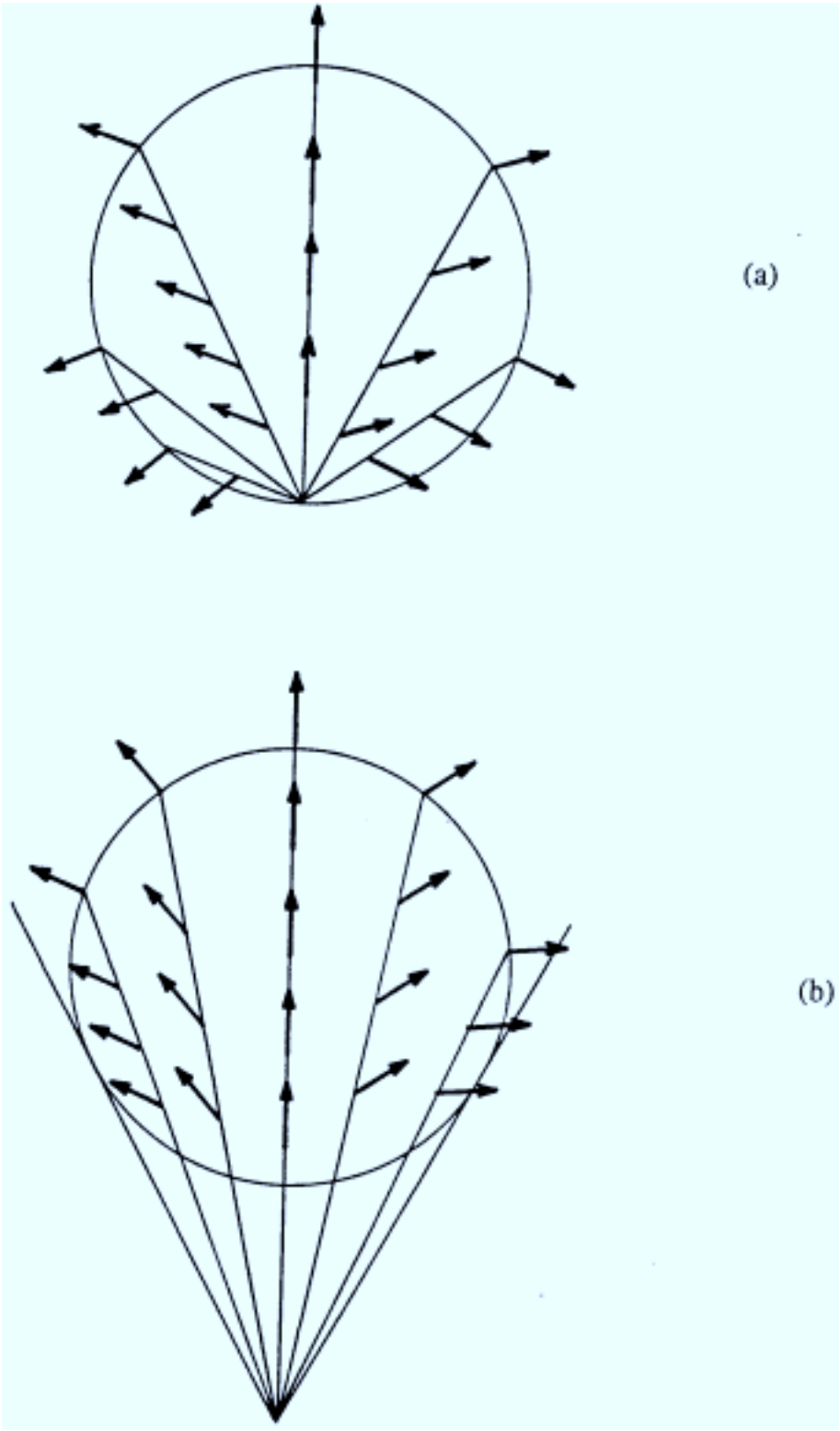


Figure V-5

Schéma d'un boojum. Les flèches indiquent la direction de la projection des molécules dans le plan du film (du vecteur **c**).

(a) Si le défaut était au bord du domaine, les conditions de bord normales seraient satisfaites sur tout le pourtour du domaine.

(b) Lorsque le défaut est à l'extérieur du domaine, les conditions de bord ne sont plus parfaitement satisfaites dans la partie du bord délimitée par les tangentes au domaine passant par le défaut.

de la structure microscopique de la phase inclinée, c'est-à-dire de la direction θ du réseau. En fait, dans le cas du boojum, ce n'est pas nécessaire car il n'y a pas de lignes de défaut d'orientation moléculaire dans ces domaines. Donc à priori, φ et θ tournent ensemble. Dans ce modèle, la phase smectique I, constituée de molécules inclinées par rapport à la normale à la surface de l'eau, est décrite par le vecteur unitaire **c** de la projection de la molécule dans le plan du film. **c** s'écrit en fonction de l'angle azimuthal φ de la molécule : **c**=cosφ**x**+sinφ**y** où x et y sont deux axes perpendiculaires quelconques dans le plan du film (Figure V-1). Nous pouvons décrire la phase inclinée L_2 de la même façon. Cependant, contrairement aux molécules de cristaux liquides, les molécules amphiphiles ne sont pas symétriques, car constituées de deux extrémités différentes : la tête polaire et la chaîne aliphatique. Le film de Langmuir n'est donc pas symétrique par rapport au plan (x,y). Le modèle utilisé pour décrire la phase smectique I doit être adapté afin de tenir compte des symétries différentes des films de Langmuir. Nous allons d'abord écrire l'expression de la densité d'énergie libre F_2. Elle doit être invariante par rapport aux symétries des films de Langmuir :

- A cause de l'asymétrie tête polaire-chaîne aliphatique des molécules amphiphiles, les textures où **c** est remplacé par **-c** doivent avoir des énergies différentes . Comme (∇.**c**) se transforme comme un scalaire par les opérations de symétrie à travers le plan (x,y), F_2 peut contenir un terme linéaire en (∇.**c**), représentant une déformation en éventail de **c** (figure V-6 a). Cependant, le terme (∇.**c**) lui-même est une divergence totale et d'après le théorème de la divergence, il peut être inclus dans l'énergie de bord du domaine :

$$\iint_S dS(\nabla.\mathbf{c}) = \oint dl(\mathbf{c}.\mathbf{n}) \qquad (1)$$

- Les molécules de l'acide palmitique étudié ne sont pas chirales donc la densité d'énergie libre doit être invariante par les opérations de symétrie par rapport aux plans verticaux : F_2 ne peut pas contenir de terme linéaire en **z**.(∇×**c**), correspondant à une flexion de **c**.(figure V-6 b) (z est l'axe normal à la surface de l'eau).

L'expression de la densité d'énergie libre au second ordre est donc :

$$F_2 = \frac{1}{2}K_s(\nabla.\mathbf{c})^2 + \frac{1}{2}K_b(\nabla\times\mathbf{c})^2$$

où K_S et K_b sont les constantes de Frank correspondant respectivement à une déformation en éventail de **c** et à une flexion de **c**. F_2 peut être écrite de façon symétrique en posant $K=(K_s+K_b)/2$ et $ß=(K_s-K_b)/(K_s+K_b)$:

$$F_2 = \frac{1}{2}K(1+\beta)(\nabla.\mathbf{c})^2 + \frac{1}{2}K(1-\beta)(\nabla\times\mathbf{c})^2$$

Comme K_S et K_b sont positifs, $-1 \le ß \le 1$.

Pour déterminer les arrangements des molécules qui sont permis à l'intérieur des domaines, il faut minimiser la densité d'énergie libre F_2 par rapport à l'angle azimuthal φ. L'expression de F_2 en fonction de φ est :

$$F_2 = \frac{K}{2}\left\{\varphi_x^2 + \varphi_y^2 + \beta\left[\left(\varphi_y^2 - \varphi_x^2\right)\cos(2\varphi) - 2\varphi_x\varphi_y\sin(2\varphi)\right]\right\}$$

L'équation de minimisation d'Euler-Lagrange :

$$\frac{\partial F_2}{\partial \varphi} - \frac{d}{dx}\frac{\partial F_2}{\partial \varphi_x} - \frac{d}{dy}\frac{\partial F_2}{\partial \varphi_y} = 0 \qquad (2)$$

donne :

$$\varphi_{xx} + \varphi_{yy} + \beta\left[\sin(2\varphi)(\varphi_x^2 - 2\varphi_{xy} - \varphi_y^2) - \cos(2\varphi)(\varphi_{xx} + 2\varphi_x\varphi_y - \varphi_{yy})\right] = 0 \quad (3)$$

A moins de supposer que $K_S=K_b$, c'est-à-dire ß=0, cette équation est très compliquée. Cependant, on peut essayer des solutions qui correspondent à l'arrangement des molécules que nous avons observé dans les domaines. Ainsi, nous avons vu que la direction azimuthale φ d'une molécule est indépendante de sa distance r au point de défaut (figure V-7); φ ne dépend que de l'angle θ, entre l'axe x et le vecteur **r** qui relie le point de défaut à la molécule. La solution correspondant à un tel arrangement est $\varphi=s\theta+\varphi_0$. L'orientation moléculaire présente alors un défaut dit de disinclinaison. s est le rang de la disinclinaison : c'est le rapport à 2π de l'angle dont tourne le vecteur **c** lorsqu'on parcourt un circuit fermé entourant le défaut. φ_0 est une constante. L'équation (3) devient alors :

$$\frac{\beta}{r^2}\left(s^2 - 2s\right)\sin(2\theta - 2\varphi) = 0$$

Les solutions de cette équation sont :

- Si ß=0, c'est-à-dire $K_S=K_b$, toutes les valeurs de s sont permises.
- Si ß≠0, les valeurs de s permises sont : 1) s=0 : le domaine est uniforme.
  2) s=1 : **c** est radial ou tangentiel.
  3) s=2.

La solution qui décrit l'arrangement des molécules que nous avons observé dans les boojums correspond à s=2. En effet, dans les grands domaines dans lesquels le point de défaut est proche du bord du domaine, on observe que le vecteur **c** tourne de 2π lorsqu'on tourne de π autour du défaut. Quant à la constante φ_0, elle est nulle (si l'axe Ox est axe de symétrie du domaine) car les molécules sont perpendiculaires au bord dans ces domaines. La solution $\varphi=2\theta$ qui correspond à la texture des domaines que nous avons observés est donc prédite par ce modèle. On en déduit l'expression de la densité d'énergie libre minimale:

$$F_2 = \frac{2K}{r^2}\left[1 + \beta\cos(2\theta)\right]$$

L'énergie libre élastique de volume F_v est l'intégrale de F_2 sur la surface du boojum. Pour obtenir l'énergie libre totale, il faut lui ajouter l'énergie libre F_i de l'interface entre la phase gazeuse et la phase L_2. Comme les molécules peuvent avoir différentes orientations par rapport au bord du domaine, cette énergie de bord dépend de l'angle α entre la direction moléculaire **c** et la normale au bord du domaine (Figure V-7). F_i est une fonction périodique de α avec une période de 2π. On peut donc l'écrire sous la forme d'un développement en série de Fourier en fonction de α [31]. Il faut cependant ne conserver que les termes qui respectent les symétries du film de Langmuir. Ainsi, les premiers termes du développement sont :

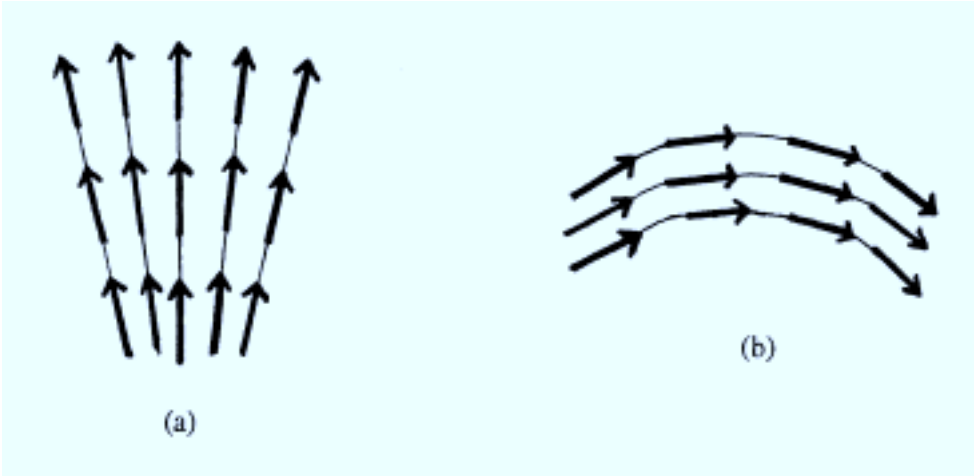


Figure V-6
(a) déformation en éventail de la direction de **c**. (b) flexion de la direction de **c**.

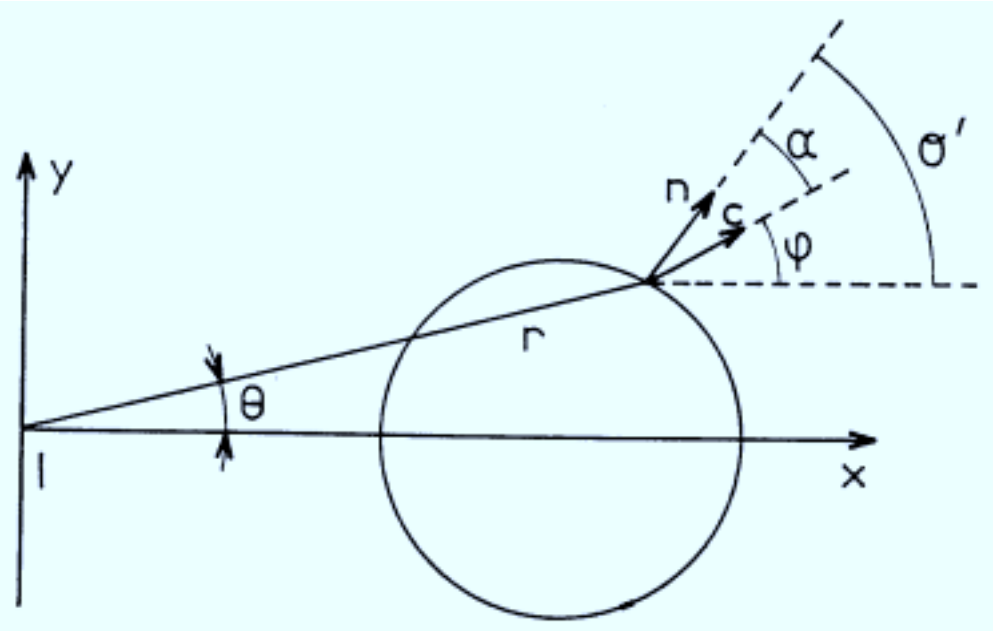


Figure V-7
L'angle azimuthal φ d'une molécule ne dépend pas de sa distance r au point de défaut; elle ne dépend que de l'angle θ.

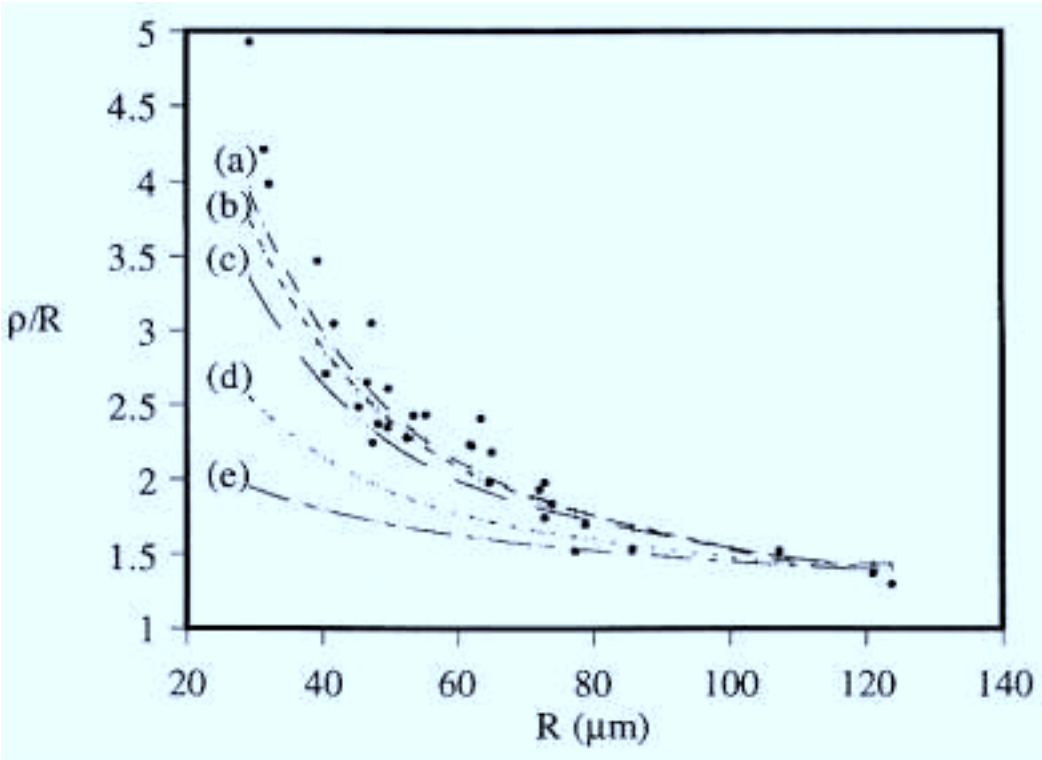


Figure V-8

Points expérimentaux et courbes théoriques correspondant à différentes valeurs de β et λ_1/K.
(a) $\beta = 1$ et $\lambda_1/K=3{,}6.10^4\ m^{-1}$
(b) Les courbes ($\beta = 0{,}3$ et $\lambda_1/K=2{,}5.10^4\ m^{-1}$), ($\beta = 0{,}5$ et $\lambda_1/K=2{,}8.10^4\ m^{-1}$) et ($\beta = 0{,}7$ et $\lambda_1/K=3{,}2.10^4\ m^{-1}$) sont quasiment confondues.
(c) $\beta = 0$ et $\lambda_1/K=2{,}2.10^4\ m^{-1}$
(d) $\beta = -0{,}5$ et $\lambda_1/K=1{,}8.10^4\ m^{-1}$
(e) $\beta = -1$ et $\lambda_1/K=1{,}2.10^4\ m^{-1}$

$$F_i = \oint dl\left(\lambda_0 - \lambda_1 \cos(\alpha) - \lambda_2 \cos(2\alpha) - ...\right)$$

Le terme sinα, qui est proportionnel à **z**.(∞**c**), est interdit à cause de l'asymétrie tête polaire-chaîne aliphatique. λ_0 est la tension de ligne isotrope de l'interface gaz-L_2. λ_1, λ_2... sont des constantes dont la dimension est une énergie par unité de longueur. λ_1 est positif ou négatif suivant que ce sont les têtes polaires ou les chaînes aliphatiques qui préfèrent être vers l'intérieur du domaine.

Si on limite le développement à ces trois termes en supposant que la série de Fourier converge suffisamment rapidement, on trouve que l'angle α qui minimise l'énergie interfaciale dépend des valeurs des constantes λ_1 et λ_2 de la façon suivante :

- Pour $\lambda_1>0$ et $\lambda_1>-4\lambda_2$: $\alpha=0$
- Pour $\lambda_1<0$ et $\lambda_1<4\lambda_2$: $\alpha=\pi$
- Dans les autres cas : $\cos\alpha=-\lambda_1/4\lambda_2$

Ainsi, si $\lambda_2>0$, F_i est minimale si les molécules sont normales à l'interface. Si $\lambda_2<0$, l'orientation moléculaire qui minimise F_i est soit normale à l'interface, soit telle que $0\leq\alpha\leq\pi$ si $|\lambda_1|<4|\lambda_2|$. Les conditions de bord normales sont donc celles qui doivent être le plus souvent rencontrées. C'est effectivement ce que l'on observe fréquemment dans les films de Langmuir et c'est ce qui est observé dans les domaines de phase L_2 étudiés ici. Nous allons donc supposer que $|\lambda_1|>>\lambda_2$ et ne conserver que les deux premiers termes du développement. F_i est alors toujours minimale pour des conditions de bord normales.

$$F_i = \oint dl\left(\lambda_0 - \lambda_1 \cos(\alpha)\right) = \oint dl\left(\lambda_0 - \lambda_1 \mathbf{c}.\mathbf{n}\right)$$

$|\lambda_1|$ doit être inférieur à λ_0 sinon il pourrait exister une orientation moléculaire **c** telle que F_i devienne négative.

L'énergie libre totale est donc :

$$F = \iint_S dS \frac{2K}{r^2}\left[1 + \beta\cos(2\theta)\right] + \oint dl\left(\lambda_0 - \lambda_1 \mathbf{c}.\mathbf{n}\right)$$

où S est la surface du domaine.

3- <u>Evaluation du rapport λ_1/K</u>

Nous avons évalué le rapport λ_1/K en procédant de la même manière que dans la référence [52]. La texture du boojum étant fixée ($\varphi=2\theta$), nous avons examiné la variation de la distance d d'expulsion du défaut avec la taille du domaine. Nous avons pu relier d à plusieurs constantes élastiques. Pour cela, nous avons supposé les domaines circulaires car leur élongation dans la direction du point de défaut est très faible. Nous avons minimisé l'énergie totale par rapport à la distance ρ entre le défaut et le centre du domaine afin de déterminer, à aire de domaine donnée, la distance d'expulsion d du point de défaut. Nous avons obtenu une relation entre d, la constante élastique β, et le rapport entre la partie

anisotrope λ_1 de la tension de ligne et la constante élastique de courbure de l'orientation des molécules $K=K_s+K_b$. La comparaison de la courbe expérimentale ρ fonction du rayon R du domaine avec les courbes théoriques correspondant à différentes valeurs de β et du rapport λ_1/K nous a permis d'estimer ces deux quantités.

Nous écrivons donc l'énergie libre totale d'un domaine circulaire, de rayon R. L'énergie libre de volume s'écrit :

$$F_v = \int_0^R r dr \int_0^{2\pi} d\theta' \frac{2K}{r^2}\left[1+\beta\cos(2\theta)\right] = 2\pi K\left\{\beta\frac{R^2}{\rho^2} - \ln\left[1-\frac{R^2}{\rho^2}\right]\right\}$$

(4)

et l'énergie libre de l'interface gaz-L_2 est :

$$F_i = \lambda_0 \int_0^{2\pi} R d\theta - \lambda_1 \int_0^{2\pi} R d\theta' \cos(2\theta - \theta') = 2\pi R\lambda_0 - 2\pi\lambda_1 \frac{R^2}{\rho}$$

On remarque que par une homothétie, l'énergie de volume est indépendante de l'aire du domaine. Par contre, l'énergie de bord varie linéairement avec le rayon du domaine; elle a par conséquent moins d'importance dans un petit domaine que dans un grand. Dans les petits domaines, il est donc préférable de relaxer la texture en rejetant le défaut au loin plutôt que de satisfaire les conditions de bord. Ceci explique pourquoi le défaut est éloigné du bord des petits domaines et proche de celui des grands domaines.

La minimisation de l'énergie libre totale, $F=F_v+F_i$, par rapport à ρ, à aire de domaine fixée, donne :

$$\frac{\lambda_1}{K} = \frac{2}{\rho}\left(\beta + \frac{\rho^2}{\left(\rho^2 - R^2\right)}\right)$$

où ß est compris entre -1 et 1. Pour différentes valeurs de β, nous avons cherché la valeur de λ_1/K qui donne le meilleur accord entre la courbe expérimentale ρ/R en fonction du rayon R du domaine et la courbe théorique correspondante. Comme nous avons supposé que les domaines sont circulaires, nous avons surtout essayer de superposer les courbes théoriques avec les points expérimentaux correspondant à des grands domaines car ces derniers sont quasiment circulaires. La figure V-8 montre la courbe expérimentale et les courbes théoriques obtenues pour différentes valeurs de β. On constate que les courbes correspondant à $\beta<0$ s'accordent très mal avec les points expérimentaux. Il semble donc que $\beta>0$, c'est-à-dire $K_s>K_b$. Cela coûte par conséquent plus d'énergie d'effectuer une déformation en éventail de la direction moléculaire, plutôt qu'une flexion. Or, à priori, on s'attendait plutôt à ce que K_s soit inférieur à K_b car dans les boojums, la direction moléculaire est davantage déformée en éventail que fléchie. D'une part, il est probable que ce soit essentiellement la force des conditions de bord qui impose la texture observée, plutôt que les valeurs relatives de K_s et K_b. D'autre part, nous avons supposé, pour ce calcul, que les domaines sont circulaires or il

se peut que la déformation du domaine modifie un peu la texture et que les valeurs de K_s et K_b soient alors différentes de celles que nous avons obtenues.

La plus faible déviation entre les points expérimentaux et les courbes théoriques est obtenue avec :

$$\beta > 0 \quad \text{et} \quad 2{,}5.10^4\ m^{-1} \leq \lambda_1/K \leq 3{,}6.10^4\ m^{-1}$$

4- <u>La forme des domaines</u>

Nous aimerions aussi expliquer la forme des domaines, légèrement allongée dans la direction du défaut. C'est un problème complexe car les domaines considérés possèdent une texture qui n'est pas uniforme. L'énergie de bord est fonction de l'angle entre la normale au bord du domaine et la direction moléculaire, cette dernière dépendant de la distance d'expulsion du point de défaut (l'angle azimuthal vaut $\varphi=2\theta$). Nous avons essayé de résoudre ce problème avec l'aide de J.-B. Fournier qui étudie des phases smectiques "inclinées" de cristaux liquides, mais pour l'instant, nous n'avons pas encore pu reproduire théoriquement les formes expérimentales. Nous expliquons dans ce paragraphe la démarche que nous avons adoptée.

Pour des domaines de phase liquide isotrope, la forme des domaines peut être déduite à partir de la loi de Young-Laplace : la différence de pression de surface entre les deux phases est $\Delta\Pi=\gamma/R$, où γ est la tension de ligne (isotrope) de l'interface séparant les deux phases et R son rayon de courbure. Pour un domaine solide, cette loi est modifiée car la tension de ligne dépend de l'orientation du bord du domaine; c'est l'équation de Gibbs-Thomson : $\Delta\Pi=(\gamma+\gamma'')/R$, où γ'' est la dérivée seconde de la tension de ligne par rapport à l'angle entre la direction du bord du domaine et un axe fixe. Dans le cas des domaines de la mésophase inclinée considérés ici, le problème est plus compliqué car les domaines possèdent une texture. L'orientation moléculaire n'étant pas uniforme, la forme du domaine dépend de sa texture. Elle dépend notamment du rapport entre la partie anisotrope de la tension de ligne, qui tend à aligner les molécules perpendiculairement au bord du domaine, et l'énergie élastique de courbure de la direction moléculaire, qui favorise une texture uniforme. La forme du domaine est celle qui minimise l'énergie. D'une part, à texture fixée, l'interface séparant les deux phases doit rester à l'équilibre lors d'une petite variation de l'aire du domaine. D'autre part, à interface fixe, la texture doit être à l'équilibre. L'écriture de la variation d'énergie associée à un changement de la forme de l'interface, à texture fixée, donne l'équivalent de la loi de Young-Laplace pour des domaines constitués de molécules inclinées : l'équation de Gibbs-Thomson généralisée; elle a été établie par J.-B. Fournier :

$$\frac{\gamma}{R}+\frac{\gamma'}{R_\perp}-\frac{\gamma''}{R_{//}}=\Delta\Pi+\frac{1}{2}K_s(\nabla.\mathbf{c})^2+\frac{1}{2}K_b(\nabla\times\mathbf{c})^2$$

γ est la tension de ligne; γ' et γ'' sont les dérivées première et seconde de γ par rapport à l'angle α entre la direction moléculaire et la normale au bord du domaine. R est le rayon de

courbure de l'interface au point considéré. $R_\perp$ et $R_{//}$ sont des "rayons de courbures" pour l'orientation moléculaire : $1/R_{//}=\partial\varphi/\partial s$ et $1/R_\perp=\partial\varphi/\partial n$, où φ est l'angle azimuthal de la molécule, s est l'abscisse curviligne de l'interface et n la position sur sa normale (figure V-9).

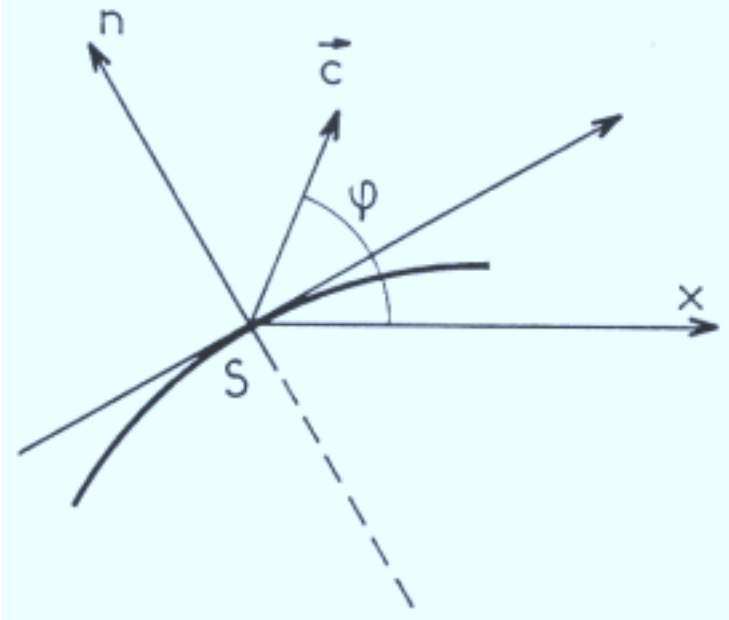


Figure V-9

De plus, la variation de la texture, c'est-à-dire de la direction de **c**, à forme de domaine fixée, donne d'une part une équation d'équilibre de la texture dans la surface du domaine et d'autre part une condition sur le bord du domaine. Ecrivons la modification δF de l'énergie totale, associée à une variation $\delta\mathbf{c}$ de la direction moléculaire **c** ($\delta\mathbf{c}$ est un vecteur perpendiculaire à **c** car **c** est unitaire) :

$$\delta F = \iint_S dS\left\{K_s \mathrm{div}(\delta\mathbf{c})\mathrm{div}(\mathbf{c}) + K_b \mathbf{rot}(\delta\mathbf{c}).\mathbf{rot}(\mathbf{c})\right\} - \oint \lambda_1 \delta\mathbf{c}.\mathbf{n}dl$$

or $\quad \mathrm{div}(\delta\mathbf{c})\mathrm{div}(\mathbf{c}) = \mathrm{div}(\delta\mathbf{c}\ \mathrm{div}(\mathbf{c})) - \delta\mathbf{c}.\nabla(\mathrm{div}(\mathbf{c}))$

et $\quad \mathbf{rot}(\delta\mathbf{c})\mathbf{rot}(\mathbf{c}) = \delta\mathbf{c}.\mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{c})) + \mathrm{div}(\delta\mathbf{c} \wedge \mathbf{rot}(\mathbf{c}))$

D'après la relation :

$$\iint_S dS\mathrm{div}(\mathbf{A}) = \oint \mathbf{A}.\mathbf{dS}$$

où A est un vecteur quelconque et $\mathbf{dS}=\mathbf{n}dl$, les termes de divergence se transforment en termes de bord. On obtient alors :

$$\delta F = \iint_S dS\delta\mathbf{c}.\left\{-K_s\nabla(\mathrm{div}(\mathbf{c})) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{c}))\right\} + \oint dl\delta\mathbf{c}.\left\{K_s\mathbf{n}\mathrm{div}(\mathbf{c}) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{c}) \wedge \mathbf{n} - \lambda_1\mathbf{n}\right\}$$

Les termes de surface fournissent l'équation d'équilibre de la texture à l'intérieur du domaine; le vecteur $\{ -K_s\nabla(\mathrm{div}(\mathbf{c})) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{c})) \}$ doit être parallèle à **c** :

$$\{ -K_s\nabla(\mathrm{div}(\mathbf{c})) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{rot}(\mathbf{c})) \} \wedge \mathbf{c} = \mathbf{0}$$

Cette équation est celle que l'on obtient par l'équation de minimisation d'Euler-Lagrange (équation (3) §2); elle possède de nombreuses solutions. Nous avons choisi la solution qui semble correspondre à nos observations expérimentales : $\varphi=2\theta$, φ étant l'angle azimuthal de

la molécule et θ l'angle entre l'axe x et la droite qui relie le point de défaut à la molécule (figure V-7). Quant aux termes de bord, ils donnent une condition sur le bord du domaine, qui est en fait une équation d'équilibre des couples s'exerçant sur l'interface; le vecteur $\{ K_s\mathbf{n}\mathrm{div}(\mathbf{c}) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{c})\wedge\mathbf{n} - \lambda_1\mathbf{n} \}$ doit être parallèle à **c** :

$$\{ K_s\mathbf{n}\mathrm{div}(\mathbf{c}) + K_b\mathbf{rot}(\mathbf{c})\wedge\mathbf{n} - \lambda_1\mathbf{n} \} \wedge \mathbf{c} = \mathbf{0}$$

Ayant déterminé la texture des domaines ($\varphi=2\theta$), nous avons écrit, pour cette texture, l'équation de Gibbs-Thomson généralisée ainsi que l'équation d'équilibre des couples, en ne conservant dans la tension de ligne que les deux premiers termes du développement en série de Fourier en α, l'angle entre la direction moléculaire et la normale au bord du domaine : $\gamma=\lambda_0-\lambda_1\cos(\alpha)$. Ces équations deviennent :

$$\frac{\lambda_0}{R} + 2\frac{\lambda_1}{r}\cos(\theta) = \Delta\Pi + \frac{2K}{r^2}\left(1+\beta\cos(2\theta)\right) \qquad (5)$$

et

$$\frac{2K}{r}\left[\sin(\theta'-\theta)+\beta\sin(\theta'-3\theta)\right] = \lambda_1\sin(\theta'-2\theta) \qquad (6)$$

où r est la distance entre le défaut et le point de l'interface considéré et θ', l'angle que fait la normale au bord du domaine avec l'axe x ($\theta'=\alpha+2\theta$) (Figure V–7).

En injectant l'équation (5) dans l'équation (4), on obtient la relation :

$$\frac{\lambda_0}{\lambda_1}\frac{1}{R} + 2\frac{\cos(\theta)}{r} = \frac{\Delta\Pi}{\lambda_1} + \frac{1}{r}\frac{(1+\beta\cos(2\theta))\sin(\theta'-2\theta)}{\sin(\theta'-\theta)+\beta\sin(\theta'-3\theta)} \qquad (7)$$

qui fait intervenir le rapport λ_0/λ_1 et la constante β, et qui permet de déterminer la forme du domaine pour un rapport donné entre sa taille et sa distance au point de défaut. D'autre part, l'équation (6) donne la distance d'expulsion du défaut en fonction de l'aire du domaine.

En utilisant les relations :

$$r\cos(\theta)=R\cos(\theta')+\rho$$

$$r\sin(\theta)=R\sin(\theta')$$

$$r^2=R^2+\rho^2+2R\rho\cos(\theta')$$

on peut noter deux cas particuliers pour lequels les domaines obtenus sont circulaires : $\beta=0$ et $\beta=1$. Pour $\beta=0$, c'est-à-dire $K_s=K_b$, les équations (6) et (7) deviennent :

$$\Delta\Pi = \frac{\lambda_0}{R} + \frac{2K}{\rho^2-R^2}$$

$$\frac{\lambda_1}{K} = \frac{2\rho}{\rho^2-R^2}$$

Ces deux équations décrivent une famille de cercles : à chaque rayon est associé une distance d'expulsion du défaut. La seconde équation est celle que nous avons obtenue en minimisant l'énergie d'un boojum circulaire, par rapport à ρ.

Pour $\beta=1$, les équations (6) et (7) s'écrivent :

$$\Delta\Pi = \frac{\lambda_0}{R} + \frac{\lambda_1^2}{4K}$$

$$r = 4\frac{K}{\lambda_1}\cos(\theta)$$

Ces équations décrivent un unique cercle de rayon $R=2K/\lambda_1$, avec un défaut au bord. Cependant, les domaines avec défaut au bord ne correspondent pas à des solutions physiques car l'énergie élastique diverge pour $R=\rho$ (équation (4) §A-3).

Pour $\beta\neq0$, nous avons tracé, à l'aide d'un programme informatique, la forme des domaines pour différentes valeurs de λ_0/λ_1 et β, en utilisant l'équation (6). Or, quelles que soient les valeurs de ces constantes, les domaines obtenus restent pratiquement circulaires. Par conséquent, une texture $\varphi=2\theta$, ne permet pas de décrire la forme des domaines observés expérimentalement. Ceci nous conduit à penser que la texture $\varphi=2\theta$ que nous avons déduite des images de microscopie à l'angle de Brewster n'est pas exactement la bonne. Il est possible qu'une légère modification de cette texture : $\varphi=2\theta+\delta\varphi$, permette d'obtenir, avec l'équation de Gibbs-Thomson généralisée et l'équation des couples, pour une valeur de β non nulle, des domaines allongés en pointe dans la direction du défaut, comme nous l'avons observé.

Bruinsma et Rudnick [53] se sont récemment intéressés à la forme et la texture de ces boojums, d'un point de vue théorique. Dans leur approche, ils ont supposé que les deux constantes élastiques K_s et K_b sont égales ($\beta=0$), ce qui donne, avec une tension de ligne $\gamma=\lambda_0-\lambda_1\cos(\alpha)$ et une texture $\varphi=2\theta$, des domaines circulaires. Pour expliquer la déformation en pointe des domaines, ils ont alors ajouté à la tension de ligne le terme suivant du développement en série de Fourier, proportionnel à $\cos(2\alpha)$. Cela permet effectivement d'obtenir des domaines allongés dans la direction du point de défaut, avec un contour en pointe. Cependant, nous pensons que si l'on prend K_s et K_b différents ($\beta\neq0$), il doit être possible d'expliquer la déformation des domaines sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un autre terme à la tension de ligne, à condition de considérer la bonne texture. Il faudrait donc réaliser une petite variation de la texture : $\varphi=2\theta+\delta\varphi$, mais c'est un problème mathématiquement difficile à résoudre, car la texture n'est plus donnée par un Laplacien.

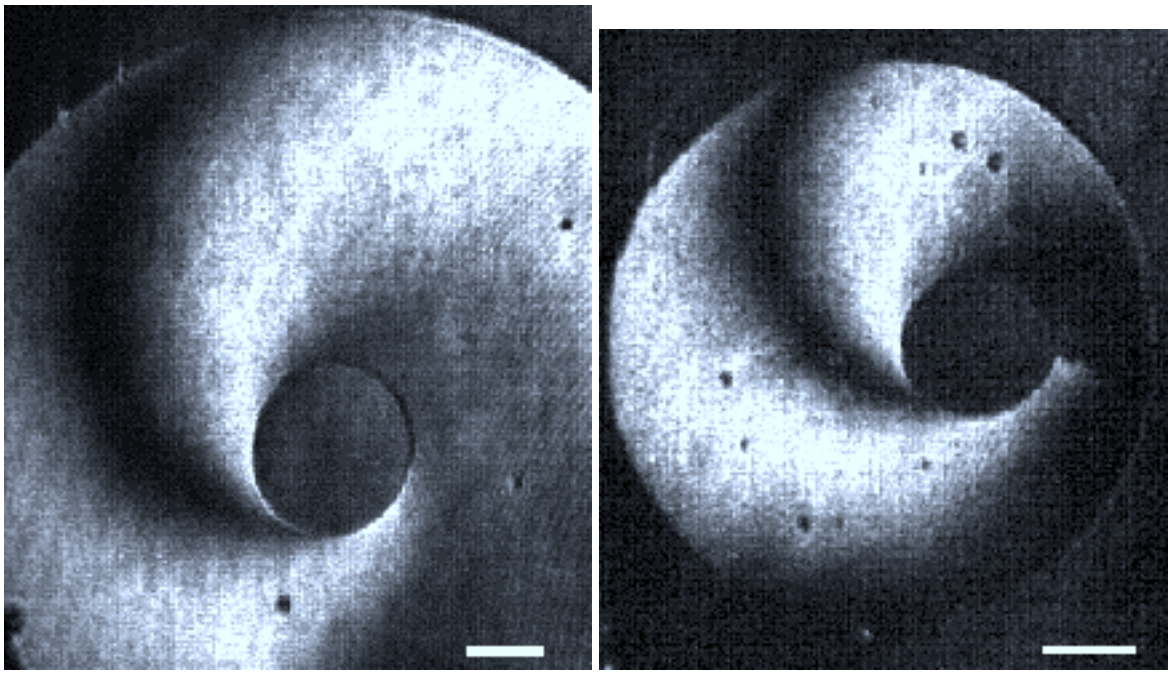


Figure V-10
Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Deux domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse. Ils possèdent un gros "trou" de phase gazeuse autour duquel s'est organisée une spirale. Sur l'image de droite, le trou est décentré et l'on distingue à droite du trou une ligne de défaut qui le relie au bord du domaine.

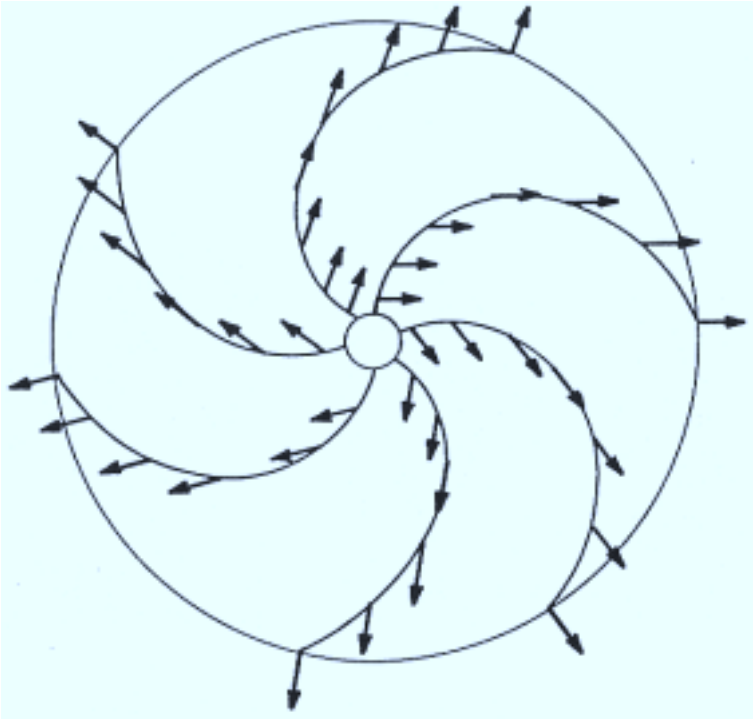


Figure V-11
Représentation des directions azimuthales des molécules dans un domaine de phase L_2 dont la texture est une spirale organisée autour d'un trou de phase gazeuse.

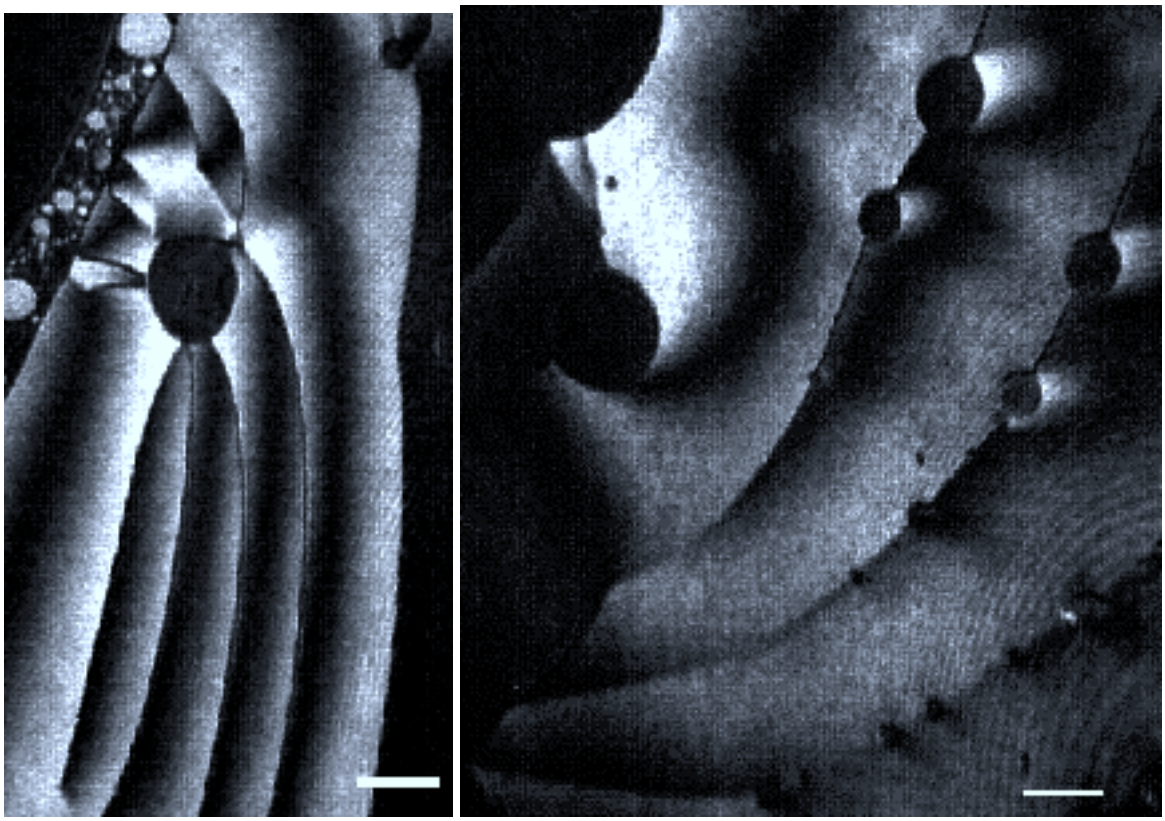


Figure V-12

Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Deux très grands domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse. Ils sont divisés en bandes parallèles à l'intérieur desquelles la direction azimuthale des molécules tourne continûment. La structure en bandes est perturbée par des "trous" de phase gazeuse présents en majorité sur les lignes de défaut.

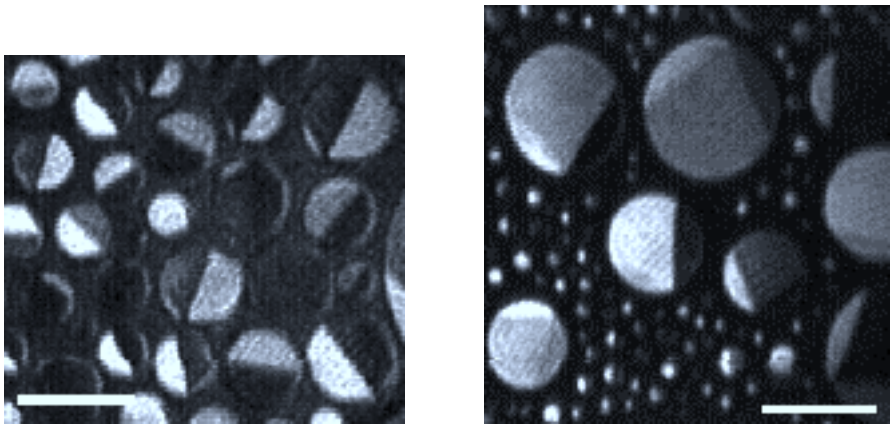


Figure V-13

Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.6 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Les petits domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse sont divisés en deux, trois ou quatre portions à l'intérieur desquelles la direction azimuthale des molécules est uniforme. Les lignes de défaut se coupent au bord du domaine.

B- D'autres structures de domaines - Etude de la texture des domaines en fonction du pH

Dans ce paragraphe, nous décrivons d'autres textures de domaines observées à pH 5.5 puis les changements de la texture des domaines lorsque le pH de l'eau est modifié.

I- Description d'autres textures de domaines observées à pH 5.5

A pH 5.5, la majorité des domaines a une texture de type boojum. Cependant, à partir d'une certaine taille, de l'ordre de 300 µm de diamètre, les domaines possèdent fréquemment des textures plus compliquées.

Certains domaines sont organisés autour d'un défaut central et ce défaut se trouve être remplacé par un "trou" de phase gazeuse. Les molécules s'arrangent alors de façon à former une spirale centrée sur le trou (figure V-10). Les lignes de même direction azimuthale des molécules sont donc des lignes courbes dont l'intersection est le centre du trou. La présence du trou évite un coût en énergie de coeur du défaut. La structure en spirale autour du défaut permet à la direction **c** des molécules dans le plan d'être beaucoup moins courbée qu'avec une structure en étoile (lignes de même direction azimuthale rectilignes). Le coût en énergie élastique de courbure de la direction de **c** est donc moindre. L'étude des spirales n'a pas encore été effectuée en détail. Cependant, il semble que la direction azimuthale des molécules soit perpendiculaire au bord du domaine sur tout le pourtour. Connaissant les conditions de bord et sachant que chaque niveau de gris sur les images correspond à une direction azimuthale, on peut déterminer la direction de **c** en chaque point du domaine. C'est ce qui est représenté sur la figure V-11. On peut observer que la structure en spirale fait intervenir à la fois une déformation en éventail et une flexion de la direction de **c**.

La structure en spirale présente certaines variantes. Le trou de phase gazeuse est souvent décentré et l'on observe alors une petite ligne de défaut qui relie le trou à la partie du bord du domaine la plus proche du trou (figure V-10 b). Nous n'avons pas encore étudié l'arrangement des molécules dans ces domaines, ni déterminé si le décentrage du trou induit systématiquement la présence de la ligne de défaut.

On observe d'autre part de très gros domaines comportant de nombreux défauts d'orientation moléculaire. Ces domaines sont observés plus rarement que les boojums et pourraient être des formes métastables. Leur structure ne change pas lorsqu'on attend plusieurs heures probablement parce que le coût en énergie pour passer à une structure boojum est élevé (il faut expulser des défauts). Ces domaines sont partagés en bandes parallèles séparées par des lignes de défaut rectilignes ou courbes mais non brisées. A travers chaque bande, la direction azimuthale des molécules varie continûment et à travers chaque

ligne de défaut, elle fait un saut brusque (figure V-12). Ces domaines sont fortement perturbés par de gros trous de gaz présents en majorité sur les lignes de défaut. Les bandes sont alors parfois très désorganisées. Par ailleurs, on peut remarquer des déformations du bord des domaines aux endroits où arrivent les lignes de défaut. Ceci doit être une conséquence des fortes conditions de bord à l'interface gaz-L_2, qui tendent à aligner les molécules normalement au bord des domaines. Cela indique aussi que les lignes de défaut coûtent beaucoup d'énergie : le bord du domaine se déforme de façon à raccourcir leur longueur.

II- La texture des domaines en fonction du pH

1- De pH 2 à pH 5.5

Dans toute cette gamme de pH, on observe une majorité de domaines de type boojum mais aussi parfois des spirales et de très grands domaines similaires à ceux décrits au paragraphe B-I. Un début d'étude des boojums à pH 2 montre que la distance du point de défaut au bord du domaine et la distorsion des domaines ne varient pas entre pH 2 et pH 5.5. Cela indique que les constantes élastiques sont du même ordre de grandeur dans toute cette gamme de pH.

2- pH 5.6

On observe à ce pH une transition de texture des domaines. Cette transition touche les petits domaines (de diamètre D inférieur à 85 µm). On observe aussi des changements dans les domaines de taille moyenne (85 µm $\leq$ D $\leq$ 500 µm).

A l'intérieur des petits domaines, la direction azimuthale des molécules ne varie plus continûment : les domaines sont divisés en 2, 3 ou 4 portions uniformes par des lignes de défaut rectilignes qui se coupent en un point situé sur le bord du domaine (figure V-13). Cette structure est visible même dans les domaines de très petite taille.

Dans les domaines de taille moyenne par contre, la direction azimuthale des molécules varie toujours continûment mais l'on observe l'apparition de deux lignes de défaut courbes qui divisent le domaine en trois portions (figure V-14). L'intersection de ces lignes a lieu sur le bord du domaine ou légèrement à l'extérieur. La région centrale est beaucoup plus grande que les deux autres. Ces dernières sont souvent de même taille et de plus en plus petites par rapport à la région centrale au fur et à mesure que la taille des domaines augmente. La variation continue de la direction azimuthale des molécules est toujours

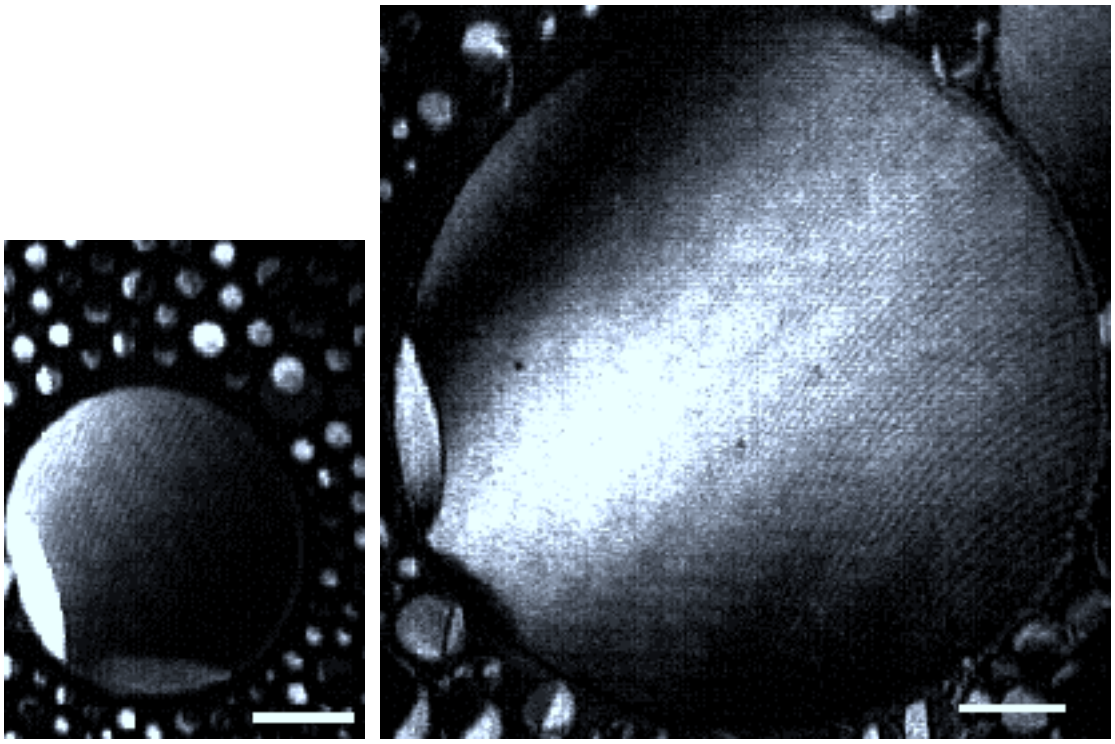
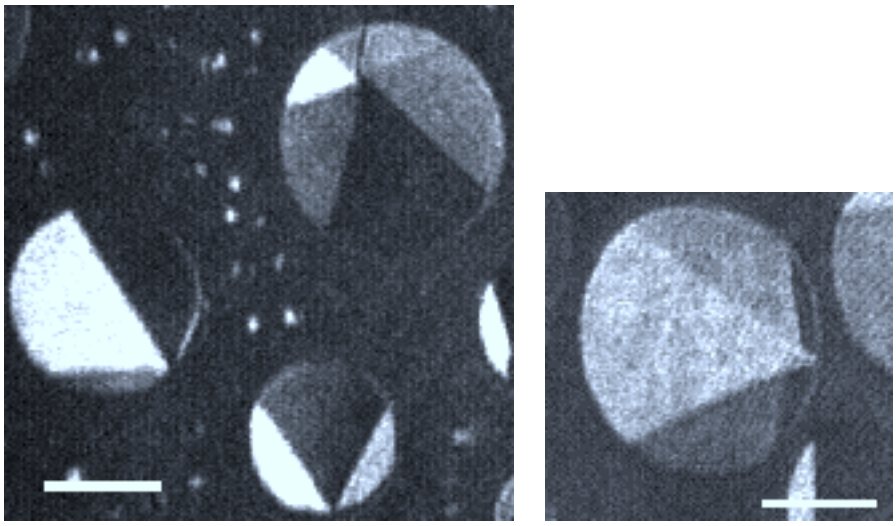


Figure V-14

Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.6 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Deux domaines de taille moyenne de phase L_2, coexistant avec la phase gazeuse. Ils sont divisés en trois portions par deux petites lignes de défaut courbes. A l'intérieur de chaque portion, la direction azimuthale des molécules tourne continûment.



(a) (b)

Figure V-15

Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique à pH>6 et température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Les barres représentent 50 µm. Domaines de phase L_2 de diamètre inférieur au diamètre critique D_C, coexistant avec la phase gazeuse. Ils sont divisés en portions à l'intérieur desquelles la direction azimuthale des molécules est uniforme.

(a) pH 7 : 3, 4 ou 6 portions; on remarque que dans les domaines divisés en 6, le défaut est excentré.

(b) pH 8 : domaine qui semble divisé en 5 portions; les lignes de défaut ne se raccordent pas en un seul point.

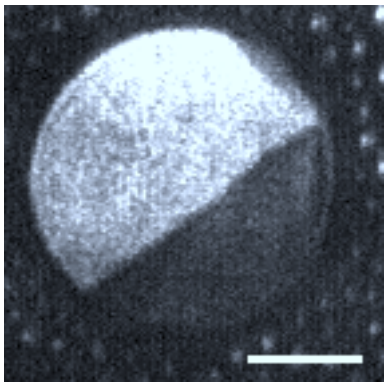


Figure V-16

Image en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 6.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. La barre représente 50 µm. Domaine de phase L_2 de diamètre supérieur à D_C, coexistant avec la phase gazeuse. Il est divisé en quatre portions par trois lignes de défaut. Au moins à l'intérieur des deux grandes régions, la direction azimuthale des molécules tourne continûment.

visible dans la partie centrale mais n'est visible dans les deux autres portions que lorsqu'elles sont suffisamment grandes.

On observe aussi des domaines de taille moyenne avec un trou de gaz; dans ce cas, une spirale comme celles décrites au paragraphe B-I s'organise autour du trou.

Les domaines de plus grande taille (de diamètre supérieur à 500 µm) sont plus rares et similaires à ceux observés à pH 5.5 : ils sont divisés en bandes parallèles à l'intérieur desquelles la direction azimuthale des molécules varie continûment; les bandes sont souvent désorganisées par de gros trous de phase gazeuse.

3- De pH 6 à pH 8

A mesure que le pH augmente, la taille critique D_c des domaines, en-dessous de laquelle la direction azimuthale des molécules est uniforme et au-dessus de laquelle elle varie continûment, augmente. Ainsi, le diamètre critique D_c vaut environ 105 µm à pH 6, 125 µm à pH 6.5, 195 µm à pH 7 et 200 µm à pH 8. Des films de Gibbs d'acide palmitique adsorbés à la surface de solutions de cet acide dans de l'eau à pH compris entre 6 et 8 ont été étudiés par Sylvie Hénon [32]; elle n'a observé que des domaines de diamètres inférieurs à D_c, de texture identique à celle décrite ci-dessous.

Les domaines de diamètre inférieur à D_c sont divisés en régions d'orientation azimuthale des molécules uniforme mais différente d'une région à l'autre (figure V-15). A pH 6, ces régions sont au nombre de 2, 3 ou 4 mais le plus souvent 3. L'intersection des lignes de défaut est au bord du domaine. Au-dessus de pH 6.5, les domaines sont le plus souvent divisés en 3, mais aussi en 4 et en 6. Lorsqu'il y a 3 ou 4 régions, les lignes de défaut se coupent au bord. Lorsqu'il y en a 6, le point de défaut est à l'intérieur du domaine, mais souvent excentré et les lignes de défaut ne se raccordent pas bien. Il est possible que la texture à six quartiers ne soit pas stable et qu'au cours du temps le défaut migre vers le bord, mais nous n'avons pas pu l'observer car la dissolution des molécules est rapide à ces pH (elle se traduit par l'apparition de trous de phase gazeuse dans les domaines). A pH 8, nous avons aussi observé des domaines qui semblaient divisés en 5, avec des lignes de défaut ne se raccordant pas en un seul point (figure V-15 b).

Puis pour les domaines de diamètre compris entre D_c et environ 500 µm, on observe deux types de textures en fonction du pH.

A pH inférieur à environ 6.5, la structure des domaines est celle décrite à pH 5.6 : deux petites lignes de défaut courbes, dont l'intersection est au bord ou légèrement à l'extérieur du domaine, séparent le domaine en trois parties; à l'intérieur de chaque partie, la direction azimuthale des molécules tourne continûment.

Au-dessus de pH 6.5, on observe l'apparition d'une troisième ligne de défaut qui est rectiligne. Cette ligne sépare la région centrale du domaine en deux (figure V-16). Lorsque les deux petites lignes de défaut courbes délimitent deux régions de même taille, la ligne de défaut rectiligne partage le domaine en deux parties égales. La variation continue de la direction azimuthale des molécules n'est bien visible que dans les plus grandes régions.

Quant aux domaines de plus grande taille, ils comportent de nombreux défauts : trous de phase gazeuse, lignes de défaut. Leur structure est similaire à celle décrite à pH 5.5 (cf §B-I).

III- Conclusion

Nous avons mis en évidence dans cette étude qu'à pH donné (supérieur à 5.6), la direction azimuthale φ des molécules est uniforme dans les domaines les plus petits et varie continûment à partir d'une certaine taille de domaines. Lorsque φ varie continûment, c'est-à-dire dans les grands domaines, les conditions de bord normales des molécules à l'interface gaz-L_2 sont mieux satisfaites que lorsque φ est uniforme. Cela correspond à ce que nous avons observé lors de l'étude du boojum : dans l'énergie libre, les termes de surface sont, pour des textures homothétiques, indépendants de la taille des domaines alors que les termes de bord varient linéairement avec la taille des domaines et par conséquent dominent dans les grands domaines.

D'autre part, nous avons constaté qu'au fur et à mesure que le pH augmente, le diamètre critique D_c augmente, ce qui veut dire que la force des conditions de bord diminue. On peut se demander quel est l'effet du pH sur les constantes élastiques ou la tension de ligne. On peut remarquer que l'augmentation du pH entraîne l'ionisation des têtes polaires des molécules. Les répulsions électrostatiques conduisent donc à une augmentation de l'aire occupée par les têtes polaires tandis que l'aire occupée par les chaînes aliphatiques ne varie pas (figure V-17). Le pH induit par conséquent une déformation en éventail de la direction moléculaire. On peut penser que dans l'énergie libre de volume, qui s'écrit de la façon la plus générale sous la forme $K_s(\ .\mathbf{c}-q)^2+K_b(\ \mathbf{c})^2$, le terme de déformation en éventail spontanée q est modifié par le pH. Or d'après l'équation (1), ce terme se met sous la forme d'un terme de bord et peut par conséquent être inclus dans la tension de ligne. Il en résulte que le pH a probablement pour principal effet de modifier la tension de ligne et donc les conditions de bord.

Figure V-17
Déformation en éventail des molécules lorsque le pH augmente.

CONCLUSION

L'observation de films monomoléculaires d'acides gras par microscopie à l'angle de Brewster a confirmé la grande diversité des phases existant dans ces systèmes, nous a permis d'étudier la texture des phases optiquement anisotropes et de déterminer plusieurs constantes élastiques les caractérisant.

Nous avons réalisé une étude des différentes phases denses et transitions entre ces phases dans les films de Langmuir d'acides carboxyliques à longues chaînes. Nous avons observé que la texture des mésophases constituées de molécules inclinées est réversible lors de cycles de compression-décompression entre deux mésophases où les molécules sont inclinées dans des directions différentes par rapport au réseau moléculaire (transitions L_2-L'_2, L'_2-L''_2). Cette réversibilité est tout à fait étonnante dans la mesure où malgré la modification radicale de la position des lignes de défaut d'orientation moléculaire, les molécules retombent toujours vers le même voisin. Des renseignements quantitatifs sur l'orientation azimuthale des molécules avant et après la transition pourraient permettre une meilleure compréhension du mécanisme de ces transitions. Ceux-ci pourront peut-être être apportés par la nouvelle version du microscope à l'angle de Brewster dont l'axe optique sera mobile autour de l'axe de la cuve.

Nous avons d'autre part mis en évidence une très faible anisotropie optique dans deux phases, S et CS, où les chaînes aliphatiques des molécules sont orientées verticalement. Cette anisotropie est due à la forme rectangulaire du réseau formé par les têtes polaires des molécules. Lors de cycles de compression-décompression entre une mésophase "inclinée" et une phase "redressée" optiquement anisotrope, les textures des phases sont aussi réversibles.

Le diagramme de phases tiré de nos observations est en assez bon accord avec celui établi par plusieurs chercheurs par tracés d'isothermes de compression et diffraction de rayons X. Cependant, la structure de certaines parties du diagramme (notamment basse température) n'est pas encore très claire. Il faudrait des informations plus précises sur la structure microscopique des phases dans cette région.

Nous avons aussi observé des transitions de phases dans un film monomoléculaire adsorbé à la surface d'une solution aqueuse d'acide myristique (films de Gibbs). Nous avons montré que dans des conditions expérimentales identiques (température, pH), on observe, avec cet acide, les mêmes transitions de phases, en film de Gibbs et en film de Langmuir. Le film présente notamment une transition de phases du premier ordre pendant laquelle des domaines de la phase L_2 coexistent avec la phase liquide expansé. Les domaines présentent une anisotropie optique provenant de l'inclinaison des molécules par rapport à la verticale. Des lignes et points de défauts d'orientation moléculaire ont été étudiés dans ces domaines.

Nous avons remarqué la présence de "trous" de phase liquide expansé sur les lignes de défaut, limitant la longueur de ces lignes. Leur tension de ligne a été déduite de la mesure de l'amplitude de leurs fluctuations thermiques. Cependant, lorsque l'on étudie ce même film d'acide myristique en film de Langmuir, les lignes fluctuent avec la même amplitude, bien qu'il n'y ait pas de trous de phase liquide expansé sur les lignes de défaut (le film est insoluble sur eau à pH 2). Nous en avons déduit que l'hypothèse des trous limitant la longueur des lignes n'est peut-être pas correcte. Ou bien ce sont d'autres défauts sur les lignes qui limitent leur longueur, ou bien il existe un couplage entre les lignes de défauts à l'intérieur d'un même domaine.

Nous avons d'autre part déterminé plusieurs constantes élastiques d'un modèle d'élasticité continue, déjà utilisé pour décrire des phases "inclinées" dans les films de Langmuir. Cependant, ce modèle ne semble pas parfait. En effet, nous avons mesuré l'angle dont tourne la direction moléculaire entre deux lignes de défaut, dans un domaine de phase L_2 possédant une texture en spirale, et constaté un grand désaccord entre les prédictions de ce modèle et nos résultats expérimentaux. Il faudrait peut-être que le modèle tienne compte de l'anisotropie de la maille du réseau dans ces phases (maille rectangulaire).

Nous nous sommes aussi intéressés à la forme et la texture de domaines en équilibre obtenus lors de transitions de phases du premier ordre. Grâce à des mesures de potentiel de surface, nous avons calculé l'intensité des forces dipolaires répulsives à longue portée entre les dipoles verticaux d'une monocouche d'acide myristique, et montré que l'on peut obtenir certains résultats quantitatifs sans qu'il soit nécessaire de connaître la constante diélectrique dans le film. Ainsi, connaissant ces forces dipolaires, nous avons pu mesurer la tension de ligne de l'interface entre la phase liquide expansé et une mésophase constituée de molécules inclinées (la phase L_2), dont la valeur était jusqu'à présent inconnue. Nous nous sommes ensuite intéressés à la forme et la texture de domaines d'une mésophase "inclinée" observés dans une monocouche d'acide palmitique, dans le but d'évaluer certaines constantes élastiques caractérisant ces phases. En adaptant un modèle utilisé pour décrire des textures similaires observées dans des phases smectiques de cristaux liquides, nous avons évalué le rapport entre la partie anisotrope de la tension de ligne de l'interface entre les domaines et la phase environnante et la constante élastique de courbure de la direction moléculaire à l'intérieur des domaines. Une étude plus approfondie de ces domaines est en cours. Nous essayons de déterminer la forme des domaines en fonction des valeurs des différentes constantes élastiques qui régissent leur forme et leur texture. Une comparaison des formes expérimentales et théoriques pourrait ainsi permettre d'évaluer ces constantes. C'est un problème complexe car l'orientation moléculaire n'est pas uniforme dans ces domaines. Leur forme résulte de l'équilibre entre l'énergie élastique de courbure de la direction moléculaire dans la surface du domaine et de l'énergie de bord qui dépend elle aussi de la direction moléculaire. Les lois de Young-Laplace et de Gibbs-Thomson qui permettent de tracer la

forme des domaines respectivement liquides isotropes et solides, deviennent une équation compliquée, la loi de Gibbs-Thomson généralisée, qui fait intervenir l'énergie élastique et les dérivées premières et seconde de la tension de ligne par rapport à la direction moléculaire. Nous avons déterminé, en utilisant nos observations expérimentales, l'orientation moléculaire en chaque point du domaine. Nous avons alors écrit la loi de Gibbs-Thomson généralisée pour cette texture puis tracé la forme des domaines. Cependant, les formes théoriques obtenues ne permettent pas de reproduire les formes expérimentales. Notre hypothèse est que les domaines ne possèdent pas exactement la texture simple déduite des observations de microscopie à l'angle de Brewster et qu'une petite déviation de la texture conduit à un effet marqué sur la forme.

Nous avons aussi observé l'évolution de la texture des domaines de la mésophase "inclinée" L_2 de la monocouche d'acide palmitique lorsqu'on fait varier le pH de l'eau. Le changement de texture mis en évidence montre que les valeurs des constantes élastiques varient avec le pH, probablement et essentiellement la tension de ligne. Une étude plus approfondie de ces textures est prévue.

ANNEXES

ANNEXE A

Calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$

La tension de ligne λ_b s'obtient à partir de l'équation :

$$\lambda_b\left(\frac{1}{R_A}-\frac{1}{R_B}\right)=\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\left[w_b(A)-w_b(B)\right]$$

Nous expliquons dans cette annexe le calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$. Les positions des points A et B sont représentées sur la figure A-1. L'expression de $w_b(x, y)$ au point de coordonnées (x, y) est :

$$w_b(x,y)=\frac{\varepsilon_0}{4\pi}\frac{2\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\iint_{S_{LE}-(C)} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[(x-x')^2+(y-y')^2\right]^{3/2}}$$

où (C) est le cercle de rayon b centré en (x, y).

Les intégrales qui interviennent dans $w_b(A)$ et $w_b(B)$ doivent être calculées sur l'ensemble de la phase LE. On peut supposer qu'à une distance R_0 de A ou de B grande devant la distance AB, l'arrangement des domaines est isotrope autour de A et autour de B; dans la mesure où AB«R_0, les régions de phase LE plus éloignées que R_0 de A ou de B ont quasiment la même contribution en A et en B et donc une contribution négligeable à la différence ($w_b(A)$-$w_b(B)$). En fait, nous verrons que la contribution des parties de phase LE à la différence ($w_b(A)$-$w_b(B)$) décroît rapidement avec leur distance au point A (ou B). Pratiquement, nous avons réalisé le calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$ en divisant la phase LE en plusieurs régions. Nous avons d'abord calculé la contribution des régions très proches de A et B, c'est-à-dire dans un cercle (C_1) pour le calcul de $w_b(A)$ et dans un cercle (C_2) pour le calcul de $w_b(B)$. Nous avons ensuite évalué la contribution des régions extérieures à (C_1) et (C_2).

On numérote 1, 2 et 3 les domaines de LC voisins des points A et B (figure A-1). On appelle D_{12} (respectivement D_{23}) la distance minimale entre les domaines 1 et 2 (respectivement 2 et 3).

1- Calcul de $w_b(A)$

On appelle I_A l'intégrale qui intervient dans l'expression de $w_b(A)$. Soit le cercle (C_1) représenté sur la figure A-2. Nous allons d'abord évaluer la contribution de la partie de phase LE incluse dans le cercle (C_1) puis nous considérerons les parties extérieures à (C_1).

Deux axes x et y, ayant pour origine A, sont définis sur la figure A-2 b. L'expression de I_A est donc :

$$I_A = \iint_{S_{LE}-(C_A)} dxdy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}}$$

Pour simplifier les calculs, les images choisies sont telles qu'à l'intérieur du cercle (C_1), l'arrangement des domaines est symétrique par rapport à l'axe y. On adopte les notations suivantes :

-x_0 est l'abscisse à laquelle la distance entre les domaines 2 et 3 est D_{23}.

-y_0 est l'ordonnée à laquelle la distance entre les domaines 1 et 2 est D_{12}. y_0 correspond aussi à l'intersection de l'axe y avec le cercle (C_1).

-$y_2(x)$ est l'équation du bord du domaine 2 pour $D_{12}/2 \leq x \leq x_0$ et $y_3(x)$ celle du bord du domaine 3 pour $-x_0 \leq x \leq x_0$. Nous avons pu approximer les équations de ces lignes avec des polynômes (de degré 3 ou 4).

a) Contribution des régions de phase LE incluses dans (C_1)

D'un point de vue pratique, l'intégration a été réalisée en divisant la partie de la phase LE incluse dans le cercle (C_1) en deux régions :

• la région Σ_1 dont les limites sont les droites $x=-D_{12}/2$ et $x=D_{12}/2$, la courbe $y_3(x)$ et la droite $y=y_0$ (figure A-2 b). A cette région Σ_1, on associe l'intégrale I_1 :

$$I_1 = \int_{-b}^{b} dx \int_{\sqrt{b^2-x^2}}^{y_0} dy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}} + 2\int_{b}^{D_{12}/2} dx \int_{y_3(x)}^{y_0} dy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}}$$

La première intégrale correspond à $-b \leq x \leq b$. Il faut exclure de cette partie le cercle (C_A) de rayon b centré en A. Comme le rayon de courbure R_A au point A est très grand devant b, nous avons supposé que le bord du domaine 3 est plat sur cet intervalle. La deuxième intégrale correspond aux intervalles $b \leq x \leq D_{12}/2$ et $-D_{12}/2 \leq x \leq -b$.

Lors du calcul de I_1, on constate que la valeur de la borne y_0 n'intervient pas si elle est nettement supérieure à b, ce qui est le cas. La taille du cercle (C_1) auquel on a limité l'intégration sur la phase LE n'est donc pas importante dans l'intervalle $-D_{12}/2 \leq x \leq D_{12}/2$. Pour simplifier le calcul de I_1, l'intégration dans la direction y peut donc être effectuée jusqu'à l'infini. On obtient :

$$I_1 = \frac{\pi}{b} - \frac{4}{D_{12}} - 2\int_{b}^{D_{12}/2} dx \frac{1}{x^2} \frac{y_3(x)}{\left[x^2+\left(y_3(x)\right)^2\right]^{1/2}}$$

• la région Σ_2, qui comprend la surface délimitée par les droites $x=D_{12}/2$ et $x=x_0$, et les courbes $y_2(x)$ et $y_3(x)$, et la surface symétrique de celle-ci par rapport à l'axe y (figure A-2 b). On associe à cette région l'intégrale I_2 :

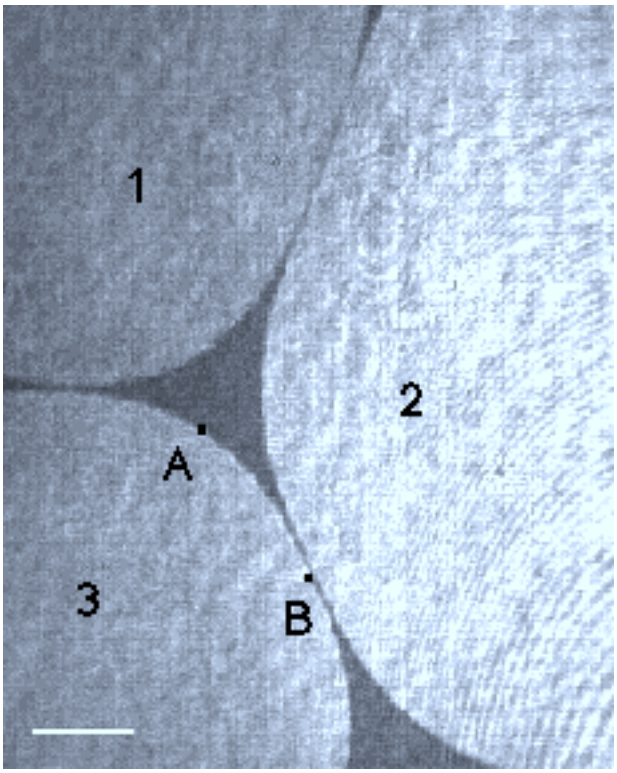
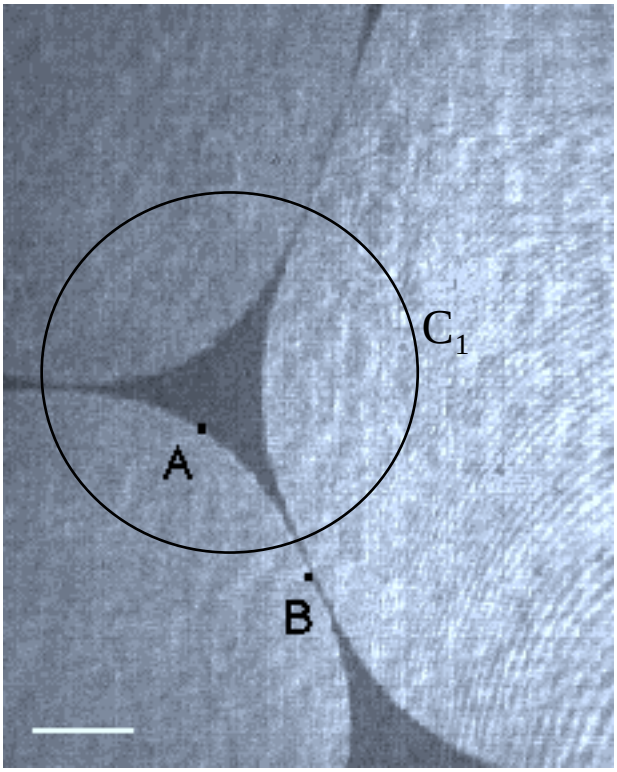
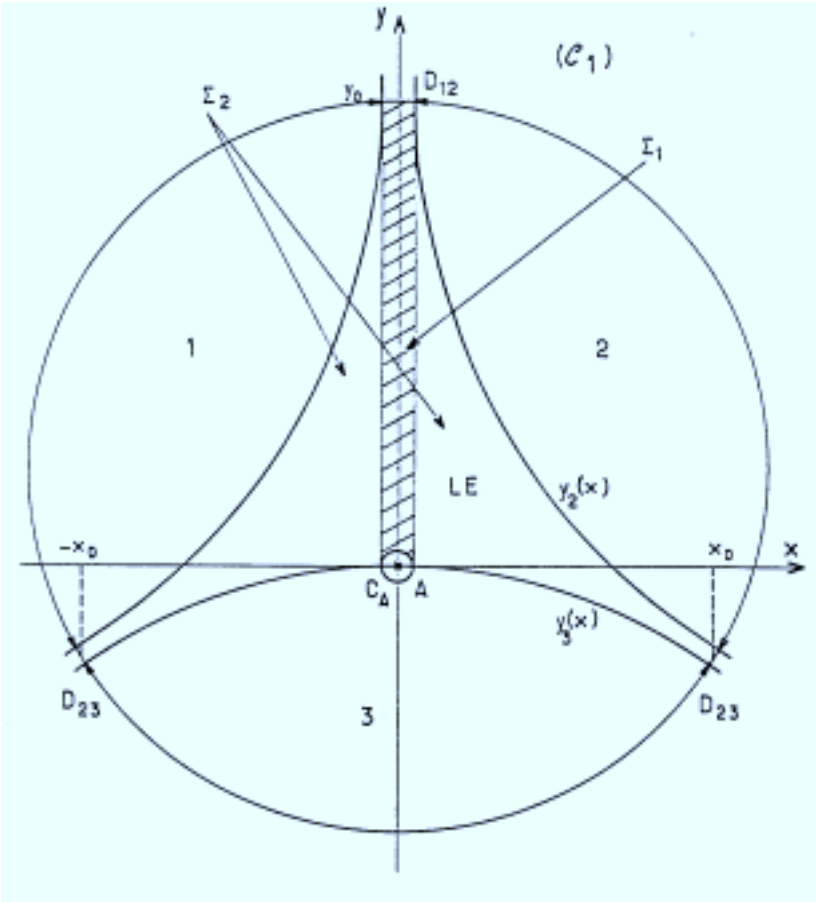


Figure A-1
Image en microscopie à l'angle de Brewster de la transition LE-LC dans un film de Langmuir d'acide myristique déposé sur eau à pH 2, et à température ambiante. Notations pour le calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$.



(a)



(b)

Figure A-2

$$I_2 = 2\int_{D_{12}/2}^{x_0} dx \int_{y_3(x)}^{y_2(x)} dy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}}$$

L'intégration sur y donne :

$$I_2 = 2\int_{D_{12}/2}^{x_0} dx \left\{ \frac{1}{x^2}\frac{y_2(x)}{\left[x^2+\left[y_2(x)\right]^2\right]^{1/2}} - \frac{1}{x^2}\frac{y_3(x)}{\left[x^2+\left[y_3(x)\right]^2\right]^{1/2}} \right\}$$

Ces intégrales ne peuvent être résolues que numériquement car les courbes $y_2(x)$ et $y_3(x)$ sont des polynômes de x. Elles dépendent peu des équations $y_2(x)$ et $y_3(x)$, c'est-à-dire de la forme des bords des domaines 2 et 3. On trouve que la contribution de cette région Σ_2 est du même ordre de grandeur que celle apportée par la région Σ_1.

b) Contribution des régions de phase LE extérieures au cercle (C_1)

Il faut maintenant évaluer la contribution des parties de phase LE extérieures à (C_1). Précisons que pour que la contribution d'une région soit négligeable, elle doit être petite devant la différence $w_b(A)$-$w_b(B)$. Considérons séparément les régions suivantes :

• la région Σ_3 représentée sur la figure A-3 : c'est la région extérieure à (C_1) délimitée par les droites $x=-D_{12}/2$ et $x=D_{12}/2$. Lors du calcul de I_1, nous avons déjà observé que cette partie a une contribution négligeable devant la différence $w_b(A)$-$w_b(B)$ puisque l'intégration de I_1 dans la direction y peut être effectuée indifféremment jusqu'au cercle (C_1) ou jusqu'à l'infini.

• les régions Σ_4 et Σ'_4 représentées sur la figure A-3: Σ_4 est le rectangle de largeur D_{23} dont la longueur est délimitée par les positions des points B et E, et Σ'_4 est la région symétrique de Σ_4 par rapport à l'axe y. Ces deux régions apportent la même contribution à $w_b(A)$. Associons leur l'intégrale I_4. Une estimation de I_4 peut être obtenue en calculant la contribution apportée par le rectangle Σ_4 au centre du cercle (C_1). Pour cela, on définit deux axes u et v dont l'origine est le centre O du cercle (C_1) (figure A-3). On appelle u_E l'abscisse du point E dans ce système d'axes. La distance entre O et le point B est de l'ordre de x_0. Par conséquent, une expression approchée de I_4 est :

$$I_4 \approx 2\int_{x_0}^{u_E} du \int_{-D_{23}/2}^{D_{23}/2} dv \frac{1}{\left[u^2+v^2\right]^{3/2}}$$

$$I_4 \approx -\frac{8}{D_{23}}\frac{\left(u_E^2+D_{23}^2/4\right)^{1/2}}{u_E} + \frac{8}{D_{23}}\frac{\left(x_0^2+D_{23}^2/4\right)^{1/2}}{x_0}$$

Sur les images que nous avons exploitées, D_{23} est de l'ordre de 2 à 4 µm, x_0 de l'ordre de 75 µm et u_E supérieur à x_0. Par conséquent, l'intégrale I_4 est négligeable devant I_1+I_2. Les régions Σ_4 et Σ'_4 ont aussi une contribution négligeable à la différence $w_b(A)$-$w_b(B)$.

• En ce qui concerne les parties de phase LE très éloignées de A et B, leur contribution à $w_b(A)$ et $w_b(B)$ est pratiquement identique dans la mesure où leur distance à A ou B est grande devant la distance AB; elles ont par conséquent une contribution quasiment nulle à la différence $(w_b(A)-w_b(B))$. Quant aux parties de phase LE plus proches, telles que les régions Σ_5, Σ'_5, Σ''_5, Σ'''_5, Σ_6 et Σ'_6 représentées sur la figure A-3, elles ont, comme les régions Σ_3, Σ_4 et Σ'_4, une contribution négligeable à la différence $(w_b(A)-w_b(B))$. En effet, bien que d'aires supérieures aux rectangles Σ_4 et Σ'_4 considérés précédemment, leur contribution à $(w_b(A)-w_b(B))$ est négligeable car $w_b(A)$ et $w_b(B)$ croissent logarithmiquement avec la taille de l'échantillon. Si leur croissance n'est pas tout à fait la même, leur différence de croissance est très faible.

c) Expression de $w_b(A)$

L'intégrale I_A est finalement simplement la somme des intégrales I_1 et I_2, et $w_b(A)$ s'écrit :

$$w_b(A) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\left(\Delta V_{LE} - \Delta V_{LC}\right)\left\{\frac{\pi}{b} - \frac{4}{D_{12}} - 2\int_b^{x_0} dx\,\frac{1}{x^2}\frac{y_3(x)}{\left[x^2+\left(y_3(x)\right)^2\right]^{1/2}}\right.$$

$$\left. + 2\int_{D_{12}/2}^{x_0} dx\,\frac{1}{x^2}\frac{y_2(x)}{\left[x^2+\left[y_2(x)\right]^2\right]^{1/2}}\right\}$$

Par intégration numérique, on constate que la valeur de $w_b(A)$ dépend très peu de la distance minimale D_{12} entre les domaines 1 et 2.

2- <u>Calcul de $w_b(B)$</u>

On appelle I_B l'intégrale qui intervient dans $w_b(B)$. Soit le cercle (C_2) représenté sur la figure A-4. Nous allons d'abord évaluer la contribution de la partie de la phase LE incluse dans le cercle (C_2) centré en B et de rayon x_1 puis nous considérerons les parties extérieures à (C_2). On choisit des axes x et y dont l'origine est au point B (figure A-4 b). L'intégrale I_B s'écrit donc :

$$I_B = \iint_{S_{LE}-(C_B)} dx'\,dy'\,\frac{1}{\left[x'^2+y'^2\right]^{3/2}}$$

Les images de domaines choisies sont telles qu'à l'intérieur du cercle (C_2), l'arrangement des domaines est symétrique par rapport à l'axe y. On appelle :

- x_1 le point d'intersection de l'axe x avec le cercle (C_2).

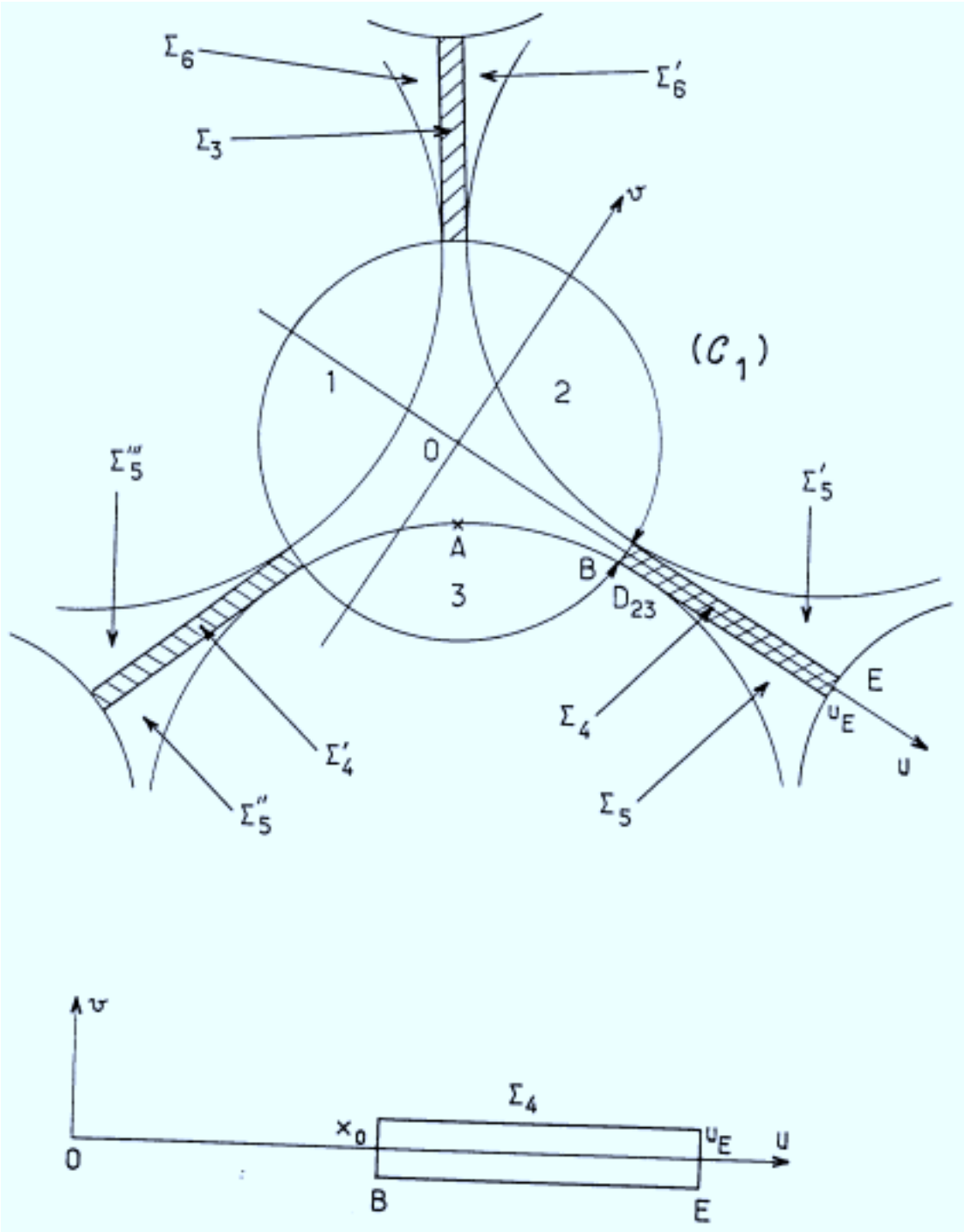
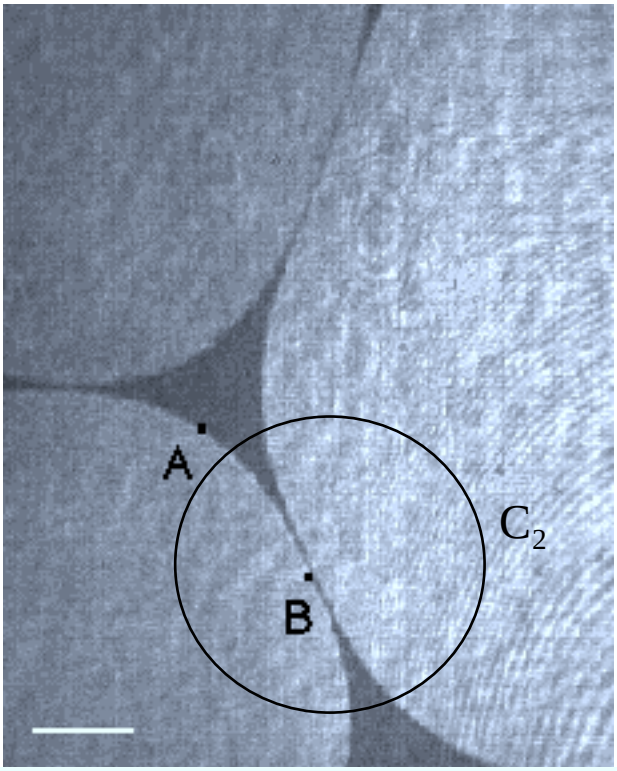

Σ_6
Σ_6'
Σ_3
v
(C_1)
1
2
0
Σ_5'''
Σ_5'
A
B
3
D_{23}
E
Σ_4
u_E
Σ_4'
u
Σ_5''
Σ_5
v
Σ_4
x_0
u_E
u
0
B
E

Figure A-3



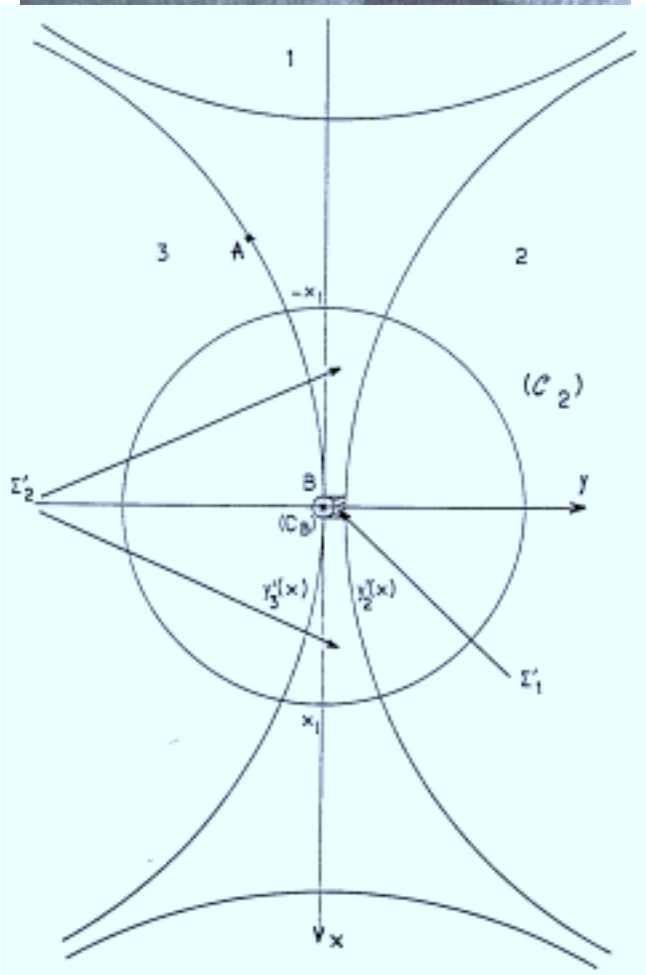


Figure A-4

- $y'_2(x)$ et $y'_3(x)$ les équations des bords des domaines 2 et 3 pour $-x_1 \leq x \leq x_1$. Ces équations peuvent être approximées par des polynômes (de degré 4).

a) Contribution des régions de phase LE incluses dans (C_2)

Pour ce calcul, nous divisons la partie de la surface S_{LE} incluse dans le cercle (C_2) en deux régions :

• la région Σ'_1 délimitée par les droites x=-b et x=b, et les courbes $y'_2(x)$ et $y'_3(x)$ (figure A-4 b). Il faut exclure de Σ'_1 le cercle (C_B) de rayon b centré en B. A cette région Σ'_1, on associe l'intégrale I'_1 :

$$I'_1 = \int_{-b}^{b} dx \int_{\sqrt{b^2-x^2}}^{D_{23}} dy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}}$$

Nous avons négligé la courbure des bords des domaines 2 et 3 car dans l'intervalle $-b \leq x \leq b$ considéré, leurs rayons de courbure sont très grands et donc nettement supérieurs à b. On obtient :

$$I'_1 = -2\frac{\left(b^2+D_{23}^2\right)^{1/2}}{bD_{23}} + \frac{\pi}{b}$$

• la région Σ'_2 qui comprend la surface de phase LE délimitée par les courbes $y'_2(x)$ et $y'_3(x)$, et les droites x=b et $x=x_1$, et la surface symétrique de celle-ci par rapport à l'axe y (figure A-4 b). A cette région Σ'_2, on associe l'intégrale I'_2:

$$I'_2 = 2\int_{b}^{x_1} dx \int_{y'_3(x)}^{y'_2(x)} dy \frac{1}{\left[x^2+y^2\right]^{3/2}}$$

L'intégration sur x donne :

$$I'_2 = 2\int_{b}^{x_1} dx \left\{ \frac{1}{x^2}\frac{y'_2(x)}{\left[x^2+\left[y'_2(x)\right]^2\right]^{1/2}} - \frac{1}{x^2}\frac{y'_3(x)}{\left[x^2+\left[y'_3(x)\right]^2\right]^{1/2}} \right\}$$

Ces intégrales doivent être résolues numériquement. On trouve que la contribution de l'intégrale I'_2 est du même ordre que celle de I'_1.

b) Contribution des régions de phase LE extérieures au cercle (C_2)

Examinons les parties de la phase LE extérieures au cercle (C_2). En fait, on s'aperçoit que la valeur de l'intégrale I'_2 est pratiquement indépendante de la borne x_1 tant que celle-ci est nettement plus grande que la distance minimale D_{23} entre les domaines 2 et 3, ce qui est bien le cas. Ainsi, si l'on intègre dans la direction x jusqu'à l'infini, on obtient le même résultat. Cela signifie que les parties extérieures au cercle (C_2) ne contribuent pas à $w_b(B)$.

c) Expression de $w_b(B)$

L'intégrale I_B est simplement la somme des intégrales I'_1 et I'_2. L'expression de $w_b(B)$ est donc :

$$w_b(B) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\left(\Delta V_{LE} - \Delta V_{LC}\right)\left[-2\frac{\left(b^2+D_{23}^2\right)^{1/2}}{bD_{23}} + \frac{\pi}{b} + 2\int_b^{x_1} dx\left\{\frac{1}{x^2}\frac{y_2'(x)}{\left[x^2+\left[y_2'(x)\right]^2\right]^{1/2}} - \frac{1}{x^2}\frac{y_3'(x)}{\left[x^2+\left[y_3'(x)\right]^2\right]^{1/2}}\right\}\right]$$

La valeur de $w_b(B)$ dépend essentiellement de la distance minimale D_{23} entre les domaines 2 et 3 : quand D_{23} diminue de 30%, I_B augmente de 10%. Comme I_A ne dépend pas de cette distance, I_A-I_B, et donc λ_b déduit, augmentent de 30%.

En résumé, il ressort de ce calcul que la différence ($w_b(A)$-$w_b(B)$) dépend essentiellement des configurations locales des domaines autour des points A et B, qu'il faudra donc choisir aussi différentes que possible.

ANNEXE B

Calcul de la tension de ligne λ_e

Dans cette annexe, nous montrons que dans le cas où la distance b limite entre les forces à courte portée et les forces à longue portée est petite devant le rayon de courbure R de la ligne, la contribution des dipôles situés à une distance inférieure à b peut être introduite dans la tension de ligne. Pour cela, on considère deux points A et B de l'interface LE-LC tels qu'en A, l'interface ait un rayon de courbure R et en B, l'interface soit linéaire (rayon de courbure infini). On calcule la différence de pression dipolaire entre A et B : $\left[(\Pi_e)_{A_1} - (\Pi_e)_{B_1}\right] - \left[(\Pi_e)_{A_2} - (\Pi_e)_{B_2}\right]$, due aux forces dipolaires agissant sur une distance inférieure à b (forces "courtes portées"). A_1 et A_2 sont situés de part et d'autre de A, respectivement dans la phase LC et dans la phase LE, à une distance a de A de l'ordre d'une distance intermoléculaire; de même, B_1 et B_2 sont situés de part et d'autre de B (figure B-a, b).

Dans la limite où b<<R, nous allons montrer que cette différence de pression entre A et B peut s'écrire sous la forme d'une constante divisée par le rayon de courbure R. D'après l'équation d'équilibre de la pression :

$$\left[(\Pi_e)_{A_1} - (\Pi_e)_{B_1}\right] - \left[(\Pi_e)_{A_2} - (\Pi_e)_{B_2}\right] = \lambda_b\left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B}\right)$$

cette constante pourra être définie comme une tension de ligne ayant pour origine la part des interactions dipolaires de portée inférieure à b.

Le calcul de cette différence de pression entre A et B se ramène à considérer le domaine de phase LE délimité par l'interface plane et l'interface de rayon de courbure R (figure B-c) et à calculer la variation de pression le long de l'axe y normal à ces interfaces, lorsqu'on les traverse (de part et d'autre de l'origine O). Cette variation de pression s'obtient en intégrant l'équation $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$ de chaque côté, d'une distance a à une distance b de O (a est de l'ordre d'une distance intermoléculaire). Dans une région située à une distance supérieure à b des interfaces, le cercle (C) ne les coupe pas; par conséquent la pression due à la partie "courte portée" des forces dipolaires est constante. Cette constante, qui dépend uniquement du domaine de phase (LE ou LC) où la pression est calculée, représente la pression de cohésion de la phase LE ou LC. Elle s'élimine lorsqu'on calcule la variation de pression de part et d'autre de O et l'on obtient donc la différence de pression cherchée.

L'expression de la force **f** exercée par les dipôles agissant sur une distance inférieure à b s'obtient en prenant l'opposé du gradient de l'énergie potentielle $W_b(\mathbf{r})$. La composante

suivant y de cette force exercée en un point y de la phase j (j=LE ou LC) par les dipôles du cercle (C_y) de rayon b centré en y s'écrit donc :

$$f_y(\mathbf{r}) = \frac{\varepsilon_0}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\Delta V_j\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\iint_{(C_y)_{LE}} dx'\,dy'\,\frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

où $(C_y)_{LE}$ est la partie du disque de rayon b centré en y, comprise entre l'interface linéaire et l'interface courbe de rayon de courbure R (figure B-c).

Il n'est pas nécessaire d'intégrer l'équation $\Pi_e=\mathbf{f}$ des deux côtés de O car l'intégrale est la même. Seul le préfacteur devant l'intégrale diffère. En tenant compte de ce préfacteur, on obtient :

$$\left[(\Pi_e)_{A_1}-(\Pi_e)_{B_1}\right]-\left[(\Pi_e)_{A_2}-(\Pi_e)_{B_2}\right] = -\frac{\varepsilon_0\left(\Delta V_{LC}-\Delta V_{LE}\right)^2}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$$
$$*\int_a^b dy\iint_{(C_y)_{LE}} dx'\,dy'\,\frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

Appelons I l'intégrale triple. Il faut la calculer dans la limite où b<<R et avec aussi a<<b. L'interface de rayon de courbure R est choisie parabolique : $y=x^2/(2R)$. I s'écrit :

$$I = \int_a^b dy\int_0^{\sqrt{b^2-y^2}} dx'\int_0^{x^2/(2R)} dy'\,\frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

$$I = \int_a^b dy\int_0^{\sqrt{b^2-y^2}} dx'\left\{\left[x'^2+\left(y-\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{-3/2}-\left[x'^2+y^2\right]^{-3/2}\right\}$$

Dans la limite b<<R, l'intégrant se simplifie :

$$\left[x'^2+\left(y-\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{-3/2}-\left[x'^2+y^2\right]^{-3/2} = \left[x'^2+y^2\right]^{-3/2}\left[\left(1-\frac{yx'^2}{R\left(x'^2+y^2\right)}\right)^{-3/2}-1\right] = \frac{3}{2R}\frac{yx'^2}{\left(x'^2+y^2\right)^{5/2}}$$

En intégrant cette expression sur x' et y, on obtient :

$$\left[(\Pi_e)_{A_1}-(\Pi_e)_{B_1}\right]-\left[(\Pi_e)_{A_2}-(\Pi_e)_{B_2}\right] = -\frac{\varepsilon_0\left(\Delta V_{LC}-\Delta V_{LE}\right)^2}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\frac{1}{R}\left[-\frac{4}{3}+\ln(2)+\ln\left(\frac{b}{a}\right)\right]$$

Cette différence de pression étant proportionnelle à 1/R, on peut définir une tension de ligne λ_e pour les forces dipolaires de portée inférieure à b :

$$\lambda_e = \frac{\varepsilon_0\left(\Delta V_{LC}-\Delta V_{LE}\right)^2}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\ln\left(\frac{b}{a}\right)$$

où l'on a légèrement changé la définition de la constante a pour inclure les termes -4/3 et ln(2) dans ln(b/a).

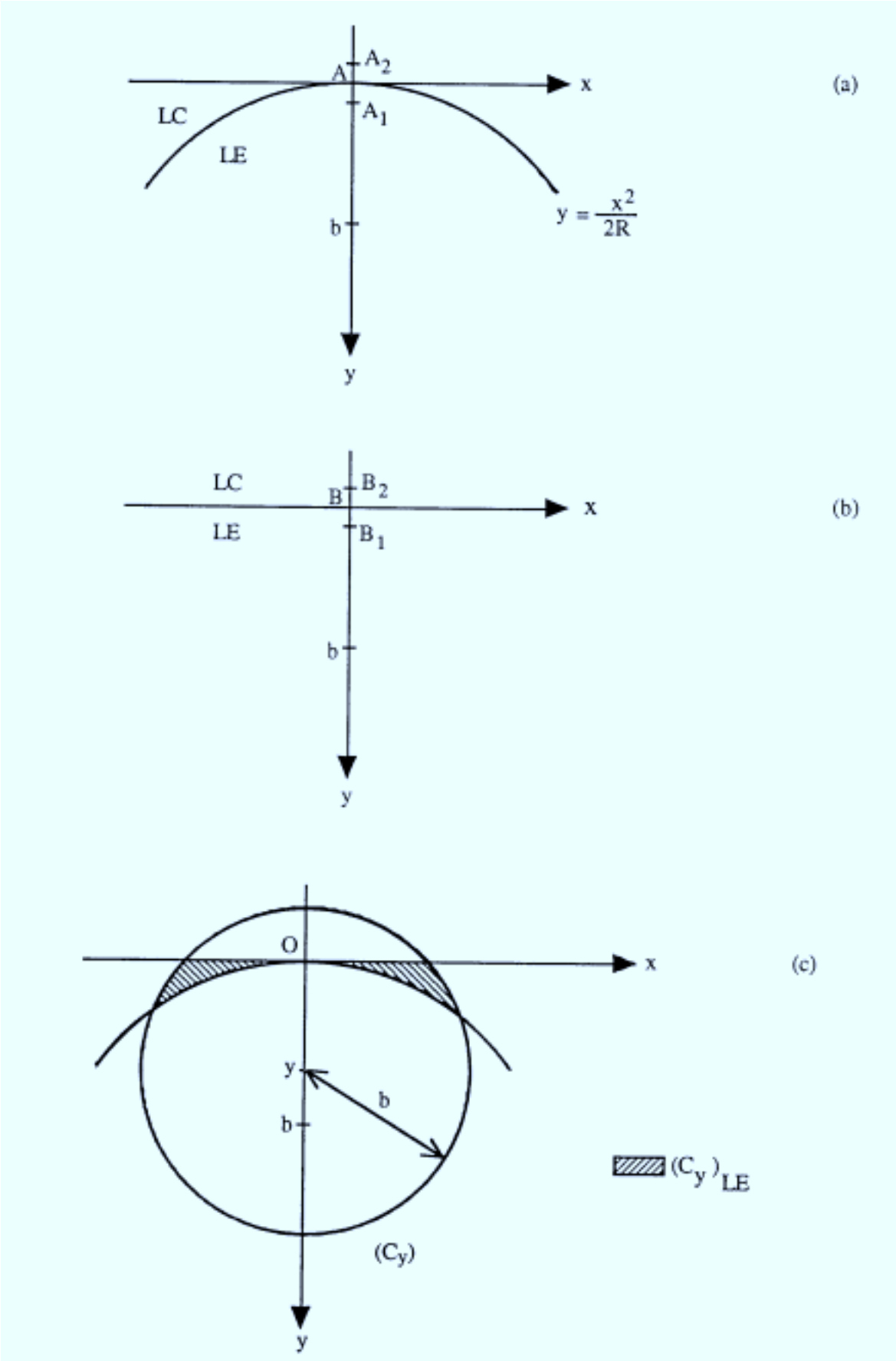


Figure B

ANNEXE C

Evaluation de l'erreur due à l'application de l'équation $\Pi_e(\mathbf{r})=-W_b(\mathbf{r})$ à une distance inférieure à b de l'interface LE-LC.

Lorsqu'on calcule la pression due à la partie "longue portée" des forces dipolaires à une distance inférieure à b du bord d'un domaine, le cercle (C) de rayon b centré en **r** coupe le bord. La variation de pression sur des distances inférieures à b du bord doit nécessairement être calculée en intégrant la force entre b et le bord, c'est-à-dire en appliquant l'équation $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$. Or même à une distance inférieure à b du bord, nous avons utilisé l'équation (9) :

$$\lambda_b\left(\frac{1}{R_A}-\frac{1}{R_B}\right)=\left(\Delta V_{LE}-\Delta V_{LC}\right)\left[w_b(A)-w_b(B)\right]$$

où la pression dipolaire a été déduite de la relation $\Pi_e(r)=-W_b(r)$, qui n'est plus vraie au voisinage du bord.

Pour illustrer cela, considérons les deux interfaces LE-LC représentées sur les figures C-a et b : ce sont d'une part une interface linéaire (L) et d'autre part une interface courbe (E). Soit A et B deux points situés respectivement sur (E) et (L). Si on calcule pour chacune de ces interfaces, la variation de pression le long des axes normaux à ces interfaces (Ay et By) au voisinage de A ou de B, il y a deux contributions. La première provient des molécules situées à l'extérieur de la bande de largeur 2b centrée sur l'axe Ay (respectivement By), et peut être calculée à partir de l'expression de $w_b(A)$ et $w_b(B)$. Par contre, la seconde contribution, provenant de la matière située dans la bande de largeur 2b, doit être calculée à partir de l'équation : $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$, car le cercle (C) coupe l'interface. Ainsi, si l'on considère uniquement les dipôles inclus dans les deux bandes de largeur 2b, le calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$ donne $w_b(A)=w_b(B)$, alors qu'il existe une différence de pression entre A et B puisque la courbure de l'interface n'est pas la même en A et en B. A une distance inférieure à b du bord, il faut donc calculer la pression à partir de l'équation : $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$.

Pour évaluer l'erreur que nous avons faite, nous allons considérer les dipôles inclus dans les deux bandes de largeur 2b centrées sur les axes Ay et By et calculer, à partir de l'équation $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$, la différence de pression entre A et B due à la partie "longue portée" des forces : $\left[\left(\Pi_e\right)_{A_{LC}}-\left(\Pi_e\right)_{B_{LC}}\right]-\left[\left(\Pi_e\right)_{A_{LE}}-\left(\Pi_e\right)_{B_{LE}}\right]$, où $\left(\Pi_e\right)_{A_{LC}}$ et $\left(\Pi_e\right)_{B_{LC}}$ sont les pressions dipolaires en A et en B, du côté LC, et $\left(\Pi_e\right)_{A_{LE}}$ et $\left(\Pi_e\right)_{B_{LE}}$ les pressions dipolaires en A et B, du côté LE. Le calcul de cette différence de pression revient simplement à considérer le

domaine de phase LE, noté S_{LE}, délimité d'une part par l'interface courbe (que l'on suppose par exemple parabolique : $y=-x^2/(2R)$), et l'interface linéaire, et d'autre part par les droites x=b et x=-b (figure C-c). A une distance infinie des interfaces, la pression est une constante qui dépend uniquement du domaine de phase où la pression est calculée. C'est la pression de cohésion M_j de la phase j. Ainsi, en intégrant de chaque côté du domaine S_{LE} l'équation $\nabla\Pi_e=\mathbf{f}$ de y=0 à l'infini, on obtient la différence de pression dipolaire cherchée car la constante s'élimine lors de la différence.

L'expression de la force est donnée en annexe B. Il n'est pas nécessaire d'intégrer des deux côtés de l'interface car l'intégrale est identique. Il suffit de tenir compte des préfacteurs qui diffèrent devant les intégrales. Finalement :

$$\left[(\Pi_e)_{A_{LC}}-(\Pi_e)_{B_{LC}}\right]-\left[(\Pi_e)_{A_{LE}}-(\Pi_e)_{B_{LE}}\right]=-\frac{\varepsilon_0\left(\Delta V_{LC}-\Delta V_{LE}\right)^2}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}$$
$$*\int_0^\infty dy \iint_{(S_{LE})-(C_y)} dx'\,dy'\,\frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

où (C_y) est le cercle de rayon b centré en y.

Appelons I l'intégrale triple qui intervient dans cette expression. I peut être décomposée en deux intégrales I_1 et I_2.

• I_1 correspond à $b\le y\le\infty$, région dans laquelle le cercle (C_y) ne coupe pas la surface S_{LE} de phase LE :

$$I_1=\int_b^\infty dy\int_{-b}^{b}dx'\int_0^{-x^2/(2R)}dy'\,\frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

$$I_1=-\frac{2\sqrt{2}}{b}-\int_{-b}^{b}dx'\,\frac{1}{x'^2}\frac{b+\frac{x'^2}{2R}}{\left[x'^2+\left(b+\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{1/2}}$$

Dans la limite où b<<R :

$$\frac{1}{x'^2}\frac{b+\frac{x'^2}{2R}}{\left[x'^2+\left(b+\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{1/2}}\approx\frac{b}{x'^2}\left[x'^2+b^2+b\frac{x'^2}{R}\right]^{-1/2}\approx\frac{b}{x'^2}\left(x'^2+b^2\right)^{-1/2}\left[1-\frac{b\frac{x'^2}{R}}{2\left(x'^2+b^2\right)}\right]$$

$$\approx\frac{b}{x'^2\left(x'^2+b^2\right)^{1/2}}-\frac{1}{2R}\frac{b^2}{\left(x'^2+b^2\right)^{3/2}}$$

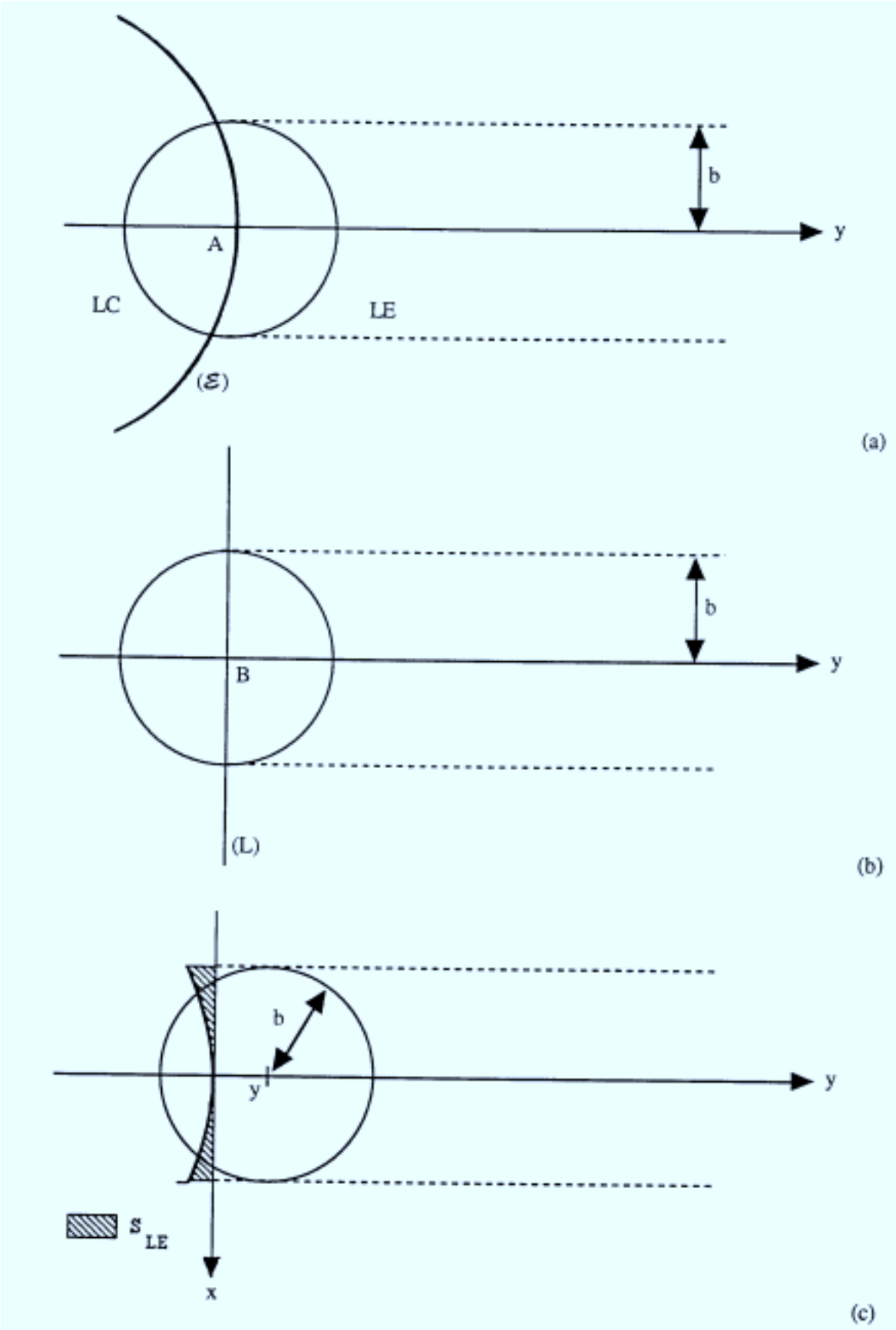


Figure C

On obtient :

$$I_1 = \frac{1}{\sqrt{2}R}$$

• I_2 correspond à $0 \leq y \leq b$; le cercle (C_y) coupe alors la surface S_{LE} :

$$I_2 = 2\int_0^b dy \int_{\sqrt{b^2-y^2}}^{b} dx' \int_0^{-x^2/(2R)} dy' \frac{3(y-y')}{\left[x'^2+(y-y')^2\right]^{5/2}}$$

$$I_2 = 2\int_0^b dy \int_{\sqrt{b^2-y^2}}^{b} dx' \left\{\left[x'^2+\left(y+\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{-3/2} - \left[x'^2+y^2\right]^{-3/2}\right\}$$

Dans la limite où b<<R (cf annexe B) :

$$\left[x'^2+\left(y+\frac{x'^2}{2R}\right)^2\right]^{-3/2} - \left[x'^2+y^2\right]^{-3/2} = -\frac{3}{2R}\frac{yx'^2}{\left[x'^2+y^2\right]^{5/2}}$$

On obtient :

$$I_2 = -\frac{1}{\sqrt{2}R} - \frac{1}{3R}$$

On en déduit la différence de pression dipolaire cherchée :

$$\left[(\Pi_e)_{A_{LC}} - (\Pi_e)_{B_{LC}}\right] - \left[(\Pi_e)_{A_{LE}} - (\Pi_e)_{B_{LE}}\right] = \frac{\varepsilon_0(\Delta V_{LC} - \Delta V_{LE})^2}{2\pi}\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1+\varepsilon_2}\frac{1}{3R}$$

Ainsi, l'erreur introduite sur la tension de ligne λ_b en utilisant l'équation $\Pi_e(r)=-W_b(r)$ jusqu'au bord d'un domaine ne représente que 1% des valeurs de $w_b(A)-w_b(B)$ calculées à partir des images des domaines étudiés. L'erreur introduite par cette simplification de calcul est donc complètement négligeable.

REFERENCES

[1] G.L. Gaines, *Insoluble monolayers at liquid-gaz interfaces*; Interscience Publishers, New-York (1966)

[2] M. Lösche and H. Möhwald; Rev. Sci. Instrum. **55**, 1968 (1984)

[3] V. Von Tscharner and H.M. McConnell; Biophys. J. **36**, 409 (1981)

[4] V.T. Moy, D.J. Keller, H.E. Gaub and H.M. McConnell; J. Phys. Chem. **90**, 3198 (1986)

[5] D.K. Schwartz and C.M. Knobler; J. Phys. Chem. **97**, 8849 (1993)

[6] A. Miller, C.A. Helm, H. Möhwald; J. Phys **48**, 693 (1987)

[7] P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich; Phys. Rev. Lett. **58**, 21, 2228 (1987)

[8] R. M. Kenn, C. Böhm, A. M. Bibo, I. R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen and K. Kjaer; J. Phys. Chem. **95**, 2092 (1991)

[9] F. Leveiller, D. Jacquemain, L. Leiserowitz, K. Kjaer and J. Als-Nielsen; J. Phys. Chem. **96**,10380 (1992)

[10] C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer and J. Als-Nielsen; Europhys. Lett. **4**, 697 (1987)

[11] J. Daillant, L. Bosio, J. J. Benattar and J. Meunier; Europhys. Lett. **8**, 453 (1989)

[12] J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah and J. J. Benattar; J. Phys. II **1**,149 (1991)

[13] A.M. Bibo, C.M. Knobler and I.R. Peterson; J. Phys. Chem. **95**, 5591 (1991)

[14] R.M. Kenn, C. Böhm, A.M. Bibo, I.R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen and K. Kjaer; J. Phys. Chem. **95**, 2092 (1991)

[15] S. Ställberg-Stenhagen et E. Stenhagen; Nature **156**, 239 (1945)

[16] B. Lin, M. C. Shih, T. M. Bohanon, G. E. Ice and P. Dutta; Phys. Rev. Lett. **65**, 2, 191 (1990)

[17] I.R. Peterson; communication privée

[18] G. A. Overbeck and D. Möbius; J. Phys. Chem. **97**, 7999 (1993)

[19] M. K. Durbin, A. Malik, R. Ghaskadvi, M. C. Shih, P. Zschack and P. Dutta; J. Phys. Chem **98**, 1753 (1994)

[20] I.R. Peterson, R.M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W. Bouwman et K. Kjaer; à paraître dans Nature

[21] M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zschack and P. Dutta; Phy. Rev. A **45**, 5734 (1992)

[22] V.M. Kaganer et V.L. Indenbom; J. Phys. II **6**, 813 (1993)

[23] S. Hénon and J. Meunier; Rev. Sci. Instrum. **62**, 936 (1991)

[24] D. Hönig and D. Möbius; J. Phys. Chem. **95**, 4590 (1991)

[25] S. Hénon; Thèse, Paris 6 (1993)

[26] G.A. Overbeck, D. Hönig, L. Wolthaus, M. Gnade and D. Möbius; Thin Solid Films **242**, 26 (1994)
[27] D.R. Nelson and B.I. Halperin, Phys. Rev. B **21**, 5312 (1980)
[28] J.V. Selinger and D.R. Nelson, Phys. Rev. Lett. **61**, 416 (1988)
J.V. Selinger and D.R. Nelson, Phys. Rev. A **39**, 3135 (1989)
[29] X. Qiu, J. Ruiz-Garcia, K.J. Stine, C.M. Knobler and J.V. Selinger, Phys. Rev. Lett. **67**, 703 (1991)
[30] J.V. Selinger, Z.-G. Wang, R.F. Bruinsma and C.M. Knobler, Phys. Rev. Lett. **70**, 1139 (1993)
[31] T.M. Fischer, R.F. Bruinsma and C.M. Knobler, Phys. Rev. E **50**, 413 (1994)
[32] S. Hénon and J. Meunier; J. Chem. Phys. **98**, 9148 (1993)
[33] M. Seul and M.J. Sammon; Phys. Rev. Lett. **64**, 1903 (1990)
[34] D. Andelman, F. Brochard et J.-F. Joanny; J. Chem. Phys. **86**, 3673 (1987)
[35] D.J. Keller, J.P. Korb, et H.M. Mc Connell; J. Phys. Chem. **91**, 6417 (1987)
[36] H. M. Mc Connell; J. Phys. Chem. **94**, 4728 (1990)
T. K. Vanderlick et H. Möhwald; J. Phys. Chem. **94**, 886 (1990)
[37] H. M. Mc Connell et V. T. Moy; J. Phys. Chem. **94**, 4728 (1990)
[38] M. A. Mayer et T. K. Vanderlick; J. Chem. Phys. **100**, 8399 (1994)
[39] S. Subramaniam et H.M. Mc Connell; J. Phys. Chem. **91**, 1715 (1987)
[40] W. M. Heckl et H. Möhwald; Ber Bunsen-Ges. Phys. Chem. **90**, 1159 (1986)
[41] P. Muller and F. Gallet; J. Phys. Chem. **95**, 3257 (1991)
[42] M. Plaisance and L. Ter-Minassian-Sereye; C.R. Acad. Sci. (Paris) **270**, 1269 (1970)
[43] M. Casas and A. Baszkin; Coll. and Surf. **161**, 327 (1992)
[44] R.J. Demchak et T. Fort; J. Colloid Interface Sci. **46**, 191 (1974)
[45] D.M. Taylor et G.F. Bayes; Phys. Rev. E **49**, 1439 (1994)
[46] V. Vogel et D. Möbius; J. Colloid Interface Sci. **126**, 408 (1988)
[47] M. Paluch et P. Dynarowicz; J. Colloid Interface Sci. **115**, 307 (1987)
P. Dynarowicz et M. Paluch; J. Colloid Interface Sci. **107**, 75 (1985)
[48] O.N. Oliveira, D.M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno et C.J.M. Stirling; J. Chem. Soc. Faraday Trans. **85**, 1009(1989)
[49] D.M. Taylor, O.N. Oliveira et H. Morgan; J. Colloid Interface Sci. **139**, 508 (1990)
[50] S. Akamatsu; thèse (Paris VI, 1992)
[51] E.K. Mann; thèse (Paris VI, 1992)
[52] S.A. Langer et J.P. Sethna; Phys. Rev. A **34**, 5035 (1986)
[53] R.F. Bruinsma and J. Rudnick, à paraître dans Phys. Rev. Lett.

Ce travail de thèse a donné lieu aux publications suivantes:

"Textures and phase transitions in Langmuir monolayers of fatty acids. A comparative Brewster angle microscope and fluorescence microscope study"; S. Rivière, S. Hénon, J. Meunier, D.K. Schwartz, M.-W Tsao, C.M. Knobler; J. Chem. Phys. **101**, 10045 (1994).

"Fluctuations of a defect line of molecular orientation in a monolayer"; S. Rivière, S. Hénon, J. Meunier; Phys. Rev. E 49, 1375 (1994).

"Electrostatic pressure and line tension in a Langmuir monolayer"; S. Rivière, S. Hénon, J. Meunier and G. Albrecht, M.M. Boissonnade, A. Baszkin; soumis à Phys. Rev. Lett.

"Anisotropy of the line tension and bulk elasticity in two dimensional drops of a mesophase"; S. Rivière, J. Meunier; soumis à Phys. Rev. Lett.

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Liste des principaux acides carboxyliques étudiés en films à l'interface eau-air.
Figure I-2 : Illustration de la définition de la tension superficielle.
Figure I-3 : (a) molécule amphiphile (b) film de Langmuir (c) film de Gibbs
Figure I-4 : Tension superficielle d'une solution de $C_{10}E_5$ en fonction de sa concentration (E.K. Mann, thèse Paris 6, 1992)
Figure I-5 **:** Principe de la balance de Langmuir.
Figure I-6 **:** Principe de la lame de Wilhelmy.
Figure I-7 : Une isotherme typique d'un acide gras.
Figure I-8 : Diagramme de phases généralisé des acides gras [13]: pression de surface en fonction de la température.
Figure I-9 : Définition d'une mésophase : illustration, dans le cas d'un réseau hexagonal, d'un ordre à courte portée de la position des molécules mais à longue portée des directions entre molécules.
Figure I-10 : La phase liquide expansé.
Figure I-11 : Définition de l'angle d'inclinaison t et de l'angle azimuthal φ.
Figure I-12 : Les phases inclinées.
Figure I-13 : Les mésophases redressées.
Figure I-14 : La phase cristalline CS.
Figure I-15 : réflexion et réfraction sur une interface de Fresnel.
Figure I-16 : Variation de l'indice de réfraction en fonction de l'altitude z, pour une région interfaciale d'épaisseur L.
Figure I-17 : Notations : Le plan d'incidence est le plan (xOz). α est l'angle entre l'axe de l'analyseur et le plan d'incidence. (a) molécules inclinées (b) molécules verticales.
Figure I-18 : Intensité réfléchie à l'angle de Brewster, après analyseur, pour différentes valeurs de l'angle α entre l'axe de l'analyseur et le plan d'incidence : α=60°, 90°.
(a) molécules inclinées (b) et (c) molécules verticales, anisotropie due à la forme du réseau.
Figure I-19 : Photos et schéma du microscope à l'angle de Brewster.
Figure I-20 : Image d'une mire par le microscope à l'angle de Brewster.
Figure II-1 : Diagramme de phases généralisé des acides gras, d'après la référence 13.
Figure II-2 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 d'une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pH 2.
Figure II-3 : Image en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 d'une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pH 2, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie.

Figure II-4 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la phase L_2, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie.

Figure II-5 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L_2-L'_2 dans une monocouche d'acide béhénique à 14°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Cycle de compression-décompression.

Figure II-6 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L'_2-L''_2 dans une monocouche d'acide béhénique à 9°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Cycle de décompression-compression.

Figure II-7 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L'_2-S dans une monocouche d'acide béhénique à 17°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Cycle de compression-décompression.

Figure II-8 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L''_2-CS dans une monocouche d'acide béhénique à 7°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Cycle de décompression-compression.

Figure II-9 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition L_2-LS dans une monocouche d'acide arachidique à 20°C, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie.

Figure II-10 : Diagramme de phases des acides gras déduit des expériences de microscopie à l'angle de Brewster.

Figure II-11 : Image en microscopie à l'angle de Brewster de la phase S dans une monocouche d'acide béhénique à 20°C et à pression de surface voisine de 40 mN/m, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie.

Figure III-1 : Courbe de la pression de surface en fonction du temps pour une solution de myristate de sodium à 4 mg/l.

Figure III-2 : Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface de solutions de myristate de sodium de concentrations : (a) c=4 mg/l; (b) c=6 mg/l. Etape II : coexistence entre une phase liquide expansé et des domaines d'une phase plus dense.

Figure III-3 : Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium. Etape III : disparition de la phase dense par nucléation de "trous" de la phase liquide expansé à l'intérieur des domaines denses.

Figure III-4 : Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium. Fin de l'étape III et étape IV.

Figure III-5 : Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie.

Figure III-6 : Image en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Un exemple de point de défaut d'orientation moléculaire.

Figure III-7 : Images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Une spirale s'est organisée autour d'un point de défaut d'orientation moléculaire.
Figure III-8 : Mesure de l'amplitude des fluctuations thermiques des lignes de défaut.
Figure III-9 : Image en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution de myristate de sodium de concentration 6 mg/l, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Un exemple de déformation des lignes de défaut qui se produit lorsque les domaines, très proches les uns des autres, sont très déformés à cause de fortes répulsions dipolaires entre eux.
Figure III-10 : Courbe de la pression de surface en fonction du temps pour une solution de myristate de sodium de concentration 6 mg/l.
Figure III-11 : Déformation en éventail spontanée des molécules.
Figure IV-1 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 2 et à température ambiante. Fin de la région de coexistence entre des domaines de la phase L_2 (LC) et la phase LE.
Figure IV-2 : Schéma du dispositif de mesure du potentiel de surface.
Figure IV-3 : Variations du potentiel de surface en fonction de l'aire par molécule pour un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 1.3.
Figure IV-4 : Les différents modèles utilisés pour décrire l'interface eau (ε_2) - air (ε_1) en présence d'une monocouche.
Figure IV-5 : Image en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide myristique sur eau à pH 2 et à température ambiante. Fin de la région de coexistence entre la phase LE et des domaines de la phase LC. Image typique de domaines utilisée pour calculer la tension de ligne.
Figure IV-6 : Valeurs de la tension de ligne obtenues à partir des images de domaines, pour b=0.5 µm.
Figure V-1 : Notations : **c**, vecteur unitaire dans la direction de la projection de la molécule dans le plan (xOy) de la surface de l'eau. φ, angle azimuthal.
Figure V-2 : Images en microscopie à l'angle de Brewster de la transition gaz-L_2 dans un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Deux domaines "boojums" de la phase L_2.
Figure V-3 : Distance d d'expulsion du défaut en fonction du diamètre du domaine.
Figure V-4 : Distorsion des domaines (I_1 et I_2 sont les diamètres respectivement dans la direction du point de défaut et perpendiculairement à cette direction) en fonction du diamètre I_1.
Figure V-5 : Schéma d'un boojum.
Figure V-6 : (a) déformation en éventail de la direction de **c**. (b) flexion de la direction de **c**.
Figure V-7 : L'angle azimuthal φ d'une molécule ne dépend pas de sa distance r au point de défaut; elle ne dépend que de l'angle θ.

Figure V-8 : Points expérimentaux et courbes théoriques ρ/R en fonction de R, pour différentes valeurs de β et λ_1/K.

Figure V- 9 : Notations utilisées dans l'équation de Gibbs-Thomson généralisée.

Figure V-10 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Deux domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse. Ils possèdent un gros "trou" de phase gazeuse autour duquel s'est organisée une spirale.

Figure V-11 : Représentation des directions azimuthales des molécules dans un domaine de phase L_2 dont la texture est une spirale organisée autour d'un trou de phase gazeuse.

Figure V-12 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Deux très grands domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse.

Figure V-13 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.6 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Petits domaines de phase L_2 coexistant avec la phase gazeuse.

Figure V-14 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 5.6 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Deux domaines de taille moyenne de phase L_2, coexistant avec la phase gazeuse.

Figure V-15 : Images en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique à pH>6 et température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Domaines de phase L_2 de diamètre inférieur au diamètre critique D_c, coexistant avec la phase gazeuse.

Figure V-16 : Image en microscopie à l'angle de Brewster d'un film de Langmuir d'acide palmitique sur eau à pH 6.5 et à température ambiante, avec analyseur sur le parcours de la lumière réfléchie. Domaine de phase L_2 de diamètre supérieur à D_c, coexistant avec la phase gazeuse.

Figure V-17 : Déformation en éventail des molécules lorsque le pH augmente.

Figure A-1 : Image en microscopie à l'angle de Brewster de la transition LE-LC dans un film de Langmuir d'acide myristique déposé sur eau à pH 2, et à température ambiante. Notations pour le calcul de $w_b(A)$ et $w_b(B)$.

Figure A-2 : Notations pour le calcul de $w_b(A)$.

Figure A-3 : Notations pour le calcul de $w_b(A)$.

Figure A-4 : Notations pour le calcul de $w_b(B)$.

Figure B : Illustration du calcul de λ_e.

Figure C : Illustration du calcul de l'erreur due à l'application de l'équation $\Pi_e(r)=-W_b(r)$ à une distance inférieure à b de l'interface LE-LC.