



HAL
open science

Microscopie à l'angle de Brewster : transitions de phases et défauts d'orientation dans des films monomoléculaires

Sylvie Hénon

► **To cite this version:**

Sylvie Hénon. Microscopie à l'angle de Brewster : transitions de phases et défauts d'orientation dans des films monomoléculaires. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1993. Français. NNT: . tel-00001113

HAL Id: tel-00001113

<https://theses.hal.science/tel-00001113>

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

Sylvie HÉNON

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

**MICROSCOPIE A L'ANGLE DE BREWSTER :
TRANSITIONS DE PHASES ET DÉFAUTS D'ORIENTATION
DANS DES FILMS MONOMOLÉCULAIRES**

soutenue le 11 mars 1993 devant le jury composé de

MM. D. Chatenay
F. Gallet
J.F. Joanny
J. Meunier
L. Peliti
J. Prost
D. Salin

Résumé :

La microscopie à l'angle de Brewster est une nouvelle et très puissante technique d'étude des films monomoléculaires à la surface de l'eau. Son principe est basé sur les propriétés de réflectivité des interfaces. Elle est sensible à l'épaisseur, la densité et l'anisotropie optique des films.

Cette technique a été appliquée à l'étude de couches adsorbées à la surface de solutions aqueuses d'acides gras (acides palmitique et myristique). Ces couches traversent pendant leur formation des transitions de phase. Le nombre, la nature et la morphologie de ces phases dépendent de nombreux paramètres, dont le pH. On a entre autres observé des phases optiquement anisotropes, constituées de molécules inclinées par rapport à la normale de la surface de la solution. Ces phases sont sans doute des mésophases "verrouillées", c'est-à-dire que la direction des molécules est fixée par rapport aux directions inter-moléculaires. Elles présentent différents types de défauts d'orientation, dont des structures en étoile. L'existence de telles structures est expliquée par application d'un modèle d'élasticité continue développé pour l'étude des films minces de cristaux liquides smectiques. Des structures en zig-zag, en spirales et en bandes de largeur déterminée ont également été observées.

On a également étudié les couches d'un polymère (le PDMS) à la surface de l'eau. On y a observé la séparation latérale en domaines de densités de surface différentes, à la fois dans le régime monocouche et dans le régime multicouches.

Mots clé :

Microscopie à l'angle de Brewster, monocouche, transitions de phase, mésophases, défauts d'orientation, élasticité continue, cristaux liquides, anisotropie optique.

**Brewster Angle Microscopy:
phase transitions and orientational defects in monomolecular films**

Abstract:

Brewster Angle Microscopy is a new and powerful technique for the study of monomolecular films at the free surface of water. Its principle is based on the reflectivity properties of interfaces. It is sensitive to the thickness, density and optical anisotropy of the films.

BAM has been used to study monolayers adsorbed at the free surface of aqueous solutions of fatty acids (palmitic and myristic acids). These layers show phase transitions while forming. The number, nature and morphology of these phases depend on several parameters, like pH. We observed in particular optically anisotropic phases, in which the molecules are tilted from the surface normal. These phases are probably "locked" mesophases, i.e. the azimuthal direction of the molecules are locked on the inter-molecular directions. They show different kinds of orientational defects, in particular star structures. The existence of such structures is explained in terms of a continuous elasticity model, originally developed for thin smectic liquid crystal films. Zig-zag structures, spirals and stripes of constant width have also been observed.

Finally we studied films formed by a polymer (PDMS) at the free surface of water. We observed the coexistence of domains of different surface density is observed, both at low concentration (monolayer regime) and at concentrations above collapse (multilayers regime).

Remerciements

Je remercie MM. Edouard Brézin, Pierre Lallemand et Jean Vannimendus de m'avoir accueillie au Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure, où cette thèse s'est déroulée.

Jacques Meunier a dirigé cette thèse, il a su guider mon travail et me faire profiter de son expérience, de sa compétence et de son savoir-faire, je l'en remercie vivement.

Ce travail a été effectué au sein d'une équipe, que je tiens à remercier ici : Olivier Abillon, Hervé Bercegol, Annie Bonfillon, Jean-Paul Chapel, Jayalakshmi, Hamid Kellay, Dominique Langevin, Christian Lemaire, Amir Maldonado, Nicolas Morié, Albrecht Ott, Eric Perez, Frédéric Pincet, Sophie Rivière, François Sicoli, Wladimir Urbach ; avec une pensée particulière pour Elizabeth Mann, pour notre fructueuse coopération et nos nombreuses discussions.

J'associe à cette équipe François Gallet, François Graner, Cyrille Flament et Pierre Muller, avec qui j'ai eu souvent d'intéressantes et bénéfiques discussions.

J'exprime toute ma reconnaissance à Jacques Prost de s'être intéressé à mon travail et de présider le jury ; toute ma gratitude à Didier Chatenay et Jean-François Joanny pour avoir accepté la lourde charge de rapporteur, à Luca Peliti et Dominique Salin pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je ne saurais oublier l'aide du personnel administratif et technique du laboratoire, et en particulier de Jacques Kerboriou, Jean-Claude Sutra et Lucien Brouard, qui m'ont initiée à la mécanique, et n'ont pas hésité à répondre sans délais à mes demandes de perfectionnement du dispositif expérimental.

Je remercie enfin Mademoiselle Gazan et Monsieur Manceau pour la réalisation de ce mémoire.

Table des matières

Introduction	1
Chapitre I : Les films de Gibbs, de Langmuir, de Langmuir-Blodgett	3
A. Définitions.....	4
1. Les molécules amphiphiles.....	4
2. Films, micelles, émulsions et microémulsions.....	5
3. Formation des films.....	7
B. Grandeurs thermodynamiques et leurs mesures.....	8
1. La température.....	8
2. La densité.....	8
3. La pression de surface.....	9
4. Les isothermes, les isobares et les diagrammes de phases.....	12
5. L'isotherme d'adsorption de Gibbs.....	12
C. Visualisation des monocouches.....	14
D. Sondage des structures.....	15
E. Autres techniques d'étude des films.....	16
F. Diagramme de phases des acides gras.....	16
1. Mesures thermodynamiques.....	16
2. Les degrés de liberté d'une molécule dans un film adsorbé.....	19
a. Un milieu de dimension deux ?.....	19
b. La conformation des chaînes aliphatiques.....	19
c. L'arrangement des têtes polaires dans le plan.....	20
3. Les différentes phases.....	21
a. La phase gazeuse.....	21
b. La phase liquide.....	21
c. Les mésophases inclinées.....	21
d. La phase "super-liquide".....	22
e. La "fausse" phase solide.....	22
f. La "vraie" phase solide.....	22

Chapitre II : Méthodes expérimentales	23
A. Précautions générales dans l'étude des monocouches.....	24
B. Le microscope à l'angle de Brewster.....	25
1. Principe.....	25
2. Mise en œuvre.....	30
3. Lumières parasites.....	36
4. Quelques mots sur l'informatique.....	37
5. Quelques exemples d'images.....	40
C. Les cuves.....	41
1. Cuve sans compression.....	41
2. Cuve à compression.....	42
D. Mesures de tension superficielle.....	43
Chapitre III : Quelques modèles	45
A. Lumière réfléchi à l'angle de Brewster par une monocouche anisotrope.....	46
1. Méthode générale.....	46
2. Monocouche constituée de molécules inclinées.....	48
B. Energie d'une monocouche constituée de molécules inclinées.....	52
1. Paramètres d'étude.....	52
2. Termes de surface.....	52
3. Termes de bord.....	55
C. Adsorption d'un film à la surface d'une solution.....	56
1. L'adsorption d'un film de surface n'est pas toujours limitée par la diffusion.....	56
2. Adsorption limitée par le franchissement d'une barrière de potentiel.....	56
Chapitre IV : Transitions de phase dans des films de Gibbs	59
A. A la recherche d'une transition de phase dans les films de Gibbs.....	60
1. Les premiers travaux : mesures de tensions superficielles.....	60
2. Diverses tentatives de visualisation.....	62
a. Le cas du SDS.....	62
b. Une approche un peu différente.....	63
c. Premières tentatives infructueuses.....	65
3. Des effets d'impureté.....	65
B. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution d'«octanoate de sodium» Aldrich (lot 0055730).....	67
1. Protocole expérimental.....	67
a. Obtention des solutions.....	67
b. Formation du film.....	67

2. Microscopie à l'angle de Brewster : observations.....	68
3. Suivi de tensions superficielles.....	79
a. Procédé expérimental.....	79
b. Résultats et interprétation.....	79
4. Interprétation dynamique.....	81
C. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de palmitate de sodium.....	84
1. Protocole expérimental.....	84
a. Obtention des solutions.....	84
b. Formation du film.....	85
2. Mesures de tension superficielle.....	85
3. Microscopie à l'angle de Brewster : observations	86
D. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de myristate de sodium.....	87
1. pH neutres.....	87
2. Solutions dans l'eau pure.....	92
Chapitre V : Morphologie de défauts dans des mésophases constituées de molécules inclinées.....	97
A. Acide palmitique en film de Gibbs.....	99
1. Une phase optiquement anisotrope.....	99
a. Régime de croissance.....	99
b. Régime de coalescence.....	107
c. Une deuxième transition de phase.....	115
2. Nature des phases observées.....	119
3. Interprétation.....	119
a. Existence de lignes de défauts.....	119
b. Stabilisation des lignes de défaut dans un domaine.....	122
B. Myristate de sodium en film de Gibbs.....	125
Chapitre VI : Couches d'un polymère à la surface de l'eau.....	129
Conclusion.....	131
Références bibliographiques.....	133

Introduction

Les films formés à l'interface eau-air par les molécules amphiphiles intéressent les hommes depuis bien longtemps. Pline l'Ancien mentionnait déjà l'intéressante propriété de certaines matières organiques à s'étaler sur l'eau et à calmer la fureur de flots. Benjamin Franklin constata qu'une simple cuillerée d'huile suffisait à couvrir un lac tout entier. Il fallut cependant attendre Lord Rayleigh pour que la notion de monocouche soit introduite. On commença à la fin du siècle dernier à proposer des méthodes d'étude physique de ces intéressants milieux bidimensionnels. Ainsi Agnès Pockells, en 1891, proposa l'utilisation d'une cuve munie d'un jeu de barrières, ensuite améliorée par Langmuir. Ces films, dits "de Langmuir", n'ont cessé depuis ce temps d'être étudiés, par des méthodes de plus en plus variées. On s'aperçut très vite de l'existence dans ces milieux bidimensionnels de transitions de phases. Au début des années 80 l'étude de ces transitions de phases prit un essor nouveau avec l'introduction de la microscopie de fluorescence, qui permet la visualisation de certaines coexistences de phases. Les méthodes de sondage de structure – réflectivité et diffraction des rayons X, neutrons et électrons – sont également appliquées aujourd'hui à l'étude des films de Langmuir. Ces deux techniques ont permis de découvrir une saisissante multiplicité des phases et des structures, liée en grande partie aux degrés de liberté de conformation et d'orientation de la queue aliphatique des molécules.

Les films de Langmuir présentent un intérêt fondamental, comme systèmes expérimentaux permettant de tester les modèles de systèmes bidimensionnels et les simulations numériques. Ils intéressent également les biologistes, comme premier modèle très simplifié des membranes des cellules. Par ailleurs ils sont la première étape de formation des films de Langmuir-Blodgett, aux nombreuses applications industrielles (optique, électronique, membranes filtrantes).

Une nouvelle méthode optique d'étude des films de Langmuir, basée sur les propriétés de réflectivité des interfaces, a été développée au cours de la thèse rapportée dans ce manuscrit. Il s'agit de la microscopie à l'angle de Brewster. Elle est sensible aux inhomogénéités de densité des monocouches, donc permet une visualisation directe des coexistences de phases dans les films purs, sans introduction de sondes fluorescentes. Elle est en outre sensible aux anisotropies optiques des films. Elle permet enfin d'obtenir un contraste entre multicouches d'épaisseurs différentes.

Après avoir rappelé quelques définitions et propriétés fondamentales des monocouches à la surface de l'eau, j'exposerai le principe et la mise en œuvre de la microscopie à l'angle de Brewster. Je développerai ensuite quelques modèles nécessaires à

l'interprétation de la suite. Les résultats expérimentaux et leur interprétation seront enfin exposés. Il s'agit de la mise en évidence de transitions de phase dans des films adsorbés à la surface de solutions d'acides gras (tétra- et hexadécanoïques), et de l'étude de la morphologie de défauts d'orientation moléculaire dans certaines de ces phases, par l'intermédiaire de leur anisotropie optique.

CHAPITRE I**Les films de Gibbs, de Langmuir,
de Langmuir-Blodgett**

Dans ce premier chapitre d'introduction sont rappelées les propriétés des molécules amphiphiles et des films qu'elles forment à la surface libre de l'eau. Les connaissances relativement anciennes sur ces systèmes [voir par exemple : Gaines 1966] sont complétées par les résultats de travaux récents sur les films de Langmuir d'acides gras, permettant une vue à peu près complète de leur diagramme de phases.

A. Définitions

1. Les molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont constituées de deux parties d'affinités différentes : l'une, la **tête polaire**, est soluble dans l'eau – elle est hydrophile –, en général parce qu'elle porte un moment dipolaire conséquent, ou parce qu'elle est ionique, l'autre, appelée **queue**, est insoluble dans l'eau, mais soluble en général dans les solvants organiques et dans les huiles – elle est hydrophobe mais lipophile –, car composée d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques, saturées ou non.

La molécule amphiphile résout ses dilemmes par un compromis : elle s'adsorbe aux interfaces – eau-air ou eau-huile – et y forme des films d'épaisseur monomoléculaire.

Cette adsorption se fait parce qu'elle est énergétiquement favorable : l'adsorption d'un film de molécules amphiphiles à une interface diminue son énergie par unité de surface, appelée **tension interfaciale**, pour les interfaces liquide-liquide, ou **tension superficielle**, pour les interfaces liquide-gaz.

C'est à cause de cette propriété que les substances amphiphiles sont également appelées **tensio-actifs** ou **surfactants** (SURFace ACTive agENT).

Les familles de substances amphiphiles sont nombreuses, j'en signale simplement deux d'importance :

- d'abord les **phospholipides**, d'importance biologique capitale puisqu'ils entrent majoritairement dans la composition des membranes des cellules des organismes vivants. Ce sont des esters complexes possédant des chaînes aliphatiques, en général deux, attachées à un composé contenant du phosphore, par exemple l'acide glycérophosphorique ($\text{HOCH}_2 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$).

- ensuite les **acides carboxyliques**, ou **acides gras**, de formule chimique générale $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$. La tête polaire est ici le groupement acide carboxylique COOH , porteur d'un moment dipolaire, et partiellement ionisé en solution dans l'eau ; la queue aliphatique est la plus simple qu'on puisse imaginer, c'est une chaîne carbonée saturée et non ramifiée. Les acides carboxyliques ont été et demeurent largement étudiés comme modèle simple d'amphiphile. Un tableau des acides carboxyliques les plus couramment étudiés est donné ci-après :

Formule chimique	Nom en nomenclature officielle	Nom usuel
$C_7H_{17}COOH$	acide octanoïque	acide caprylique
$C_9H_{21}COOH$	acide décanoïque	acide caprique
$C_{11}H_{25}COOH$	acide dodécanoïque	acide laurique
$C_{13}H_{29}COOH$	acide tétradécanoïque	acide myristique
$C_{14}H_{31}COOH$	acide pentadécanoïque	
$C_{15}H_{33}COOH$	acide hexadécanoïque	acide palmitique
$C_{17}H_{37}COOH$	acide octadécanoïque	acide stéarique
$C_{19}H_{41}COOH$	acide cosanoïque	acide arachidique
$C_{21}H_{45}COOH$	acide docosanoïque	acide béhénique

2. Films, micelles, émulsions et microémulsions

Selon la valeur relative de la polarité de la chaîne et de la longueur de la queue, les molécules amphiphiles sont plus ou moins – ou même pas du tout – solubles dans l'eau. Par exemple la solubilité des acides carboxyliques décroît quand la longueur de la chaîne aliphatique augmente ; les acides carboxyliques courts, jusqu'à C12 environ, sont très solubles dans l'eau. Les amphiphiles solubles dans l'eau n'en gardent pas moins une affinité plus grande pour la surface de la solution. A basse concentration les molécules amphiphiles en solution dans l'eau se répartissent donc entre un film adsorbé en surface, et des molécules isolées en solution. Un tel film de surfactant en équilibre avec sa solution aqueuse est appelé **film de Gibbs**.

Au-dessus d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique, les molécules forment des structures dans lesquelles seule la partie hydrophile de la molécule est au contact de l'eau : micelles (cf figure I.2.), ou à plus haute concentration structures plus complexes (phase lamellaire, phase éponge, cf figure I.3).

D'autre part, on peut étaler directement à la surface de l'eau un film de molécules amphiphiles – les méthodes d'étalement sont décrites au § 3 ci-dessous. Si le passage en solution de ces molécules est suffisamment lent, on peut considérer que le film est insoluble,

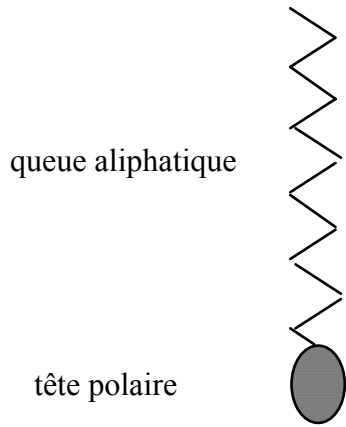


figure I. 1 : molécule amphiphile

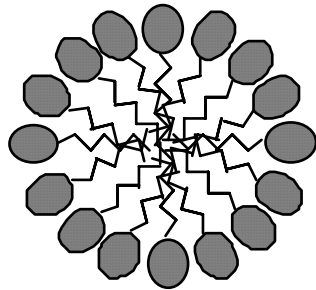
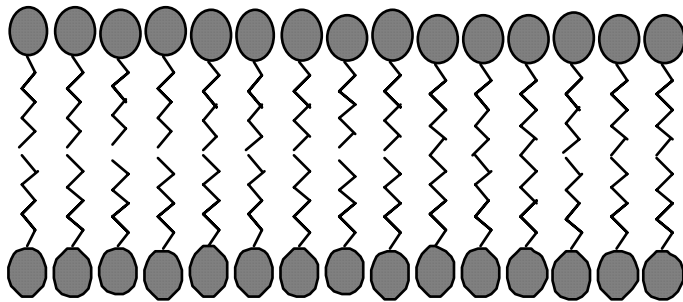
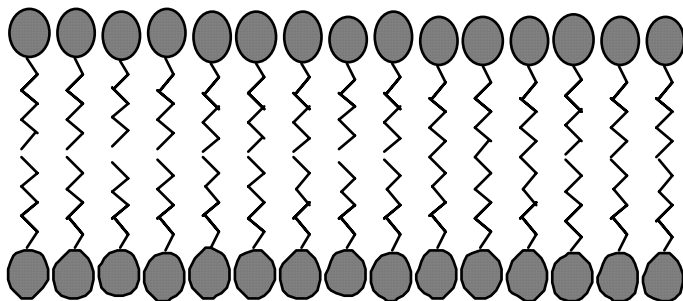


figure I.2 : micelle



eau

figure I.3 : phase lamellaire



et on parle alors de **film de Langmuir**. Pour les acides carboxyliques, on forme des films de Langmuir à partir de l'acide myristique sur eau acide (pH 1 à 2).

On peut transférer un tel film de Langmuir sur un substrat solide, on parle alors de **film de Langmuir-Blodgett**.

Dans des systèmes plus complexes, composés d'eau, d'une huile et d'une substance amphiphile, la présence de surfactants diminue la tension interfaciale eau-huile. L'énergie interfaciale des dispersions d'eau dans l'huile ou d'huile dans l'eau (émulsions) est alors fortement diminuée et ces dispersions sont ainsi rendues métastables ; elles peuvent avoir des durées de vie très grandes. C'est le rôle de l'œuf, qui contient des surfactants, dans la mayonnaise. Pour des tensions interfaciales suffisamment basses, le gain d'entropie, lié à la dispersion d'un milieu dans l'autre, peut l'emporter si les dispersions sont suffisamment fines (gouttes de quelques μm de diamètre au plus). On obtient alors des microémulsions directes (gouttes d'huile dans l'eau) ou inverses (gouttes d'eau dans l'huile), thermodynamiquement stables, ou des structures plus complexes.

3. Formation des films

Les films de Gibbs se forment par adsorption de molécules amphiphiles à la surface de leur solution aqueuse.

Les films de Langmuir, quant à eux, se forment étonnamment simplement. Il existe deux manières de procéder. On peut mettre la substance amphiphile qu'on désire déposer en solution dans un solvant organique volatil et s'étalant sur l'eau, par exemple le chloroforme ou l'hexane. On dépose alors des gouttes de cette solution à la surface de l'eau, le solvant s'étale, puis s'évapore, ne laissant à la surface qu'un film d'épaisseur monomoléculaire de molécules amphiphiles. Certaines substances s'étalent également spontanément sur l'eau : on met au contact de la surface une petite goutte ou un petit cristal de cette substance, d'où s'étale alors spontanément un film. On peut préférer cette deuxième méthode d'étalement direct plutôt que la première d'abord parce que le solvant peut introduire des impuretés, ensuite parce qu'une dégradation du produit par le solvant est possible, enfin parce qu'il y a souvent un doute sur l'évaporation totale du solvant d'étalement.

B. Grandeurs thermodynamiques et leurs mesures

Historiquement, les premières grandeurs qu'on ait mesurées sur les films sont leurs fonctions thermodynamiques : température, densité bidimensionnelle, pression bidimensionnelle.

1. La température

La température ne pose pas de difficulté de principe : elle est égale à la température tridimensionnelle et se mesure donc avec un thermomètre, ou tout autre dispositif de repérage de température.

Il peut cependant arriver qu'on ait un problème de définition et de mesure de la température : par exemple l'évaporation de l'eau fait baisser sa température de surface, et on n'a alors aucun moyen de la mesurer. De même, si on veut étudier un film à une température autre que l'ambiante, la méthode la plus souvent employée est de thermostatier l'eau sur laquelle est déposé ce film. Mais alors l'air au-dessus de la cuve a une température intermédiaire entre la température de la pièce et celle de l'eau. Quelle est alors la température du film ? On a l'habitude d'admettre que c'est celle de l'eau.

2. La densité

La densité d'un film est le nombre de molécules qu'il contient par unité de surface. Il est d'usage pour les films de Langmuir de parler, plutôt que de densité, de surface disponible par molécule, on dit encore "**aire par tête polaire**".

Pour les films de Langmuir déposés par un solvant, la détermination de la densité ne pose pas de difficulté de principe : on dépose une quantité connue de produit sur une surface d'eau d'aire connue, il est donc facile d'en déduire la densité du film. Il y a cependant une petite incertitude sur la quantité de produit déposé en film – incertitude sur le volume de solution déposé et sur la concentration de la solution –, et sur l'aire d'une cuve, à cause de l'existence de ménisques ; on atteint une précision de l'ordre du pourcent.

On ne peut par contre pas connaître de façon directe la densité d'un film déposé par étalement direct, elle est fixée par la condition d'équilibre entre la phase bidimensionnelle (le film) et la phase tridimensionnelle (le cristal ou la goutte).

La variation de la densité d'un film insoluble est également un problème simple : on peut déposer une quantité connue de molécules sur une surface déterminée, puis faire varier l'aire disponible pour le film par un jeu de barrière ; c'est le principe de la **cuve de Langmuir**.

Pour les films de Gibbs, la concentration de surface est aussi fixée par une condition d'équilibre avec une phase tridimensionnelle : la solution. On ne peut facilement ni la mesurer ni la faire varier de façon contrôlable. Des mesures sont possibles par radioactivité, ou par utilisation de l'isotherme de Gibbs (cf § 5).

3. La pression de surface

La pression de surface reste à définir : nous allons chercher l'équivalent bidimensionnel de la pression tridimensionnelle.

La pression tridimensionnelle est la force exercée par unité de surface par un milieu sur une paroi le séparant du vide. Si on descend d'une dimension, la pression de surface doit donc être une force exercée par un film sur une ligne le séparant du "vide" lui correspondant, c'est-à-dire d'une surface d'eau sans film. Traçons une ligne droite imaginaire de longueur a entre une surface d'eau "propre" et une surface d'eau recouverte d'un film. On note γ_0 la tension superficielle de l'eau pure et γ la tension superficielle de l'eau recouverte de la monocouche. Si on déplace cette ligne perpendiculairement à elle-même de la longueur dx , la variation de l'énergie de la surface est

$$\Delta E = \gamma_0 (dx a) - \gamma (dx a), \text{ par définition de la tension superficielle,}$$

$$\Delta E = \Pi dx \text{ par unité de ligne, où } \Pi = \gamma_0 - \gamma.$$

Ainsi la **pression de surface** est la chute de tension superficielle de l'eau due à la présence du film.

La pression d'un film s'étalant spontanément depuis une substance tridimensionnelle est fixée à température donnée par les contraintes thermodynamiques ; elle est appelée pression d'équilibre d'étalement ou "equilibrium spreading pressure", ESP.

Il n'est possible de former des films stables que pour des pressions de surface inférieures à l'ESP. Supposons qu'on ait formé un film à une pression inférieure à l'ESP et qu'on augmente sa densité – on le "comprime" – de façon quasistatique; lorsqu'on atteint l'ESP, le film entre en coexistence avec une phase tridimensionnelle, c'est ce qu'on appelle le **collapse**. Cependant il est possible de former dans des cuves de Langmuir, par compression à vitesse finie, des films métastables à des pressions bien supérieures à l'ESP. Même à vitesse de compression très faible, la pression du film monte au-dessus de l'ESP avant le "collapse", car il faut fournir assez d'énergie pour nucléer des cristaux tridimensionnels ; une fois cette nucléation effectuée, la pression de surface décroît et tend vers l'ESP.

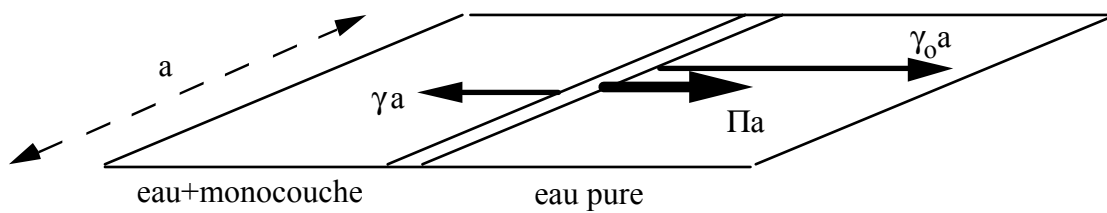


figure I.4 : principe de la balance de Langmuir

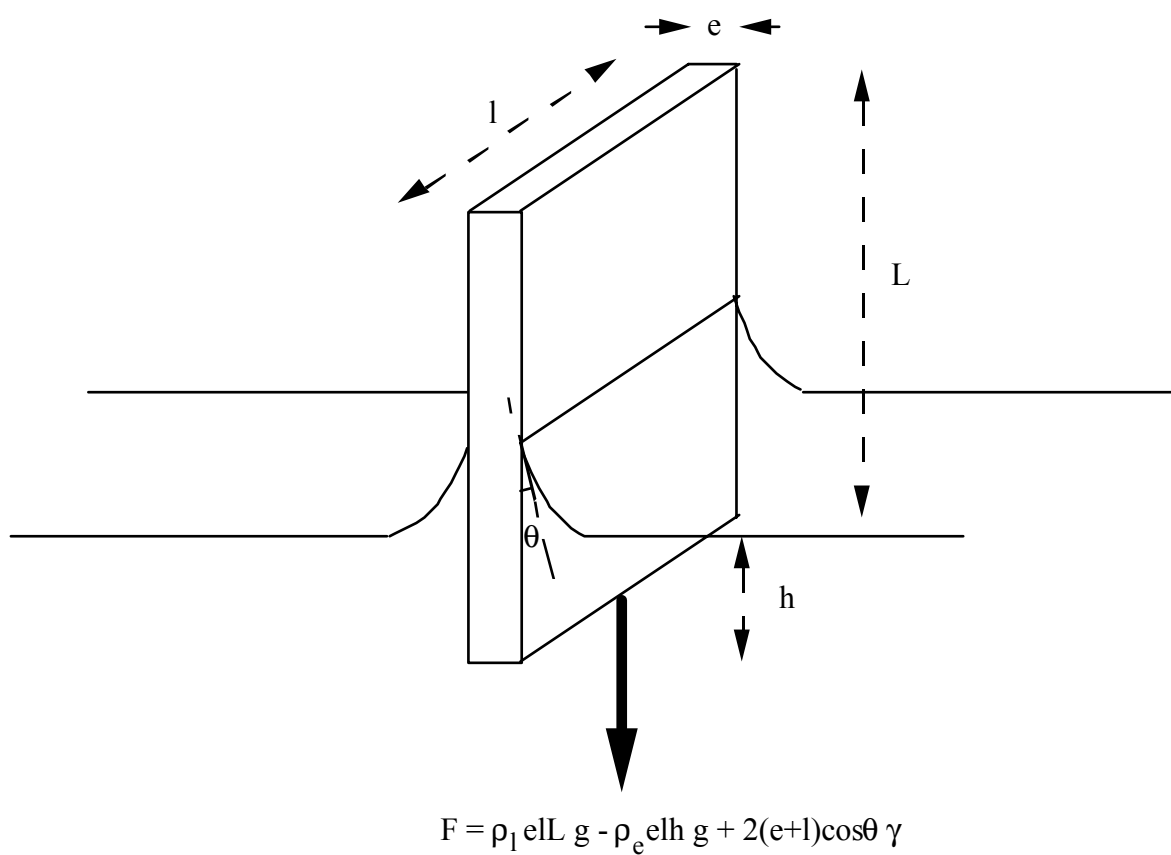


figure I.5 : principe de la balance de Wilhelmy

Il est facile d'imaginer un premier moyen de mesurer la pression de surface d'après la définition qui vient d'en être donnée : c'est la force exercée par unité de longueur sur une barrière séparant une surface d'eau "propre" d'une surface couverte d'un film ; c'est le principe de la **balance de Langmuir**. Cette méthode simple au premier abord est couramment employée. Elle n'est cependant pas aisée à mettre en œuvre, il faut en effet réaliser une barrière étanche sans qu'il y ait de frottement sur les bords de la cuve.

Par ailleurs cette première méthode est inapplicable pour les films solubles. On peut alors plutôt utiliser pour une mesure directe de la tension superficielle la **lame de Wilhelmy**. Une lame, devant remplir quelques qualités que je vais développer un peu plus tard, trempe dans une substance liquide quelconque. Il s'exerce sur elle une force verticale vers le bas :

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

où ρ_l et ρ_e sont les densités massiques de la lame et de l'eau respectivement, g est l'accélération de la pesanteur, γ la tension superficielle du liquide, θ l'angle de contact entre la lame et le liquide et L , l , e et h des grandeurs caractéristiques de la lame définies en figure I.5. Le premier terme correspond au poids de la lame, le deuxième à la poussée d'Archimède et le troisième à la tension superficielle. Si on cherche à mesurer la pression de surface, on dispose d'une référence de tension superficielle, celle de l'eau pure, et la mesure, à h donné de $\Delta F = 2(e+l)\cos\theta \Pi$, permet de déterminer Π . Si on veut une mesure absolue de la tension superficielle, on mesure F à l'affleurement ($h=0$), ce qui supprime le terme de poussée d'Archimède, puis F quand la lame est sortie de l'eau, ce qui fournit la valeur du poids de la lame, et on accède ainsi à γ . Le gros problème est la valeur de l'angle de mouillage θ , qu'on contrôle mal. Pour s'affranchir de ce problème, on utilise des lames parfaitement mouillables par le liquide qu'on étudie, c'est-à-dire pour lesquelles l'angle de mouillage est nul. Des lames de platine, rendues mouillables par sablage, et qui ont l'avantage d'être inertes donc de ne pas polluer le milieu expérimental, sont souvent employées. Elles sont quasiment idéales pour les liquides sans surfactants. Par contre, dès que des surfactants sont présents, ils ont tendance à se déposer sur le platine et à augmenter l'angle de mouillage. Pour éviter ce genre de problème, on peut utiliser des lames de papier, dont le mouillage est toujours parfait. Malheureusement leur nettoyage et leur emploi sont un peu délicats, et leurs dimensions mal définies.

Mon but n'étant pas de donner une liste exhaustive des méthodes de mesure de la tension superficielle, je signalerai simplement pour finir la méthode de la goutte pendante : la forme d'une goutte d'un fluide 1 formée dans un fluide 2 dépend de la tension interfaciale entre les milieux 1 et 2. Par détermination du profil d'une telle goutte, on peut déterminer la valeur de la tension interfaciale. Cette méthode a l'avantage de ne pas perturber l'interface, puisqu'aucun objet étranger n'y est (dé)placé. Par contre la surface de l'interface est mal définie et n'est pas constante.

4. Les isothermes, les isobares et les diagrammes de phase

Pour l'étude des films de Langmuir, on a l'habitude de tracer des isothermes, donnant la pression d'un film en fonction de son aire par tête polaire. Le tracé des isothermes est particulièrement aisé et souvent automatisé en cuve de Langmuir. Une généralisation d'un tel isotherme pour un acide gras est donnée en figure I.6. On remarque en particulier sur cette courbe l'existence de "plateaux" – pas nécessairement parfaitement plats – de transitions de phase.

On peut également tracer des isobares, donnant les variations de l'aire par tête polaire en fonction de la température à pression de surface fixée. Leur tracé est également automatique dans les cuves de Langmuir possédant une régulation en pression de surface.

On peut enfin réunir les résultats des différentes courbes dans des diagrammes de phases, donnant dans le plan pression-température les domaines de stabilité des différentes phases d'une monocouche.

5. L'isotherme d'adsorption de Gibbs

Pour les films de Gibbs, le paramètre pertinent n'est plus la densité bidimensionnelle du film de surface mais la concentration de la solution. On trace alors en général les variations de la tension superficielle en fonction de la concentration de la solution. Un exemple en est donné en figure I.7 : la tension superficielle décroît continûment quand la concentration de la solution augmente, puis stagne à partir d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (cmc).

Le comportement thermodynamique de telles solutions a été étudié par Gibbs. Les molécules amphiphiles, en solution dans l'eau à la concentration c , présentent une affinité plus grande pour la surface que pour la solution. La région interfaciale entre la solution et l'air est donc plus concentrée en amphiphiles que la solution. En notant Γ cet excès de molécules par unité de surface, on montre que, pour des concentrations plus petites que la cmc :

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{\partial \gamma}{\partial \ln a}$$

où a est l'activité chimique des amphiphiles en solution.

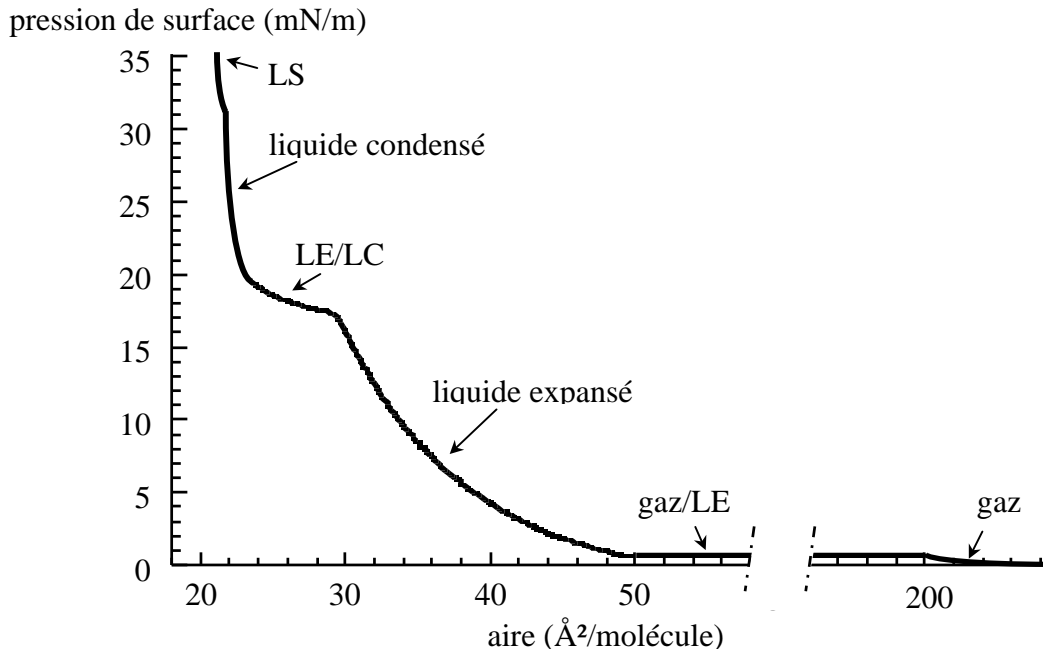


figure I.6 : isotherme généralisé d'un acide gras (d'après Gaines 1966 et Bibo 1990).

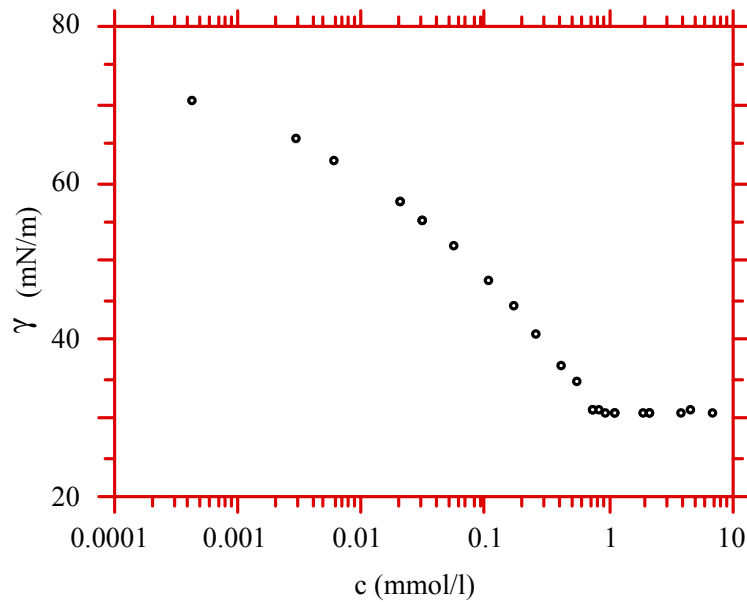


figure I.7 : tension superficielle d'une solution de $C_{10}E_5$ en fonction de sa concentration (E.K. Mann, thèse 1992).

Pour les solutions suffisamment diluées, l'activité chimique d'un soluté est égale à sa concentration, et la relation précédente s'écrit simplement :

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

Cette relation est connue sous le nom d'**équation d'adsorption de Gibbs**.

On peut faire un modèle simplifié de cette réalité et supposer que la solution a une vraie surface, infiniment mince. On suppose alors que la concentration en volume de la solution est uniforme (à l'équilibre), mais qu'un film de molécules amphiphiles, de concentration bidimensionnelle Γ , est adsorbé à la surface.

Revenons à la courbe de la figure I.7 : aux faibles concentrations, la tension superficielle chute avec une pente de plus en plus grande : un film de plus en plus dense s'adsorbe à la surface de la solution. A partir d'une certaine concentration, la pente devient constante pour certaines substances : Γ est alors constant, le film est saturé. A partir de la concentration micellaire critique, certaines des molécules en solution forment des micelles, le film de surface est saturé et la tension superficielle ne diminue plus.

C. Visualisation des monocouches

Les études thermodynamiques seules laissent de nombreux points dans l'ombre, en particulier l'ordre des transitions de phases que connaissent les monocouches, et l'existence et la localisation des points critiques [Kim 1976]. Ces points peuvent être facilement éclaircis si la visualisation directe des monocouches est possible. Les tentatives précoces de visualisation par microscopie sur fond noir [Zocher 1930] ne furent guère fructueuses. Une étude à très petite échelle des films de Langmuir-Blodgett est réalisée par microscopie électronique [Fischer 1984], à effet tunnel [Smith 1987, Lang 1988] ou à force atomique [Meyer 1991]. Malheureusement ces techniques ne sont pas applicables aux films adsorbés à la surface de l'eau.

La réponse vint au début des années quatre-vingts par l'introduction dans l'étude des monocouches d'une technique éprouvée en biologie : la microscopie de fluorescence [Von Tschärner 1981, Lösche 1983 et 1984]. Il s'agit d'introduire parmi les molécules de la monocouche des sondes – elles aussi amphiphiles – fluorescentes. Ces sondes, qui sont vis-à-vis de la molécule principale des impuretés, ont une solubilité différente dans les différentes phases de la monocouche. Typiquement elles sont d'autant moins solubles que la phase est organisée. On obtient ainsi un contraste optique observable sous microscope entre deux phases en coexistence.

Cette fructueuse technique a permis – et continue de permettre – de nombreuses études, en particulier elle a apporté la confirmation que la transition "liquide condensé-liquide expansé" (cf § F) des monocouches d'acides gras est bien du premier ordre, bien que le "plateau de coexistence" correspondant dans les isothermes ne soit pas plat. Elle permet également l'étude des morphologies de croissance, très variées, d'une phase dans une autre.

Récemment une variante de cette technique a permis une étude plus fine de la morphologie des monocouches : l'excitation de la fluorescence des sondes par une lumière polarisée permet de mettre en évidence une anisotropie optique dans certaines phases [Moy 1986].

Cependant la microscopie de fluorescence présente quelques inconvénients.

D'abord les sondes fluorescentes sont des impuretés introduites dans la monocouche et peuvent donc perturber les transitions et en particulier les formes de croissance des domaines ; on peut minimiser cet effet d'impureté d'une part en choisissant une sonde fluorescente la plus proche possible du produit étudié – on peut par exemple greffer sur la chaîne aliphatique un groupe fluorescent – et d'autre part en diminuant le plus possible le pourcentage de sondes introduites dans la monocouche [Lösche 1984].

Ensuite ces molécules fluorescentes connaissent des dégradations photochimiques qui peuvent grandement perturber la croissance des domaines [Rice 1989].

Enfin leur expulsion des phases denses empêche l'étude des transitions entre phases les plus denses [Bibo 1990].

Une réponse à ces problèmes a été apportée par la microscopie à l'angle de Brewster, qui est le sujet central de cette thèse.

D. Sondage de structures

Le sondage des structures à l'échelle moléculaire se fait en physique de la matière condensée par réflexion et diffraction de rayons X et de neutrons. Ces méthodes sont applicables aux monocouches. La réflectivité en incidence rasante permet de déterminer la densité électronique perpendiculairement à la couche [Kjaer 1987 et 1988], et la diffraction permet l'étude de la structure dans le plan [Dutta 1987]. Comme toujours en diffraction de rayons X, l'intensité diffractée ne permet pas une détermination directe de la densité électronique, mais doit être comparée à des modèles. Elle fournit en principe trois types d'informations : position des molécules dans le plan par la position des pics, longueur de corrélation de l'ordre positionnel par la largeur des pics, et facteurs de structure par l'intensité totale des pics. Malheureusement, comme les monocouches ne possèdent, par définition, qu'une couche dans l'une des directions, le signal est faible, ce qui réduit le domaine d'étude

aux phases denses. En outre seuls les pics du premier ordre peuvent être en général observés, il y a donc une large part d'indétermination dans les structures obtenues.

Les neutrons sont également utilisés [Grundy 1988, Bradley 1988]. Ils ont les mêmes avantages et inconvénients que pour n'importe quelle autre expérience de diffraction et de réflectivité : d'un côté les sources sont moins intenses, mais de l'autre les substitutions isotopiques – essentiellement l'hydrogène par le deutérium – permettent d'améliorer le contraste par exemple entre molécules amphiphiles et eau, ou entre tête et queue des molécules.

La diffraction électronique est également utilisée [Fischer 1984, Garoff 1986], mais elle nécessite le transfert de la monocouche sur un substrat solide. Rien ne prouve alors que le film garde sa structure au cours du transfert. On essaie de minimiser le risque d'imposer un ordre positionnel en déposant sur des substrats amorphes.

E. Autres techniques d'étude des films

De nombreuses autres méthodes sont utilisées pour l'étude des monocouches. Mon but n'est pas ici d'en donner une liste exhaustive. Je citerai simplement pour mémoire la mesure des potentiels de surface [Guyot 1924, Yamins 1933], les mesures des coefficients viscoélastiques [Langmuir 1937, Whashburn 1938, Ting 1985] et les expériences d'optique non linéaire [Rasing 1985].

F. Diagrammes de phases des acides gras

1. Mesures thermodynamiques

Depuis longtemps, des diagrammes de phases sont tracés à partir des mesures thermodynamiques réalisées sur les monocouches. Cependant des questions fondamentales se posaient :

- quelle est la nature des phases observées ?
- les quasi-plateaux observés sont-ils vraiment des plateaux de transition de phase du premier ordre ?
- les différentes ruptures de pentes correspondent-elles à des transitions de phases, et de quel ordre ?

Il a fallu l'effort conjugué de la microscopie de fluorescence, de l'étude plus précise des isothermes et des techniques de détermination de structure, pour qu'on soit capable

aujourd'hui d'avoir une idée un peu plus précise du diagramme de phase complet d'un acide gras.

Bibo et Möhwald ont publié récemment un diagramme de phase général, valable pour les acides carboxyliques et certains esters [Bibo 1990, Bibo 1991]. Il est reproduit ci-dessous, en figure I.8. L'arrangement correspondant des molécules est donné en figure I.9. Est également reproduite en figure I.10 une correspondance entre les différentes nomenclatures utilisées pour les phases des films de Langmuir.

Leur manière de procéder est la suivante : un diagramme de phase a été tracé à partir des données thermodynamiques – isothermes et isobares –, tirées de leur propres travaux et leur comparaison avec de nombreux autres, très complets. Huit phases possibles et leurs domaines de stabilité ont ainsi été identifiés. Au sein de chaque domaine une détermination de structure par diffraction de rayons X a été réalisée en au moins un point, éventuellement complétée par des observations optiques.

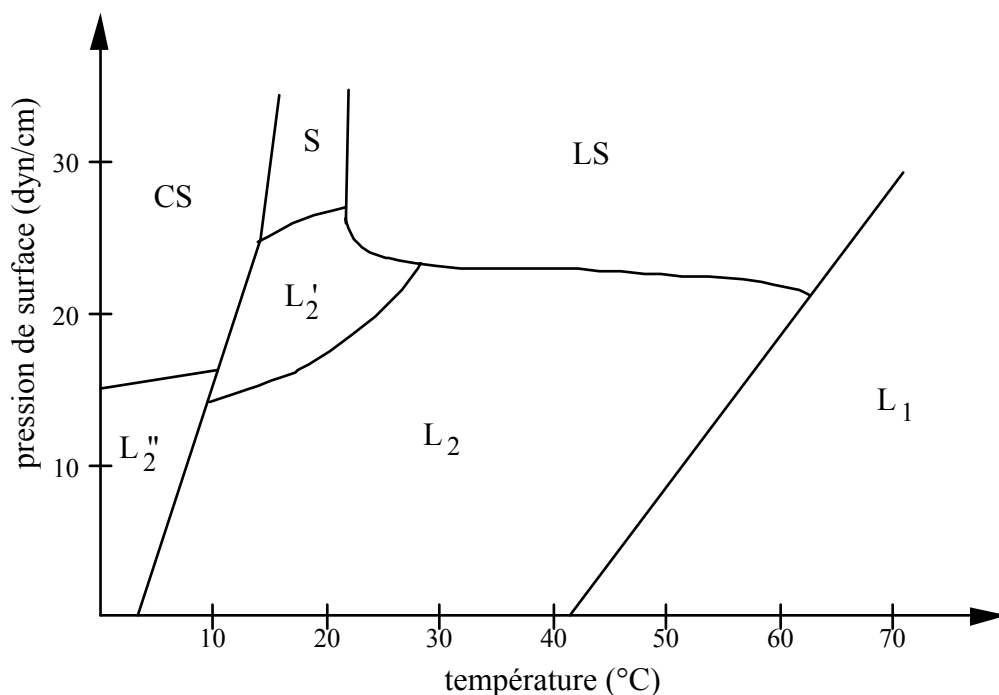


figure I.8 : diagramme de phases généralisé des acides gras. L'échelle des températures est donnée pour l'acide béhénique. Il faut la décaler vers la droite quand le nombre de carbones diminue, de 5 à 10°C par atome de carbone.

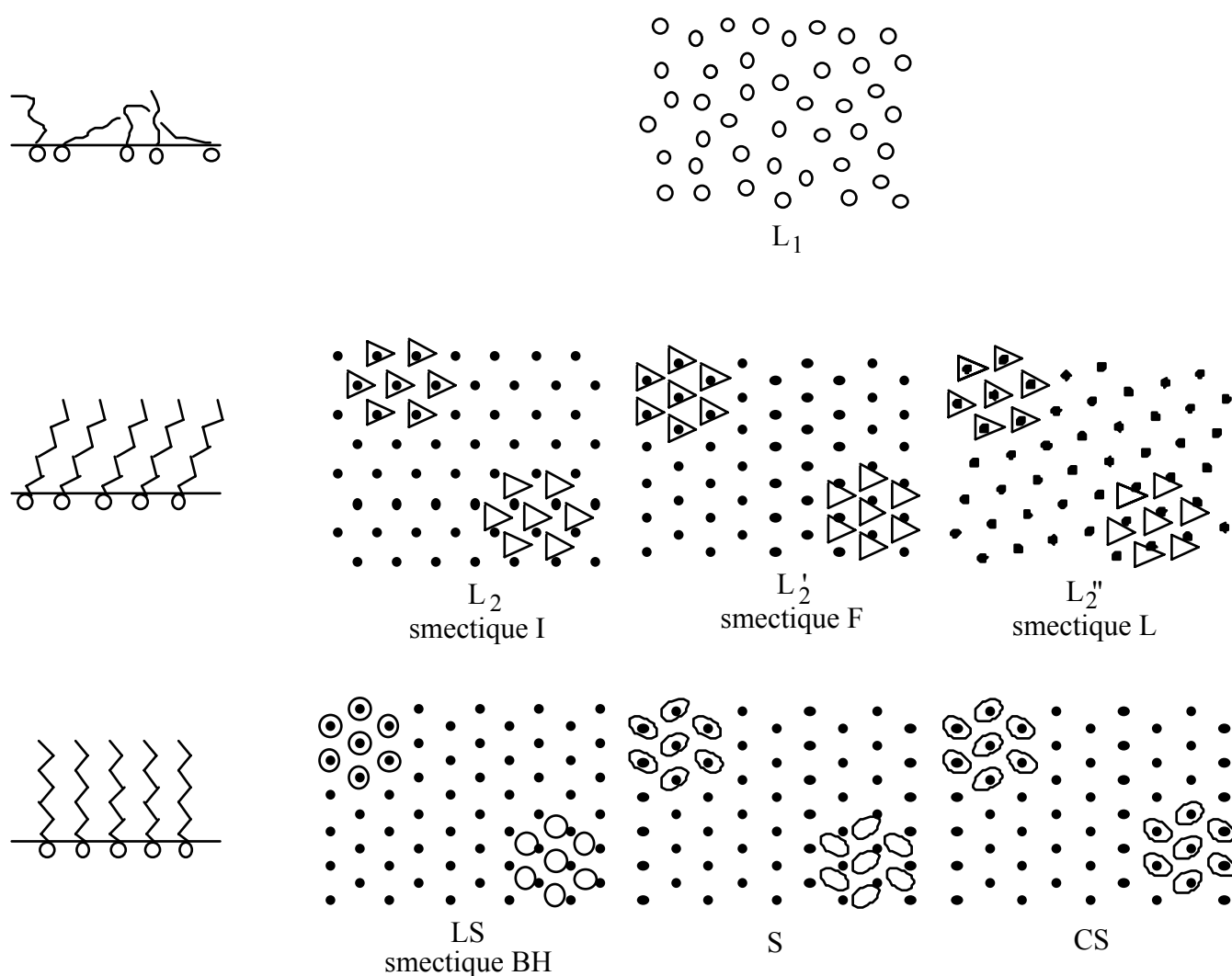


figure I.9 : arrangement des molécules amphiphiles dans les différentes phases du diagramme I.8, avec le nom des phases correspondantes pour les cristaux liquides. A gauche est donnée une "vue" de côté, à droite des "vues" de dessus. En vue de dessus, les molécules sont représentées par des disques lorsqu'elles ont une symétrie de rotation par rapport à la verticale, des triangles lorsqu'elles sont inclinées, la flèche pointant vers la direction d'inclinaison, des ellipses lorsque les queues sont redressées mais que les têtes ont perdu leur degré de liberté de rotation autour d'un axe vertical. Pour les phases denses, on a reporté le motif à deux endroits dans le réseau, un décalage indique qu'il s'agit d'une mésophase. D'après Bibo 1991.

Adam	liquid expanded	close-packed heads	close-packed chains
Dervichian	liquid	mesomorphous	solid
Harkins	liquid expanded	liquid condensed	super-liquid solid
Lundquist	L ₁	L ₂	L ₂ ' L ₂ " LS S CS

figure I.10 : correspondance entre les nomenclatures utilisées par différents auteurs pour les phases des films de Langmuir

2. Les degrés de liberté d'une molécule dans un film adsorbé

a. Un milieu de dimension deux ?

Comme on va le voir dans la suite, la morphologie des phases dans les films de molécules amphiphiles est très riche. Ceci est lié au grand nombre de degrés de liberté des molécules amphiphiles les constituant. Aux degrés de liberté "purement bidimensionnels" des molécules, c'est-à-dire concernant les symétries et positions des molécules dans le plan, s'ajoute la multiplicité des conformations des queues aliphatiques.

b. La conformation des chaînes aliphatiques

A haute température, les chaînes aliphatiques sont libres de prendre des configurations spatiales très désordonnées, elles sont dites "fondues". Quand on diminue la température, ces défauts de configuration des chaînes sont progressivement éliminés. A basse température les chaînes sont étirées en conformation "zig-zag", ou "all-trans" (cf figure I.11).

Quand les chaînes sont étirées, elles peuvent être représentées par des segments rigides. On repère alors leur position, en coordonnées sphériques, par deux angles, définis en figure I.11 :

- l'angle de la chaîne avec la verticale – en d'autres termes la normale à la surface de l'eau – appelé dans la suite de ce manuscrit **angle d'inclinaison** et noté t .
- l'angle azimuthal correspondant, que je désignerai par la suite par "**angle azimuthal d'inclinaison**", et noté φ .

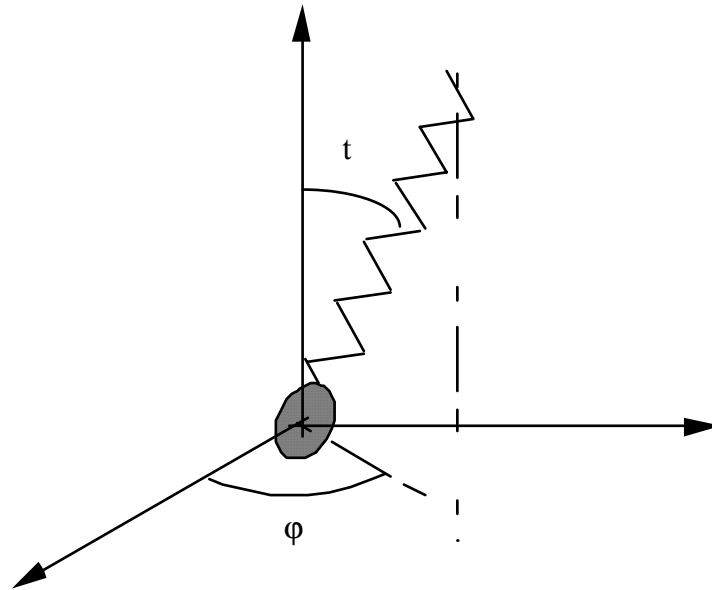


figure I.11 : angle d'inclinaison et azimuth d'une molécule amphiphile

c. L'arrangement des têtes polaires dans le plan

Les molécules peuvent être représentées par leurs projections sur la surface de l'eau, et on peut alors étudier les propriétés de ce milieu purement bidimensionnel. A haute température, tous les degrés de liberté internes des molécules sont libres, et on peut les représenter par de larges disques. Lorsqu'on descend la température, les degrés de liberté internes sont successivement perdus :

- d'abord la flexibilité des chaînes ; on représente alors les molécules par des cylindres, d'abord inclinés par rapport à la verticale, puis droits, donc dans le plan par des ellipses puis des disques ;
- ensuite, la liberté de rotation des têtes polaires ; on représente alors les molécules dans le plan par des objets allongés dans la direction de la plus grande dimension de la tête polaire.

Le degré d'ordre de ce milieu bidimensionnel peut être étudié. Il y a ici une particularité par rapport à la dimension trois : l'existence de phases intermédiaires entre le liquide et le solide, appelées **mésophases**, a été prédite théoriquement. Dans les solides existe un ordre à longue portée de la position des molécules. Dans les mésophases, l'ordre de position des molécules est à courte portée, comme dans le liquide, par contre l'orientation des liaisons entre une molécule et ses plus proches voisines possède un ordre à longue portée. Lorsque l'ordre sous-jacent est hexagonal, la mésophase est appelée **hexatique**. On n'a qu'une confirmation expérimentale indirecte de l'existence de telles phases (cf §3.c ci-dessous).

3. Les différentes phases

a. La phase gazeuse

Son domaine d'existence n'est pas représenté ici, il est aux pressions faibles et hautes températures. La structure de cette phase est la suivante :

- les chaînes carbonées sont au-dessus de leur "température de fusion", elles sont en conformation quelconque et sans doute couchées à la surface de l'eau.
- pour l'arrangement dans le plan, les propriétés sont les mêmes que pour un gaz tridimensionnel : les molécules sont à grande distance les unes des autres, sans ordre de quelque nature que se soit. La compressibilité de cette phase est très grande.

b. La phase liquide

Elle est nommée "phase L_1 " dans le diagramme de phase dessiné ici. C'est une phase liquide isotrope, du point de vue de l'arrangement bidimensionnel, appelée souvent "liquide expansé". Sa compressibilité est grande, beaucoup plus grande que ce qu'on attendrait par analogie avec le liquide tridimensionnel. Cette grande compressibilité est due à l'élimination progressive des défauts de conformation des chaînes quand les têtes se rapprochent.

c. Les mésophases inclinées L_2 , L_2' et L_2''

Les phases L_2 et L_2' sont des "mésophases inclinées verrouillées" :

- les chaînes aliphatiques sont étirées ; elles sont inclinées par rapport à la normale de l'eau, l'angle d'inclinaison est constant dans tout le film. Il diminue continûment lorsqu'on comprime le film, et des angles jusqu'à 29° ont été mesurés sur l'acide béhénique.
- l'ordre des molécules dans le plan est à courte portée en position, mais à longue portée en direction.
- θ et φ sont verrouillées : la direction azimuthale d'une molécule est déterminée par son environnement, elle est inclinée soit vers un premier voisin (phase L_2) ou vers un second voisin (phase L_2').
- le réseau local est celui qui correspond à un empilement compact d'ellipses : il est rectangulaire centré, ou si l'on préfère hexagonal avec un allongement dans la direction d'inclinaison.

Ce sont exactement les analogues des phases smectiques I et F des cristaux liquides. En outre, il y a sans doute liberté totale de rotation de la tête polaire autour de son axe.

Pour toutes les mésophases, il est important de noter que la preuve de l'existence d'un ordre orientationnel à longue portée de l'arrangement des molécules dans le plan ne peut être qu'indirecte : c'est en constatant par diffraction de rayons X que les molécules sont inclinées dans des directions liées au réseau et en observant par microscopie un ordre à

longue portée de la direction azimuthale d'inclinaison qu'on montre que l'ordre orientationnel du réseau est à longue portée.

L'existence d'une phase supplémentaire, la L_2 , a été observée sur les diagrammes de phases construits par des mesures thermodynamiques [Bibo 1991]. Elle n'a cependant pas encore été observée dans les expériences de diffraction de RX. C'est sans doute l'analogue de la phase smectique L des cristaux liquides, c'est-à-dire une "mésophase inclinée verrouillée" avec les molécules inclinées cette fois dans une direction intermédiaire entre premier et second voisin.

d. La phase "super-liquide" LS

Les chaînes sont redressées, elles sont perpendiculaires à la surface de l'eau.

C'est aussi une mésophase, cette fois un vrai "hexatique" : il y a liberté de rotation de la molécule autour de son axe vertical, par conséquent elle peut être représentée comme un cylindre et sa section par la surface de l'eau comme un disque ; le réseau sous-jacent est celui qui correspond à un empilement compact de disques : il est hexagonal.

e. La "fausse" phase solide S («solid»)

Elle est presque identique à la phase LS, à la différence près que le degré de liberté de rotation de la tête autour de son axe vertical est perdu. L'arrangement correspondant des molécules non symétriques (les têtes ont perdu leur degré de liberté de rotation), que l'on a représentées par des ellipses, est donné en figure I.7 : la maille est là aussi rectangulaire centrée. Le motif est donné par Möhwald et al, mais sans justification satisfaisante. En effet le raisonnement est basé sur les règles d'extinction des pics, et leur intensité relative, qu'il est bien difficile de vérifier quand on a seulement deux pics.

f. La "vraie" phase solide CS («condensed solid»)

C'est la phase solide correspondant à la phase S : même maille rectangulaire centrée, même motif – toujours pas de justification satisfaisante –, mais vrai ordre solide : l'ordre de position est à longue portée. Sa compressibilité est très faible.

CHAPITRE II

Méthodes expérimentales

Dans ce chapitre sont décrites les méthodes expérimentales utilisées au cours de cette thèse : précautions générales prises au cours des manipulations, mesures de tension superficielle, et surtout microscopie à l'angle de Brewster. Le principe et la réalisation technique de l'instrument sont décrits en détails.

A. Précautions générales dans l'étude des monocouches

Les molécules amphiphiles ne forment qu'un film d'épaisseur monomoléculaire à la surface de l'eau, elles sont donc toujours en très faible quantité par rapport aux molécules d'eau mais peuvent aussi l'être par rapport aux impuretés si des conditions suffisantes de propreté ne sont pas prises.

Il convient d'abord d'utiliser une eau la plus pure possible. Les contaminants amphiphiles sont bien entendu les plus gênants, mais les ions ont aussi une grande influence, en particulier ils modifient les interactions entre têtes polaires. Il a par exemple été montré que la présence d'ions divalents en solution dans l'eau modifie l'allure des isothermes. On a utilisé le dispositif commercial Millipore MilliRo-MilliQ, qui fournit une eau ayant une résistivité de 18 M Ω .cm et une tension superficielle compatible avec les valeurs données pour l'eau pure (environ 72,8 dyn/cm à 20°C).

Il faut ensuite nettoyer avec soin tout le matériel utilisé pour la préparation et le déroulement des expériences (fioles jaugées, récipients contenant l'eau, cuves, cristallisoirs de nettoyage...), et utiliser des matières inertes vis-à-vis de l'eau : verre, téflon, éventuellement acier inox... Le téflon est une matière plastique aujourd'hui couramment utilisée. Il a sur le verre l'avantage d'avoir une surface peu énergétique donc relativement facile à nettoyer et garder propre. La verrerie et les pièces en téflon sont nettoyées en général au mélange sulfochromique, les pièces métalliques avec des solvants organiques (acétone et alcool Prolabo Normapur ou Merck pour analyses).

Les molécules amphiphiles polluantes sont nombreuses : poussières grasses, substances amphiphiles organiques, provenant en général de l'expérimentateur, etc. Il faut donc manipuler avec précaution pour éviter la contamination ; les précautions élémentaires et minimales sont l'utilisation de gants et blouses dépoussiérés et la manipulation en atmosphère dépoussiérée, l'idéal étant évidemment la salle blanche, ou au moins l'emploi d'un couvercle. Nous nous sommes contentés au cours des expériences décrites dans cette thèse d'une salle que je qualifierai de "gris clair", nettoyée régulièrement à grande eau, peuplée uniquement d'êtres en surchaussures (et blouses en nylon pour les plus sérieux) dépoussiérées à l'entrée par un tapis collant. Cette salle est équipée d'un système de filtration de l'air. Même si ce n'est pas parfait l'efficacité de ces précautions s'est révélée réelle.

Enfin, on porte une attention particulière à la pureté des produits employés :

- les surfactants sont achetés chez Aldrich Chimie ou Sigma, avec une pureté (annoncée) de 99% au moins, et utilisés en général sans purification supplémentaire ;
- les chlorure de sodium, acide chlorhydrique et soude employés pour changer la salinité ou le pH des solutions sont achetés chez Prolabo, qualité Normatom, ou chez Merck, pureté 99,9 %.

B. Le microscope à l'angle de Brewster

La mesure de l'ellipticité de la lumière réfléchiée par une interface permet d'accéder à certaines de ses propriétés. Dans les ellipsomètres conventionnels la largeur du faisceau est de l'ordre de 1 mm, et on ne peut pas étudier les structures dont la taille caractéristique est plus petite que 1 mm, par exemple les coexistences de phase dans les films de Langmuir. Cependant des ellipsomètres avec une meilleure résolution spatiale ont été construits. Dans le premier, conçu par Stilbert et Sandström [Stilbert 1983], le faisceau incident est focalisé sur un point et balaie la surface, une résolution spatiale de 10 μm est ainsi obtenue ; malheureusement le temps de construction d'une image est trop long pour permettre l'étude des monocouches à la surface de l'eau, car ce sont des objets qui se déplacent. Dans un deuxième modèle, conçu par Erman et Theeten [Erman 1983] et amélioré par Beaglehole [Beaglehole 1988], une image avec contraste ellipsométrique est réalisée, avec une résolution latérale de 2 μm , mais elle n'est au point que sur une bande de faible largeur. Si on veut étudier les transitions de phase dans les films de Langmuir et la croissance d'une phase dans l'autre, il faut donc concevoir un autre instrument.

1. Principe du microscope à l'angle de Brewster

Il est basé sur les propriétés de réflectivité d'une interface. Une interface de Fresnel, c'est-à-dire parfaitement plane et infiniment mince, sépare un milieu d'indice n_1 , s'étendant dans le demi-espace $z > 0$, d'un milieu d'indice n_2 , s'étendant dans le demi-espace $z < 0$. Les deux milieux sont supposés transparents et non-actifs optiquement. On éclaire cette interface par un faisceau de lumière parallèle polarisée rectilignement, venant des z positifs. Si le champ électrique est dans le plan d'incidence, l'onde est dite polarisée p, s'il est perpendiculaire au plan d'incidence, l'onde est dite polarisée s. La valeur du coefficient de réflexion r du champ électrique par l'interface dépend de la polarisation, s ou p, et de l'angle d'incidence, θ , de l'onde.

Les variations de r_p et de $-r_s$ en fonction de θ sont données en figure II.3. On remarque en particulier que le coefficient de réflexion r_p s'annule pour une incidence dite "**de Brewster**" et définie par :

$$\text{tg } \theta_B = n_2/n_1$$

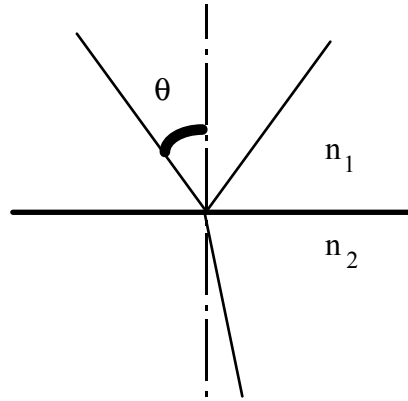
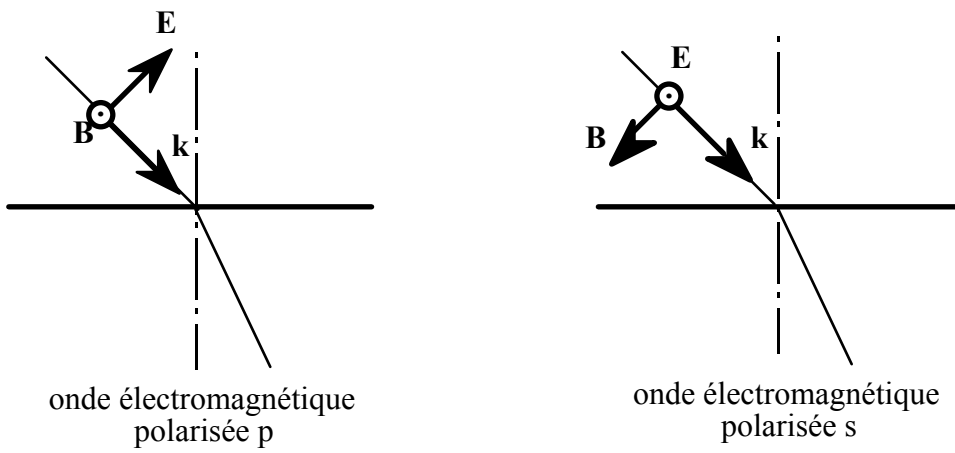


figure II.1 : réflexion et réfraction de la lumière sur une interface



onde électromagnétique polarisée p

onde électromagnétique polarisée s

figure II.2 : polarisation des ondes électromagnétiques

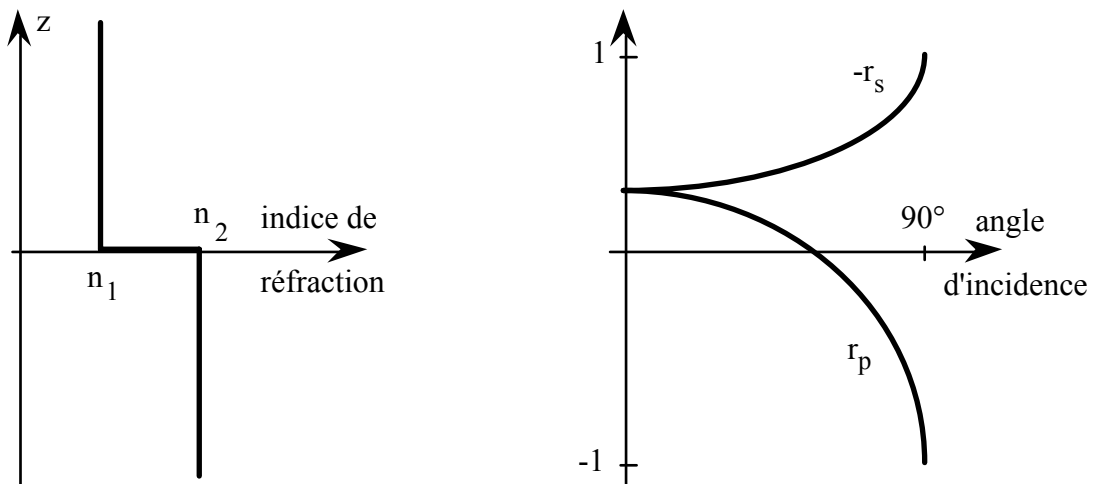


figure II.3 : réflexion sur une interface de Fresnel

Les interfaces réelles ont une épaisseur non nulle, une rugosité et éventuellement une anisotropie. Leur coefficient de réflexion r_p présente un minimum à l'incidence de Brewster mais n'est pas parfaitement nul ; il acquiert une faible valeur, dépendant fortement des propriétés de l'interface. Cette faible contribution est imaginaire pure (déphasée de $\pi/2$ par rapport à r_s), si bien qu'il est impossible d'annuler de nouveau r_p pour une autre valeur de θ . Les différentes contributions à cette valeur sont :

(i) une contribution de rugosité, c'est-à-dire d'écart à la planéité. La rugosité des interfaces liquides est due aux fluctuations thermiques. Pour les monocouches à la surface de l'eau, la tension superficielle est grande et les fluctuations thermiques sont de faible amplitude, on les négligera donc toujours dans la suite. Cette approximation introduit une faible erreur sur l'épaisseur des films – environ 3\AA , c'est la rugosité de l'eau.

(ii) une contribution d'épaisseur de l'interface ; il convient plutôt de parler de "zone interfaciale" de transition entre les deux milieux plutôt que d'interface. Elle est en général d'épaisseur moléculaire. En outre, lorsqu'une interface eau-air – ou eau-huile – est recouverte d'une monocouche, elle acquiert une épaisseur supplémentaire, due à l'existence de la monocouche.

(iii) une éventuelle contribution de biréfringence de la zone interfaciale. Dans le cas qui nous intéresse, certaines monocouches denses présentent une anisotropie optique. Cette anisotropie peut augmenter de manière assez conséquente la valeur du coefficient de réflexion. Un calcul est donné au chapitre III, dans un cas particulier.

Le coefficient de réflexion r_s , au contraire, est non nul dans le cas idéal, et on peut négliger sa modification due à la non-idéalité de l'interface. A l'incidence de Brewster, on pourra donc de façon équivalente s'intéresser aux propriétés du coefficient de réflexion r_p ou de l'**ellipticité**, c'est-à-dire le rapport des coefficients de réflexion pour les ondes p et s :

$$\rho(\theta) = r_p(\theta)/r_s(\theta)$$

On peut écrire :

$$r_p(\theta_B) = r_s(\theta_B) \cdot \rho(\theta_B) \cdot \left(r_s(\theta_B) \right)_{\text{interface parfait}} \cdot \rho(\theta_B)$$

Revenons plus en détails sur la contribution à l'ellipticité d'une interface réelle due à son épaisseur. Nous utilisons pour cela le modèle développé par Drüde en 1891. L'interface est modélisée par un milieu continu, compris entre les plans $z = 0$ et $z = L$, dans lequel l'indice de réfraction n passe continûment de la valeur n_1 à la valeur n_2 (cf figure II.4). Dans le cadre de ce modèle, on montre que les ondes réfléchies p et s à l'angle de Brewster sont en quadrature ; en d'autres termes, l'ellipticité à l'angle de Brewster est imaginaire pure. Au premier ordre en L/λ (où λ est la longueur d'onde de la lumière) :

$$\rho(\theta_B) = i\rho_B \quad \text{avec} \quad \rho_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} \int_0^L \frac{(n^2(z) - n_1^2)(n^2(z) - n_2^2)}{n(z)^2} dz \quad (1),$$

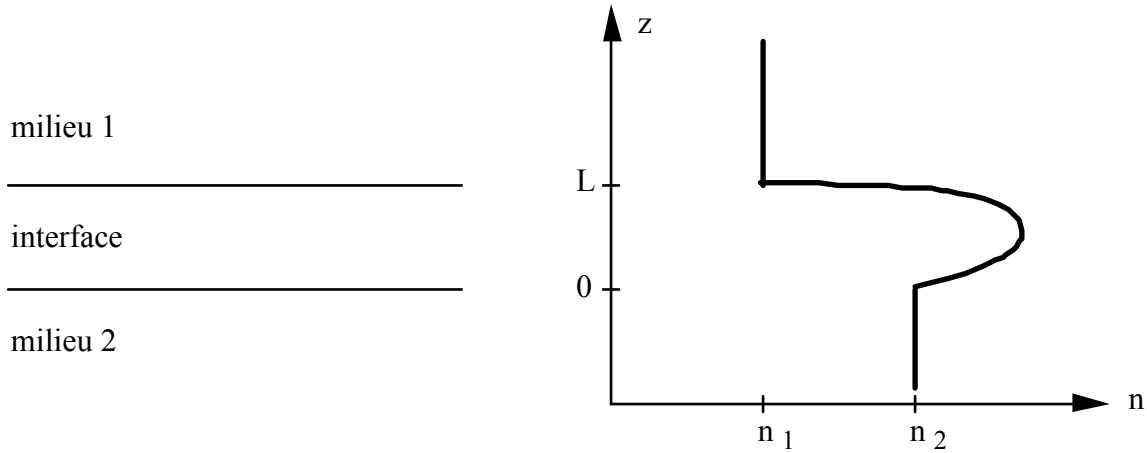


figure II.4 : zone interfaciale entre deux milieux

Le modèle peut être encore simplifié, si on suppose qu'existe simplement à l'interface une couche d'épaisseur L d'un milieu homogène d'indice n . Alors

$$\rho_B = \pi \frac{L}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} \frac{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}{n^2} \quad (2)$$

Considérons le cas particulier de la surface libre de l'eau, recouverte d'un film de molécules amphiphiles. Le milieu 1 est alors l'air, d'indice 1, le milieu 2 l'eau, d'indice 1.33, **l'angle de Brewster vaut 53°** . Le milieu intermédiaire est une mono – ou multi – couche, constituée essentiellement de molécules amphiphiles. Son épaisseur L varie de quelques Angströms pour une monocouche diluée à quelques dizaines d'Angströms – cela dépend de la longueur de la queue hydrophobe de la molécule – pour une monocouche dense. Son indice de réfraction est en général plus grand que celui de l'eau, car essentiellement dû à des chaînes aliphatiques, qui ont un indice plus grand que celui de l'eau, ρ_B est alors positif. Par contre l'ellipticité ρ_o d'une surface d'eau pure est négative. La présence d'une monocouche ajoute un terme ρ_B positif, en général plus grand que $2|\rho_o|$. La réflectivité (en intensité) $|r_p|^2$ d'une monocouche est donc en général plus grande que celle de l'eau pure, et augmente, par l'intermédiaire de $n(z)$, avec la densité de la monocouche. En particulier, si le film est une monocouche en transition de phase du premier ordre, les deux phases en coexistence, qui n'ont pas la même densité, n'ont pas les mêmes coefficients de réflexion. On pourra donc de cette manière **visualiser la coexistence de deux phases dans un film de surfactant pur**, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter des sondes fluorescentes.

Il peut cependant arriver dans des cas très exceptionnels – le cas du PDMS est le seul que je connaisse – que la présence d'une monocouche annule quasiment l'ellipticité : elle est alors vue plus sombre que la surface d'eau pure.

De même le coefficient de réflexion (en intensité) de n couches augmente rapidement avec n – en n^2 dans le modèle simple décrit plus haut – et on pourra donc visualiser la coexistence de couches d'épaisseurs différentes.

C'est le principe du **microscope à l'angle de Brewster**. L'interface eau-air, recouverte d'un film (en général une monocouche), est éclairée par un pinceau de lumière parallèle polarisée dans le plan d'incidence. Un objectif récupère la lumière réfléchie et diffractée par cette surface, et en forme l'image, sur laquelle apparaissent les domaines de coexistence de phase.

Une modification peut être apportée à ce principe. On peut ajouter une lame quart d'onde sur le chemin du faisceau incident, et un analyseur sur le chemin du faisceau réfléchi. On ajuste la position de la lame quart d'onde pour que l'un de ses axes soit dans le plan d'incidence. On introduit alors une (faible) composante s au champ électrique :

$$E_p = E_o \cos\varphi \cos(\omega t)$$

$$E_s = E_o \sin\varphi \cos(\omega t)$$

La lame quart d'onde introduit un déphasage de $\pi/2$ entre les deux composantes du champ :

$$E_p^i = E_o \cos\varphi \cos(\omega t)$$

$$E_s^i = E_o \sin\varphi \sin(\omega t)$$

Après réflexion sur une monocouche isotrope, le champ électrique devient :

$$E_p^r = E_o r_s(\theta_B) \rho_B \cos\varphi \sin(\omega t)$$

$$E_s^r = E_o r_s(\theta_B) \sin\varphi \sin(\omega t)$$

Ses deux composantes sont en phase, on va pouvoir les ajouter en les projetant sur l'axe de l'analyseur. Celui-ci faisant un angle α avec le plan d'incidence, l'intensité de la lumière transmise par l'analyseur est de la forme :

$$I_r = I_o |r_s(\theta_B)|^2 (\cos\varphi \cos\alpha \rho_B + \sin\varphi \sin\alpha)^2$$

Si l'on désire visualiser la coexistence de deux phases d'une monocouche, la polarisation de la lumière incidente étant fixée, il est possible d'ajuster l'angle de l'analyseur – ou l'angle de l'analyseur étant fixé, d'ajuster la polarisation de la lumière incidente – de manière à annuler la lumière réfléchie par l'une des phases. On peut ainsi augmenter le contraste entre deux phases lumineuses.

L'analyseur permet aussi, avec une lumière incidente polarisée p et en l'absence de lame quart d'onde, tout simplement d'analyser la polarisation de la lumière réfléchie par la monocouche. Cette possibilité a été largement exploitée pour étudier l'anisotropie des monocouches.

2. Mise en œuvre de ce principe

Le microscope à l'angle de Brewster qui a servi à toutes les expériences de cette thèse a été conçu par Jacques Meunier, dessiné par Georges Tréneç et réalisé par Jacques Kerboriou à l'atelier du LPS. J'y ai moi-même apporté quelques modifications et compléments, et j'en ai assuré la mise au point.

Un microscope basé sur le même principe a été développé parallèlement et indépendamment par un groupe allemand [Hönig 1991]. Sa mise en œuvre est un peu différente de la nôtre.

Par ailleurs, un groupe allemand de Mayence [Reiter 1992] a récemment mis au point un ellipsomètre optique, qui permet d'obtenir des renseignements quantitatifs sur l'ellipticité d'une monocouche avec une résolution latérale de l'ordre de 10 μm .

Une photo et un plan détaillé du microscope à l'angle de Brewster sont donnés en figures II.5 et 6. En amont du microscope se trouve un laser à argon, il fournit un faisceau polarisé et légèrement divergent de lumière bleue ($\lambda = 454 \text{ nm}$), il peut délivrer une puissance maximale de deux watts, la puissance couramment utilisée est de 0,1 à 1 W environ. Un premier objectif Ob_1 fait converger le faisceau sur la face d'entrée d'une fibre optique monomode qui permet d'acheminer ce faisceau jusqu'au bras d'entrée du microscope. L'utilisation d'une fibre optique présente un triple avantage : elle permet une position relative quelconque du laser et du microscope, elle permet un réglage très aisé de l'angle d'incidence et réalise un "nettoyage" efficace du faisceau laser¹. En sortie de fibre se trouve un deuxième objectif Ob_2 , au foyer objet duquel on place le point d'où diverge le faisceau sortant de la fibre optique ; on réalise ainsi un faisceau parallèle. Le réglage des positions relatives de la face d'entrée de la fibre du laser et du premier objectif d'une part, et de la face de sortie de la fibre et du deuxième objectif d'autre part doit être très précis. Ces réglages fins sont réalisés grâce à des platines NCR de réglage précis de position dans lesquelles sont montées les extrémités de la fibre optique. Un schéma détaillé en est donné en figure II.7. Le jeu d'objectifs Ob_1 et Ob_2 est commercialisé avec le support. En changeant le grossissement de ces objectifs, on peut changer le diamètre du faisceau parallèle réalisé. Nous disposons de deux jeux d'objectifs : les uns, de grossissement 20, permettent de réaliser un faisceau parallèle de trois millimètres de diamètre, les autres, de grossissement 60, un faisceau d'un peu moins d'un millimètre de diamètre. Il faut trouver un compromis entre la largeur du champ à éclairer et la perte de puissance. En effet la taille de la tache éclairée doit dépasser

¹ Le but de l'opération est d'obtenir un faisceau cylindrique d'éclairage uniforme. Ceci est d'habitude réalisé grâce au dispositif suivant : on fait converger le faisceau laser sur un diaphragme qui a juste le diamètre de la première tache d'Airy. L'utilisation d'une fibre optique permet de se dispenser de cette étape.

un peu le champ d'observation de l'objectif, car l'éclairage est plus faible et de moins bonne qualité au bord du faisceau qu'au centre (profil gaussien), mais à puissance totale égale, plus le champ est large, moins l'éclairage local est intense. Malheureusement la platine étant conforme aux standards japonais, il n'a pas été possible d'y monter des objectifs européens, il a donc fallu se contenter des modèles commercialisés par le constructeur : les objectifs de grossissement 20 donnent un faisceau trop peu intense, les objectifs de grossissement 60 (que nous avons utilisés pour toutes les images présentées dans la suite) un faisceau pas tout-à-fait assez large. Cet effet est d'ailleurs visible sur les images présentées dans cette thèse : l'éclairage est gaussien, il n'est pas uniforme sur toute l'image.

Par ailleurs les dioptres d'entrée et de sortie de la fibre optique doivent être bien plans et présenter le moins de défauts possibles, pour que le maximum de lumière soit transmis, et que l'éclairage du faisceau soit le plus uniforme possible ; en effet des irrégularités de la surface des dioptres provoquent des diffractions et des interférences qui donnent un faisceau "granuleux". Il n'est pas question de polir ces dioptres, puisque le rayon de la fibre est inférieur au millimètre. Il faut donc la cliver, grâce à un appareil commercial, spécialement conçu pour cet usage, mais dont l'emploi n'a pas toujours été évident. Le clivage s'est révélé une opération relativement délicate ; il a fallu cependant la renouveler de temps en temps, à cause de la fragilité de la fibre optique et de la maladresse de l'expérimentatrice.

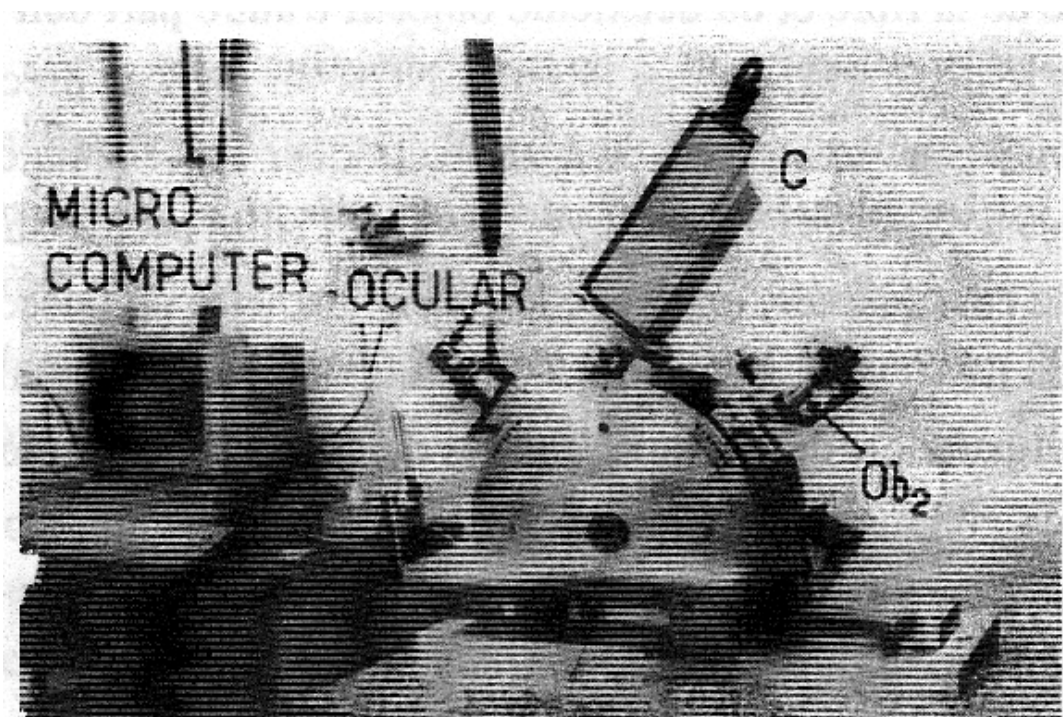


figure II.5 : le microscope à l'angle de Brewster

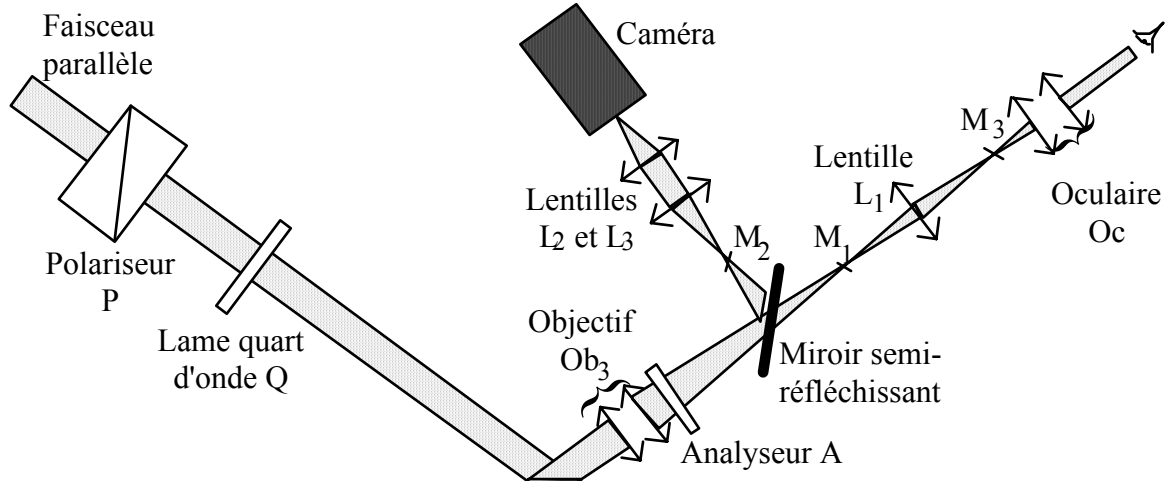


figure II.6 : schéma du microscope à l'angle de Brewster

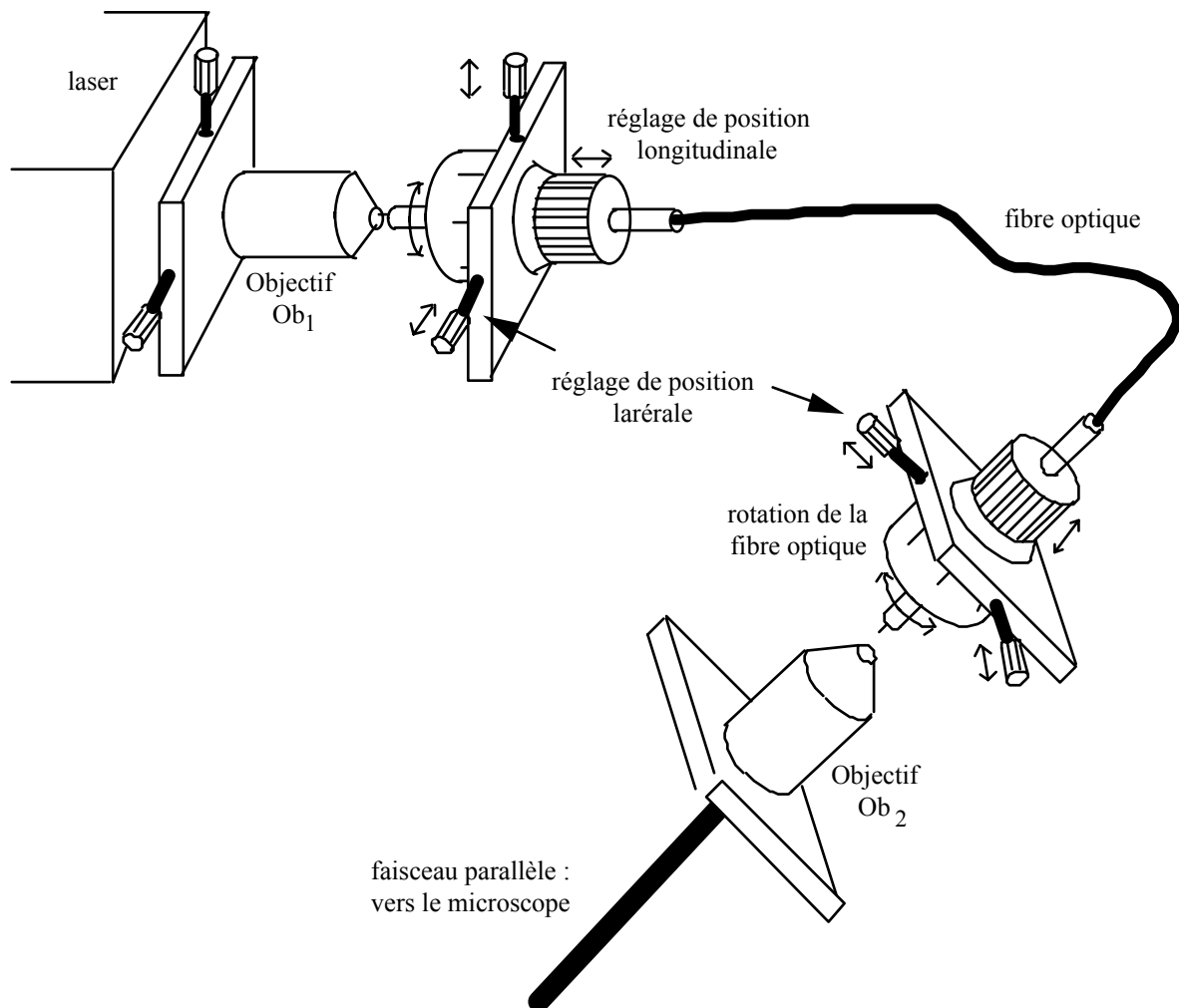


figure II.7 : réalisation d'un faisceau parallèle

La fibre optique est sensée conserver la polarisation. Elle ne le fait en réalité que médiocrement, sans doute parce qu'elle est vrillée. Il a donc été indispensable de mettre sur le faisceau un polariseur, noté P sur les figures ; il s'agit d'un glan Taylor. Ce glan Taylor est monté dans une platine de rotation Microcontrôle permettant un réglage précis de la polarisation. En aval on place éventuellement une lame quart d'onde Q, elle aussi montée dans une platine de rotation Microcontrôle. Un petit diaphragme permet ensuite de supprimer la lumière diffusée en dehors du faisceau parallèle. Cette lumière parasite provient en grande partie du faisceau s, qui est simplement réfracté perpendiculairement au faisceau p dans le glan Taylor, mais n'est pas totalement absorbé.

Le rendement de ces étages d'acheminement et de polarisation du faisceau laser est relativement faible – 30% quand la fibre optique est très bien clivée et pas trop vrillée. La puissance réellement utilisée est donc en général de l'ordre de 30 à 150 mW.

La lumière est alors réfléchi par la surface libre de l'eau. Sur l'autre bras, un objectif Ob₃, suivi d'un miroir semi-réfléchissant, permet de former l'image de la surface de l'eau en deux points M₁ et M₂. 20% de la lumière sont transmis pour la réalisation de l'image en M₁ ; une lentille L₁ de focale 25 mm forme l'image de M₁ en M₃, à 100 mm de M₁ ; derrière M₃ est placé un oculaire Oc pour une observation à l'œil ; l'objectif Ob₃ et l'oculaire Oc sont conçus pour travailler ensemble, avec le minimum d'aberrations possible, mais la distance de travail (160 mm) était trop courte, et a dû être rallongée par l'interposition de L₁. D'autre part 80% de la lumière sont réfléchis pour former une image en M₂ ; M₂ est au plan objet d'une lentille L₂, suivie d'une deuxième lentille L₃ ; ce système de deux lentilles forme l'image de M₂ sur la face d'entrée d'une caméra vidéo Hamamatsu C2400 très sensible – 10⁻³ lux.

Derrière l'objectif est éventuellement interposé un analyseur A.

L'axe du système optique d'observation n'est pas normal à la surface de l'eau, qui ne se trouve donc pas dans le plan focal du microscope. Par conséquent, et grâce à la profondeur de champ de l'objectif – elle est ici d'une quinzaine de microns –, seule une étroite bande de la surface est au point. Pour former une image de taille raisonnable on est donc amené à former successivement les images nettes de bandes contiguës de la surface et à les juxtaposer. L'objectif peut se déplacer suivant son axe grâce à une unité de déplacement micrométrique. La figure II.8 permet de comprendre le principe du changement de mise au point : quand on déplace l'objectif, l'intersection de la surface de l'eau et du plan de mise au point de l'objectif se déplace, la bande au point balaie la surface.

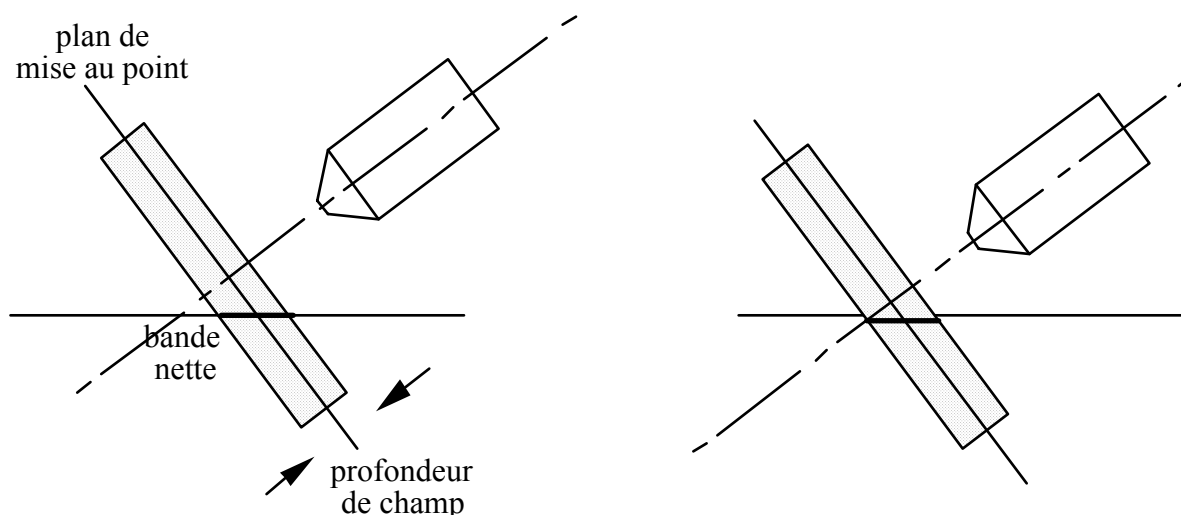


figure II.8 : principe du changement de mise au point

La construction des images est réalisée grâce à un pilotage par ordinateur à la fois de la mise au point et de la prise d'images. L'ordinateur utilisé est un Macintosh IIx équipé d'une carte d'interfaçage NuBus, pilotant un moteur pas à pas Microcontrôle, et d'une carte d'acquisition d'images Data Translation, reliée à la caméra vidéo. Pour une position donnée du moteur, la bande nette de l'image est transférée à l'ordinateur, puis le moteur est déplacé de telle sorte que la bande juste contiguë devienne nette à son tour, elle est alors transférée à l'ordinateur et ainsi de suite. On réalise ainsi une image complète. L'image est discrétisée en "pixels" et un niveau de gris (de 0 pour noir à 255 pour blanc) est attribué à chaque pixel. L'image est donc stockée sous forme d'un tableau de nombres.

Ce principe de formation de l'image apporte une limitation au microscope : il faut environ trois secondes pour prendre une image. Ce temps se partage de la façon suivante :

- un peu plus d'une seconde de temps cumulé de déplacement du moteur ;
- plus d'une seconde et demie d'attente et de transfert d'image : la caméra forme une image complète tous les quizièmes de seconde, le temps minimal pour avoir 25 images différentes – c'est le nombre de bandes nécessaires pour former une image, cf infra – est donc environ 1,7 seconde ;

Il est donc impossible d'étudier avec cet appareil des phénomènes de dynamique rapide. Cependant des modifications sont possibles (et envisagées) pour améliorer la rapidité de l'appareil : on peut améliorer les performances de l'ordinateur, et celles du moteur en l'équipant d'un codeur optique. Cependant on ne peut pas descendre au-dessous des 1,7 s fatidiques, à moins de diminuer le nombre de bandes nécessaires pour constituer une image en augmentant la profondeur ; mais on perd alors en résolution.

L'appareil développé par Möbius et Hönig [Hönig 1991] diffère du nôtre sur ce point : l'étage de visualisation est simplement constitué d'une lentille et d'une caméra ; la profondeur de champ est plus grande – une centaine de microns d'après leurs images –, ce

qui permet l'acquisition en une seule fois d'une image de taille raisonnable à peu près au point partout. Cette simplification rend l'appareil moins lourd ; il en existe une version commerciale. Malheureusement cette technique a les inconvénients de ses avantages : l'ouverture est faible, donc la résolution mauvaise.

Cependant l'image ainsi obtenue est déformée : à cause – toujours – de l'inclinaison de l'axe de visualisation par rapport à la normale de la surface, un cercle est vu elliptique. Il faut donc lui faire subir une affinité orthogonale. Ceci est réalisé par le programme d'acquisition d'images par des opérations simples sur les colonnes du tableau de niveaux de gris. Si on ajoute ce traitement, le temps d'acquisition d'une image est augmenté d'un peu moins de deux secondes.

A titre d'exemple, pour un objectif x16, et un jeu de lentilles L_2 et L_3 de focales 40 et 80 mm, on peut obtenir une image de $730 \mu\text{m} \times 640 \mu\text{m}$ résolue à $1.5 \mu\text{m}$. Cette bonne résolution est obtenue grâce à la grande ouverture de l'objectif Ob_3 (0,17) : la résolution théorique de cet objectif, donnée par le critère de Rayleigh, est : $\frac{1.22\lambda}{2 \times 0.17} \approx 1.5 \mu\text{m}$. On devrait en principe avoir une résolution un peu moins bonne, puisque la totalité de la lumière n'est pas utilisée pour la formation de l'image. On peut obtenir dans certaines conditions aussi bien que $1.5 \mu\text{m}$, sans doute parce qu'un critère moins fort que celui de Rayleigh est suffisant. On peut noter que la limite optique de résolution et celle due à la caméra (l'image est constituée de lignes, distantes de $1.5 \mu\text{m}$ environ) atteignent ici la même valeur. Avec un objectif plus grossissant, ayant une meilleure ouverture, on a pu obtenir des images mieux résolues : $1 \mu\text{m}$ environ.

La taille de l'image a été déterminée par visée d'une mire graduée (cf figure II.9). Noter au passage que le système optique présente une déformation en barillet non négligeable ; elle n'a pas été corrigée pour l'instant.

L'utilisation d'un laser comme source lumineuse nous permet de réaliser facilement un faisceau parallèle et relativement intense. Cependant la cohérence de la lumière laser ne facilite pas la tâche du microscopiste à l'angle de Brewster : la moindre imperfection optique donne lieu à des anneaux de diffraction et autres franges d'interférence. A titre d'exemple sur l'image II.10, on distingue nettement des franges dues à une légère rayure du traitement antireflet de la lentille L_1 et, en bas à droite, des anneaux d'égale épaisseur, dus à une petite imperfection de la face d'entrée de la caméra vidéo. Ces défauts sont par contre absents de l'image II.9, qui a été réalisée avec de la lumière blanche. L'intérêt de travailler en salle dépoussiérée s'en trouve renforcé. Un nettoyage régulier de toute l'optique s'est avéré en outre indispensable. Il n'a pourtant pas été possible de pallier à une lente dégradation de la qualité

de l'optique, donc des images. La solution idéale serait évidemment de décohérer la lumière du faisceau laser.

3. Lumières parasites

L'intensité de la lumière qu'on cherche à détecter est toujours très faible ; par exemple le coefficient de réflexion des phases les moins denses est de l'ordre de 10^{-8} en intensité, l'intensité incidente étant de l'ordre de 100 mW, répartie sur quelques millimètres carrés. Aussi faut-il prendre le maximum de précautions pour éliminer toute lumière parasite, dont l'intensité aurait tôt fait d'être supérieure à celles étudiées.

En premier lieu, le fond de la cuve, qu'elle soit en n'importe quelle matière, a évidemment un coefficient de réflexion bien plus grand que la surface de l'eau dans nos conditions expérimentales. Il faut donc éviter que le faisceau réfléchi au fond de la cuve soit renvoyé dans l'ouverture de l'objectif. Il a donc fallu travailler en cuve relativement profonde : quatre millimètres d'eau sont nécessaires. Or dans la visualisation des films de Langmuir, on a l'habitude de travailler en cuve la moins profonde possible, pour minimiser la convection dans la couche d'eau, qui fait défiler la monocouche. On s'est donc toujours placé près de ce minimum nécessaire de 4 mm d'eau. Cependant une surface solide standard est très rugueuse, et diffuse donc de la lumière dans un cône ouvert autour de la direction de réflexion – typiquement quelques degrés pour l'eau, mais cette valeur peut devenir bien supérieure pour du téflon par exemple. Comme ce n'est certainement pas la rugosité du fond des cuves que nous voulons étudier, il faut au maximum s'affranchir de cette lumière parasite. Plusieurs solutions ont été envisagées avec plus ou moins de succès au début de cette thèse. On a finalement réalisé le fond des cuves en verre poli de qualité optique ($\lambda/10$ à $\lambda/4$), qui ne diffuse quasiment pas la lumière. Cette solution donne d'excellents résultats, mais présente le désavantage d'être relativement onéreuse. Une autre solution consiste à placer au fond de la cuve une plaque noire qui absorbe la lumière ; elle est souvent utilisée en microscopie de fluorescence lorsque des problèmes de fluorescence du fond de la cuve sont rencontrés, et a également été retenue dans la version commerciale allemande du BAM.

En outre, il a fallu se débarrasser de toute lumière diffusée dans le corps du microscope, dont quasiment tous les éléments ont par conséquent été peints en noir.

Finalement, il faut aussi s'affranchir de la lumière ambiante, on a à cet effet enfermé toute l'optique de visualisation dans une carcasse métallique. Cependant l'obscurité dans la pièce s'impose toujours pour obtenir un bon contraste, ou même simplement une image sur des systèmes très peu lumineux ou très peu contrastés, ou pour obtenir une qualité d'image supérieure sur tout système.

4. Quelques mots sur l'informatique

L'acquisition et le traitement des images sont réalisés par le logiciel "Image", du domaine public, dont on dispose des fichiers source. Il possède toutes les fonctions d'un bon logiciel d'acquisition et de traitement d'images. Parmi les plus employées :

- acquisition d'images :
 - visualisation "en direct" de l'image donnée par la caméra, par lecture et réactualisation du contenu de la carte vidéo, tous les quinzièmes de seconde ;
 - prise d'image ;
 - réalisation de "films", c'est-à-dire de séquences d'images de la taille désirée prises à intervalles de temps réguliers ;
- traitement des images :
 - amélioration du contraste ;
 - mesure des distances et des angles ;
 - reconnaissance de domaines par sélection d'un intervalle de niveaux de gris, et mesures sur ces domaines (aire, plus grande et plus petite dimensions, périmètre...) ;
 - FFT (transformée de Fourier rapide) et FFT inverse.

En outre il est possible de programmer dans une unité particulière de ce logiciel des options personnelles pour l'acquisition et les traitement des images. C'est là qu'ont été ajoutées les séquences nécessaires à la prise d'image.



figure II.9 : image d'une mire par le microscope à l'angle de Brewster. La distance entre deux graduations est de $100\ \mu\text{m}$. Remarquer la déformation en barillet.

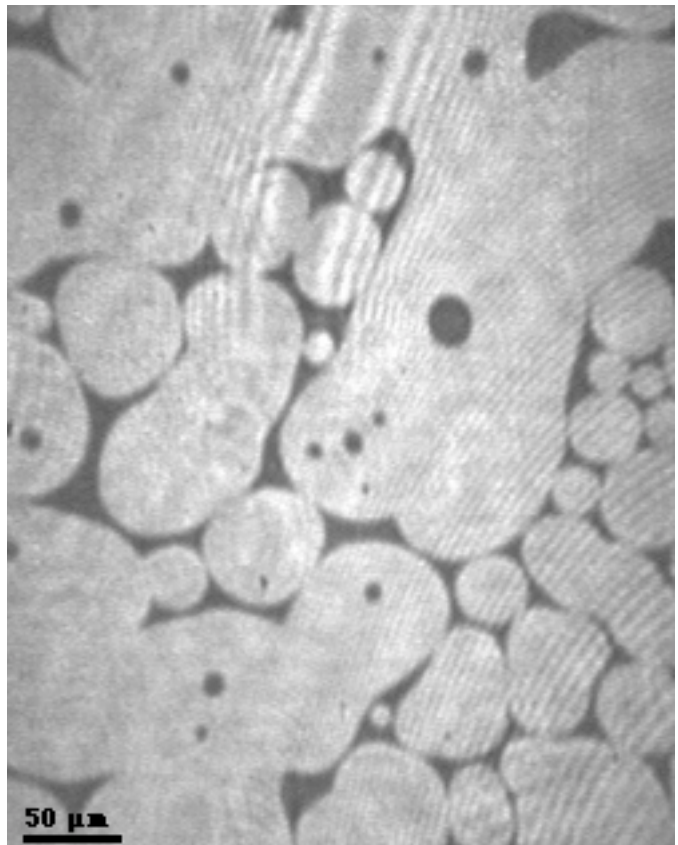


figure II.10 : exemple d'image réalisée avec le microscope à l'angle de Brewster. Noter la présence de franges d'interférence et de diffraction.

5. Quelques exemples d'images

Dans les pages qui suivent sont données quelques images réalisées avec le microscope à l'angle de Brewster, dans les différentes configuration d'observation possibles.

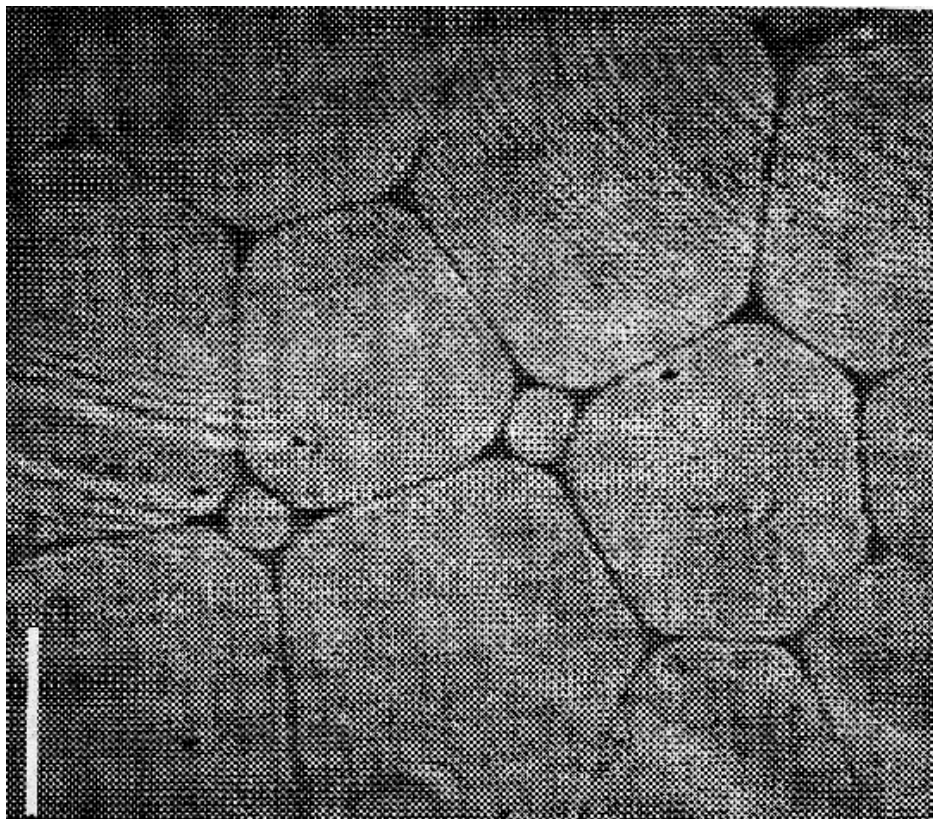


figure II.11 : polydiméthylsiloxane (PDMS) à la surface de l'eau. L'étude des films de ce polymère est décrite au chapitre VI. Dans les films de basse densité, il y a séparation latérale entre une couche dense en PDMS et une couche très peu dense en PDMS. L'ellipticité ρ_o de d'une surface d'eau est négative (cf §B.1) ; la présence d'une monocouche dense de PDMS ajoute un terme positif ρ_B , à peu près égal à $|\rho_o|$. La réflectivité de la couche de PDMS est donc inférieure à celle de l'eau pure : elle apparaît en noir, et c'est la surface d'eau pure qui apparaît lumineuse, sa réflectivité étant essentiellement due à sa rugosité. On est aux limites de sensibilité de l'instrument. La barre représente 100 μm .

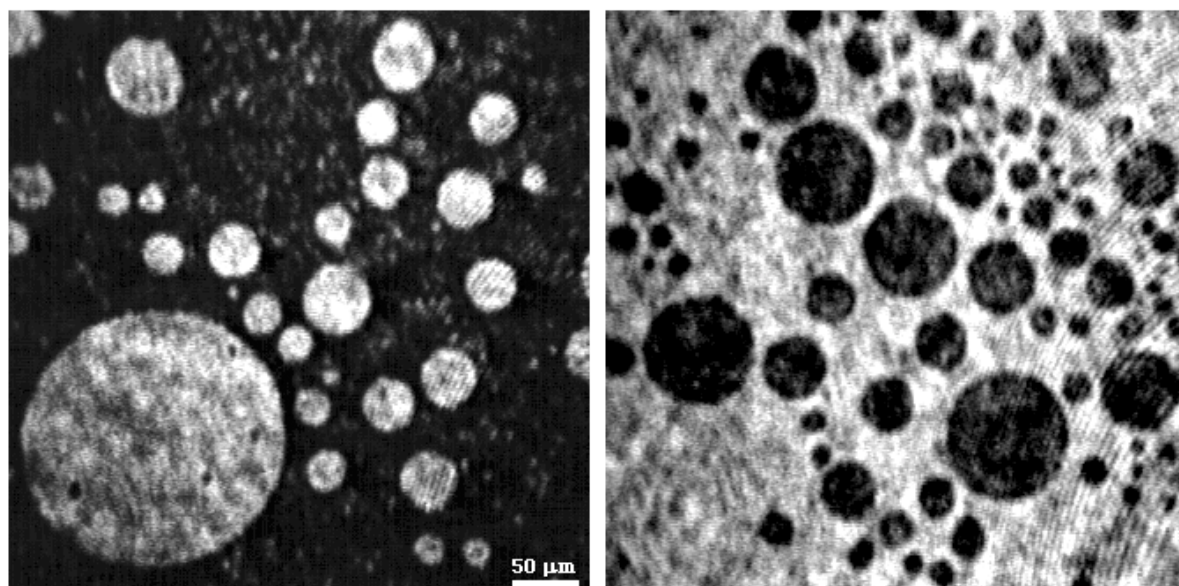


figure II.12 : acide myristique à la surface de l'eau ($\text{pH} \approx 2$), en transition liquide expansé-liquide condensé. L'image de gauche a été réalisée sans lame quart d'onde sur le faisceau incident, le liquide condensé, plus dense, apparaît plus lumineux. Sur l'image de droite, une inversion de contraste a été obtenue par ajout d'une petite composante s à la lumière incidente, d'une lame quart d'onde, et d'un analyseur sur le chemin de la lumière réfléchie : le liquide expansé apparaît cette fois plus lumineux.



figure II.13 : image d'un film anisotrope (décrit au chapitre V), réalisée en polarisation p et avec un analyseur sur le chemin de la lumière réfléchie. Les différents niveaux de gris correspondent à différentes orientations des axes du milieu.

C. Les cuves

1. Cuve sans compression

J'ai mentionné au paragraphe précédent que le fond des cuves à utiliser, ou tout au moins leur partie atteinte par le faisceau laser, doit être en verre poli optique.

Pour un certain nombre d'expériences, et en particulier pour toutes celles portant sur les films solubles, la compression n'est pas nécessaire. J'ai alors utilisé une cuve ronde en verre et téflon, de nettoyage et d'utilisation particulièrement aisées. Un schéma en est donné en figure II.14. Elle est constituée d'un disque en verre poli-optique – à $\lambda/4$ – et d'une couronne en téflon blanc (PTFE). Un usinage particulier de la couronne et un sertissage à chaud permettent une parfaite étanchéité de la cuve, tant à l'eau qu'aux solvants organiques : l'intérieur de la couronne de téflon est usiné en lèvre pointue ayant un diamètre inférieur d'un à deux millimètres à celui du disque de verre. Pour le montage de la cuve, la couronne est chauffée à 200°C, elle se dilate de plusieurs millimètres, le disque de verre est introduit à l'intérieur, et le serrage se fait au refroidissement. En outre le fait que la cuve soit seulement constituée de verre et de téflon permet un nettoyage aisé soit à l'alcool, soit au mélange sulfochromique.

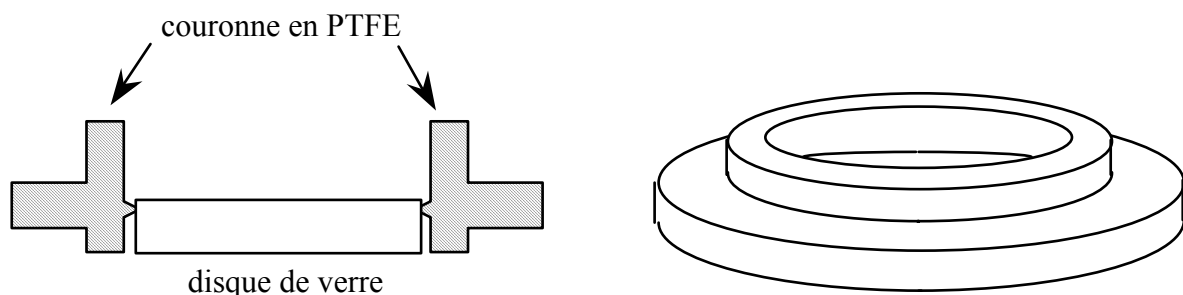


figure II.14 : cuve sans compression

Pour que la monocouche soit à l'abri de la contamination et des courants d'air – qui induisent un mouvement de la couche rendant son observation impossible –, pour réduire l'évaporation de l'eau et travailler en atmosphère saturée en eau, il convient de couvrir la cuve. La lumière diffusée par un couvercle standard en verre serait reçue par l'objectif et serait gênante. On a donc réalisé un couvercle en verre percé d'un trou, sur lequel est posé un prisme en ébonite. Dans ce prisme sont montées sans contrainte des lamelles couvre-objet, d'épaisseur 0,15 mm, attaquées en incidence normale. On minimise ainsi les problèmes de lumière parasite, mais on ne les supprime pas. En effet les lamelles couvre-objet ont en général une surface assez mal polies, ce qui dégrade la qualité du faisceau laser. Avec un choix attentif de lamelles, on peut cependant réaliser des images de qualité acceptable.

2. Cuve à compression

Pour les expériences sur les films de Langmuir, il s'avère rapidement indispensable de pouvoir comprimer. Les deux problèmes principaux rencontrés lors de l'élaboration d'une cuve de Langmuir utilisable avec le microscope à l'angle de Brewster sont :

- l'encombrement : la cuve doit pouvoir rentrer sous le microscope, en particulier elle ne doit pas faire plus de 14 cm de largeur hors tout.
- l'élimination de la lumière parasite : il a été résolu en réalisant une partie du fond de la cuve en verre poli optique (cf 1).

Une cuve à compression répondant à ces critères a été réalisée à l'atelier du LPS. Un schéma en est donné en figure II.15. Le socle est en cuivre, il est équipé d'une circulation d'eau permettant de thermostat. Il est recouvert d'une feuille de téflon autocollant. Un trou percé dans le fond de la cuve est fermé par un disque de verre poli-optique pour permettre le passage du faisceau laser. Les bords de la cuve sont constitués d'un cadre en téflon blanc serré sur le fond par un cadre en acier inox. La compression se fait par une barrière en téflon blanc, entraînée par l'intermédiaire d'une vis par un moteur pas-à-pas Microcontrôle. Ce moteur est piloté par ordinateur, ce qui permet de choisir la vitesse et le rapport de compression ou de décompression.

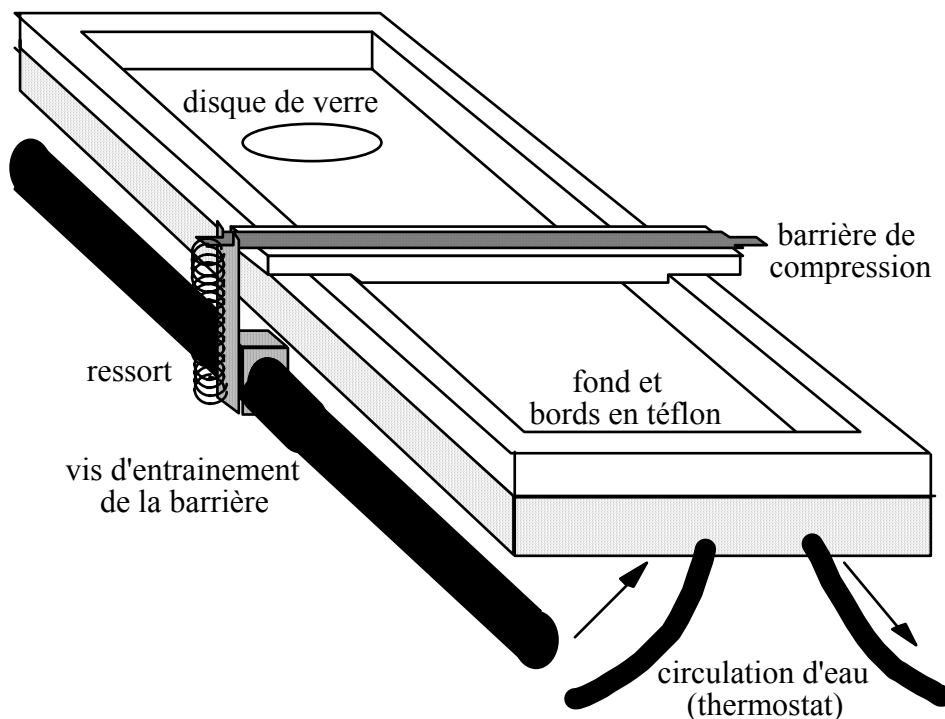


figure II.15 : cuve de Langmuir

D. Mesures de tension superficielle

Les mesures de tension superficielle réalisées au cours de cette thèse l'ont été par la méthode de la lame de Wilhelmy. La lame employée est en papier, pour palier à tous les problèmes de mouillage. Un capteur, commercial, acheté chez Riegler&Kirstein, permet de mesurer la force verticale qui s'exerce sur cette feuille trempée dans un liquide. Par ailleurs un système de rétroaction permet de fixer la hauteur h de la lame qui trempe dans le liquide. On est donc dans la première situation décrite dans la partie I.3. : h est fixé, on mesure une tension superficielle de référence, puis la mesure de ΔF permet de déterminer $\Delta\gamma$. Cette méthode est bien adaptée aux films de Langmuir : de l'eau est versée dans la cuve, la référence de tension superficielle est obtenue sur l'eau pure avant la déposition du film, puis on mesure directement $-\Delta\gamma = \pi$.

Pour l'étude des films solubles qui nous intéressent, cette méthode a été employée car elle a l'avantage de ne pas perturber la surface : la lame trempe constamment dans le liquide, on ne la déplace pas. Cependant, pour obtenir une tension superficielle de référence, il faut que h soit constant entre les différentes mesures. Il faut fixer le niveau de remplissage de la cuve, ce qui n'est réalisé – à l'œil – qu'à environ 0,5 mm près. La force mesurée n'est plus :

$$\Delta F_{\text{idéal}} = -2(e+1) \pi$$

mais :

$$\Delta F = \Delta F_{\text{idéal}} - \rho_e e l \Delta h g$$

Ceci introduit sur π l'incertitude : $\Delta\pi = \frac{\rho_e e l \Delta h g}{2(e+1)} \approx \frac{1}{2} \rho_e e \Delta h g$ – car e , de l'ordre de 0.12 mm, est négligeable devant 1 –, de l'ordre de **0,3 dyn/cm**.

Cependant la précision est sans doute moins bonne que 0.3 dyn/cm, car les dimensions de la feuille de papier sont mal définies, l'incertitude correspondante est : $\frac{\Delta\pi}{\pi} \approx$

$$\frac{-2\Delta e \pi}{-2e \pi} = \frac{\Delta e}{e} \approx \text{quelques pour-cent.}$$

CHAPITRE III

Quelques modèles

Dans ce chapitre sont développés quelques modèles utiles pour l'interprétation des résultats des chapitres suivants. On détermine d'abord la sensibilité du microscope à l'angle de Brewster aux anisotropies des monocouches. On s'intéresse ensuite à un développement de l'énergie libre d'une monocouche constituée de molécules inclinées. On développe enfin un modèle d'adsorption d'une monocouche à la surface d'une solution, limitée par le franchissement d'une barrière de potentiel.

A. Lumière réfléchi à l'angle de Brewster par une monocouche anisotrope

1.Méthode générale

On va calculer pour cela l'intensité réfléchi à l'angle de Brewster par une interface eau-air recouverte d'une monocouche d'épaisseur L , au premier ordre en L/λ . Ce calcul est inspiré de la méthode générale développée par Croce [Croce 1977], et appliquée en particulier aux rugosités d'une interface.

On s'intéresse à une monocouche de molécules amphiphiles à l'interface eau-air, qu'on éclaire à l'incidence de Brewster par un faisceau parallèle de lumière polarisée dans le plan d'incidence. On se place dans un repère fixe dans lequel l'axe (Oz) est choisi vertical vers le haut, l'axe (Ox) dans le plan d'incidence (et dans la surface de l'eau), l'axe (Oy) venant compléter le trièdre direct (cf figure III.1).

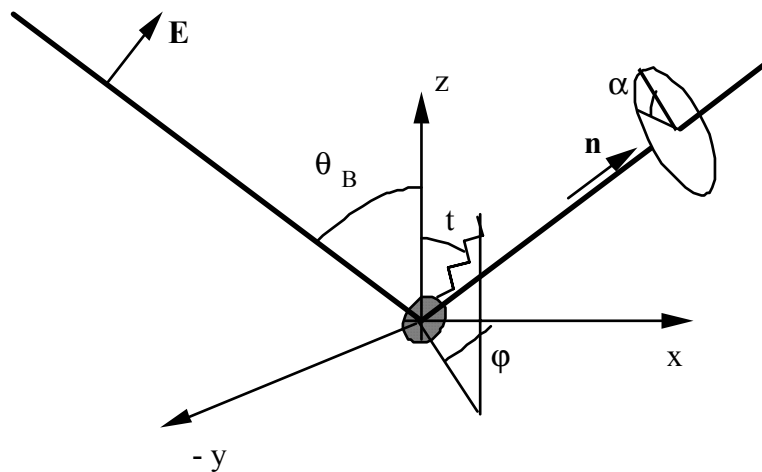


figure III.1 : notations

La monocouche est considérée comme un milieu homogène, de permittivité relative $\underline{\underline{\epsilon_r}}$ et de susceptibilité $\underline{\underline{\chi}}$; $\underline{\underline{\epsilon_r}}$ et $\underline{\underline{\chi}} = \underline{\underline{\epsilon_r}} - 1$ sont des grandeurs tensorielles, on note ϵ_{ij} et χ_{ij} leurs éléments, avec $i, j = x, y, z$. La relation de constitution du milieu pour le champ électrique $\underline{\underline{E}}$, le déplacement électrique $\underline{\underline{D}}$ et la polarisation $\underline{\underline{P}}$ s'écrit :

$$\underline{\underline{D}} = \epsilon_0 \underline{\underline{E}} + \underline{\underline{P}} = \epsilon_0 \underline{\underline{\epsilon_r}} \underline{\underline{E}} = \epsilon_0 (1 + \underline{\underline{\chi}}) \underline{\underline{E}}$$

Si on préfère garder un point de vue microscopique, il revient au même de considérer la monocouche comme une couche de dipôles de polarisabilité $\frac{L \underline{\underline{\epsilon_0 \chi}}}{n}$, où n est la densité surfacique de la monocouche, et L son épaisseur : chaque molécule porte un moment dipolaire rayonnant : $\underline{\underline{p}} = \frac{L \underline{\underline{\epsilon_0 \chi}}}{n} \underline{\underline{E}}$, où $\underline{\underline{E}}$ est le champ électrique total régnant dans la couche, somme des champs électriques incident, réfléchi et induit.

Pour calculer l'effet de la présence de la monocouche sur le coefficient de réflexion de l'interface au premier ordre en L/λ , il suffit de prendre l'approximation d'ordre 0 pour le champ électrique : juste au-dessus de la monocouche on prend comme champ électrique celui de l'onde plane incidente : $\mathbf{E}=\mathbf{E}_0 e^{i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}-\omega t)}$, avec $\mathbf{E}_0=E_0(\cos\theta_B;0;\sin\theta_B)$, $\mathbf{k}=\mathbf{k}(\sin\theta_B;0;\cos\theta_B)$ et $\mathbf{r}=(x;y;L^+)$. On écrit alors les conditions de continuité de \mathbf{E}_t et de D_n , ce qui permet de calculer \mathbf{E} , puis \mathbf{P} dans la couche :

$$\begin{cases} E_x = E_0 \cos\theta_B \\ E_y = 0 \\ D_z = \epsilon_0 E_0 \sin\theta_B \end{cases}$$

or $D_z = \epsilon_0 (\epsilon_{xz} E_x + \epsilon_{yz} E_y + \epsilon_{zz} E_z)$, d'où on déduit $E_z = E_0 \frac{\sin\theta_B - \epsilon_{xz} \cos\theta_B}{\epsilon_{zz}}$

Le champ réfléchi par l'interface eau-air étant nul, seul le rayonnement de la monocouche intervient dans la lumière réfléchie. Le champ rayonné par l'élément de surface $dx dy$ dans la direction \mathbf{n} et à la distance r vaut :

$$d\mathbf{E} = \frac{k^2}{4\pi\epsilon_0} (\mathbf{n} \wedge L\mathbf{P}) \wedge \mathbf{n} \frac{e^{i(kr-\omega t)}}{r} e^{i\Psi(x;y)} dx dy$$

$e^{i\Psi(x;y)}$ est un terme de phase, dépendant de x et de y , mais pas de la forme de χ .

Ici \mathbf{n} est la direction d'observation, $\mathbf{n} = (\sin\theta_B;0;\cos\theta_B)$, donc :

$$d\mathbf{E} = dx dy \frac{k^2 L}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{i(kr-\omega t+\Psi(x;y))}}{r} \begin{cases} \cos\theta_B (P_x \cos\theta_B - P_z \sin\theta_B) \\ P_y \\ -\sin\theta_B (P_x \cos\theta_B - P_z \sin\theta_B) \end{cases}$$

Par ailleurs $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$, d'où on déduit, en remplaçant ϵ_r par $1+\chi$, que :

$$P_i = \epsilon_0 E_0 \left\{ \chi_{xi} \cos\theta_B + \frac{\chi_{zi}}{1+\chi_{zz}} [\sin\theta_B - (1+\chi_{xz}) \cos\theta_B] \right\}$$

Enfin, seule la composante s (c'est-à-dire ici y) du champ électrique induit est réfléchie à l'interface. L/λ étant faible, on néglige le facteur de phase introduit par la propagation du champ dans la couche, et on se contente de multiplier E_y par $(1+r_s^B)$, où r_s^B est le coefficient de réflexion de l'interface eau/air pour une onde s et à l'incidence de Brewster :

$$r_s^B = \frac{n_{\text{air}}^2 - n_{\text{eau}}^2}{n_{\text{air}}^2 + n_{\text{eau}}^2} \approx -0.28$$

Finalement la contribution de l'élément de surface $dx dy$ au champ électrique total est :

$$d\mathbf{E} = dx dy \frac{k^2 L E_0}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^{i(kr-\omega t+\Psi(x;y))}}{r} \begin{cases} \cos\theta_B \left\{ (\chi_{xx} - \frac{\chi_{xz}^2}{1+\chi_{zz}}) \cos^2\theta_B - \frac{\chi_{zz}}{1+\chi_{zz}} \sin^2\theta_B \right\} \\ \chi_{xy} \cos\theta_B + \frac{\chi_{zy}}{1+\chi_{zz}} (\sin\theta_B - \chi_{xz} \cos\theta_B) \\ -\sin\theta_B \left\{ (\chi_{xx} - \frac{\chi_{xz}^2}{1+\chi_{zz}}) \cos^2\theta_B - \frac{\chi_{zz}}{1+\chi_{zz}} \sin^2\theta_B \right\} \end{cases}$$

2. Monocouche constituée de molécules inclinées

On suppose que la monocouche est entièrement constituée de molécules inclinées, toutes parallèles entre elles, et on repère la direction de la queue des molécules par le vecteur unitaire \mathbf{u} ($\sin t \cos \varphi$; $\sin t \sin \varphi$; $\cos t$) (cf § I.F.2.b. et figure III.1 ci-dessus). La tête polaire a complète liberté de rotation (cf § I.F.2.b.), elle a donc les mêmes symétries que la queue.

La polarisabilité des molécules est plus grande dans la direction \mathbf{u} , on la suppose par contre isotrope dans le plan perpendiculaire à \mathbf{u} . On note :

- n_o et n_e les indices optiques ordinaire et extraordinaire de ce milieu uniaxial,
- $\chi_{\perp} = \chi = n_o^2 - 1$ la susceptibilité perpendiculairement à \mathbf{u} et $\chi_{//} = \chi + \delta\chi = n_e^2 - 1$ la susceptibilité dans la direction \mathbf{u} ,
- $\mathbf{E}_{//} = (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}) \mathbf{u}$ la composante du champ électrique parallèle à \mathbf{u} et $\mathbf{E}_{\perp} = \mathbf{E} - \mathbf{E}_{//}$.

On peut alors écrire :

$$\mathbf{P} / \epsilon_o = \chi_{//} \mathbf{E}_{//} + \chi_{\perp} \mathbf{E}_{\perp} = (\chi + \delta\chi) \mathbf{E}_{//} + \chi \mathbf{E}_{\perp} = \chi \mathbf{E} + \delta\chi (\mathbf{E} \cdot \mathbf{u}) \mathbf{u}$$

En explicitant \mathbf{u} dans cette expression, on trouve que :

$$\chi = \begin{pmatrix} \chi + \delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi & \delta\chi \sin^2 t \cos \varphi \sin \varphi & \delta\chi \sin t \cos t \cos \varphi \\ \delta\chi \sin^2 t \cos \varphi \sin \varphi & \chi + \delta\chi \sin^2 t \sin^2 \varphi & \delta\chi \sin t \cos t \sin \varphi \\ \delta\chi \sin t \cos t \cos \varphi & \delta\chi \sin t \cos \varphi \sin \varphi & \chi + \delta\chi \cos^2 t \end{pmatrix}$$

qu'on reporte dans l'expression de $d\mathbf{E}$: $d\mathbf{E} = dx dy \frac{k^2 L \epsilon_o}{4\pi} \frac{e^{i(kr - \omega t + \Psi(x,y))}}{r} \mathbf{V}$

$$\mathbf{V} \begin{cases} \cos \theta_B \left\{ \left(\chi + \delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi \frac{1+\chi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \right) \cos^2 \theta_B - \frac{\chi + \delta\chi \cos^2 t}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \sin^2 \theta_B \right\} \\ \frac{\delta\chi \sin t \cos \varphi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} (\cos t \sin \theta_B + (1+\chi) \sin t \cos \varphi \cos \theta_B) (1+r_s^B) \\ - \sin \theta_B \left\{ \left(\chi + \delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi \frac{1+\chi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \right) \cos^2 \theta_B - \frac{\chi + \delta\chi \cos^2 t}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \sin^2 \theta_B \right\} \end{cases}$$

Pour obtenir le champ électrique total \mathbf{E} , on intègre cette expression en x et y sur le plan de la couche.

Deux configurations de visualisation sont possibles : avec ou sans analyseur après l'objectif. Dans le premier cas, on récupère la totalité de l'intensité réfléchie :

$$I \propto \mathbf{E}^2$$

$$I(\varphi) = I_0 \left\{ \left(\chi + \delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi \frac{1+\chi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \right) \cos^2 \theta_B - \frac{\chi+\delta\chi \cos^2 t}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \sin^2 \theta_B \right\}^2 + \left\{ \frac{\delta\chi \sin t \cos \varphi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} (\cos t \sin \theta_B + (1+\chi) \sin t \cos \varphi \cos \theta_B)(1+r_s^B) \right\}^2$$

Les variations de I avec φ pour cette première configuration du microscope sont données en figure III.2 pour différentes valeurs de t . On voit qu'une différence ne peut être perçue entre domaines de φ différents que pour de grandes valeurs de t et une anisotropie importante.

Dans le second cas, l'analyseur ne laisse passer que la composante du champ électrique qui est parallèle à sa direction principale. Si on note α l'angle de cette direction avec le plan d'incidence, l'intensité après l'analyseur est de la forme :

$$I_\alpha \propto (\mathbf{u}_\alpha \cdot \mathbf{E})^2$$

où $\mathbf{u}_\alpha(-\cos \theta_B \cos \alpha ; -\sin \alpha ; \sin \theta_B \cos \alpha)$.

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

L'allure de cette courbe en fonction de φ pour quelques valeurs de α et pour $t = 30^\circ$ est donnée en figure III.3 ; on a pris $n_o=1.43$ et $n_e=1.44$. On peut à présent différencier les domaines de φ différents par leurs luminosités différentes. Le contraste est d'autant meilleur que α est proche de $\pi/2$, mais la luminosité totale, à intensité incidente constante diminue en même temps, ce qui oblige à fournir d'autant plus de puissance incidente que l'analyseur est proche de la position "croisée" avec la polarisation incidente.

La direction de l'analyseur $\alpha_o(\varphi)$ qui éteint la lumière réfléchie peut donner en principe la direction des molécules. Cependant la configuration d'observation est très peu symétrique : l'analyseur n'est pas parallèle à la surface de l'eau mais situé dans un plan faisant avec celle-ci un angle $\theta_B=53^\circ$. Les domaines éteints par une direction α de l'analyseur correspondent à un azimuth φ tel que

$$\cos \alpha \left[\left(\chi + \delta\chi \sin^2 t \cos^2 \varphi \frac{1+\chi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \right) \cos^2 \theta_B - \frac{\chi+\delta\chi \cos^2 t}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} \sin^2 \theta_B \right] + \sin \alpha \frac{\delta\chi \sin t \cos \varphi}{1+\chi+\delta\chi \cos^2 t} (\cos t \sin \theta_B + (1+\chi) \sin t \cos \varphi \cos \theta_B)(1+r_s^B) = 0$$

Cette formule est complexe à cause de la présence de θ_B , et de t , χ et $\delta\chi$, dont on ne connaît pas les valeurs, et qu'on ne peut pas a priori déterminer. La mesure de $\alpha_o(\varphi)$ ne permet donc pas une détermination de φ .

La situation ne se simplifie que dans le cas particulier où $\alpha = \pi/2$, c'est-à-dire si l'analyseur et croisé avec le polariseur, alors :

$$I_{\pi/2}(\varphi) = I_0 \left\{ \frac{\delta\chi \sin t \cos\varphi}{1+\chi+\delta\chi\cos^2 t} (\cos t \sin\theta_B + (1+\chi) \sin t \cos\varphi \cos\theta_B) (1+r_s^B) \right\}^2.$$

La seule direction éteinte est alors $\varphi = 0^\circ$, correspondant à des molécules dans le plan d'incidence. En outre avec cette direction de l'analyseur, les directions φ et $-\varphi$, c'est-à-dire les directions symétriques par rapport au plan d'incidence, donnent la même luminosité (cf. figure III.3.b)

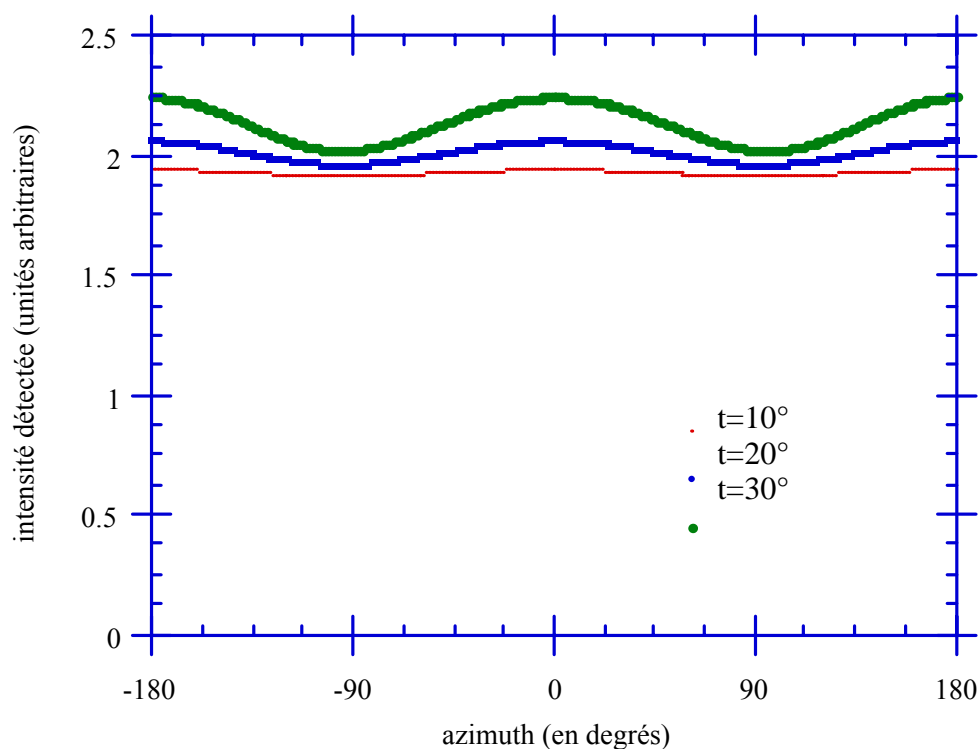
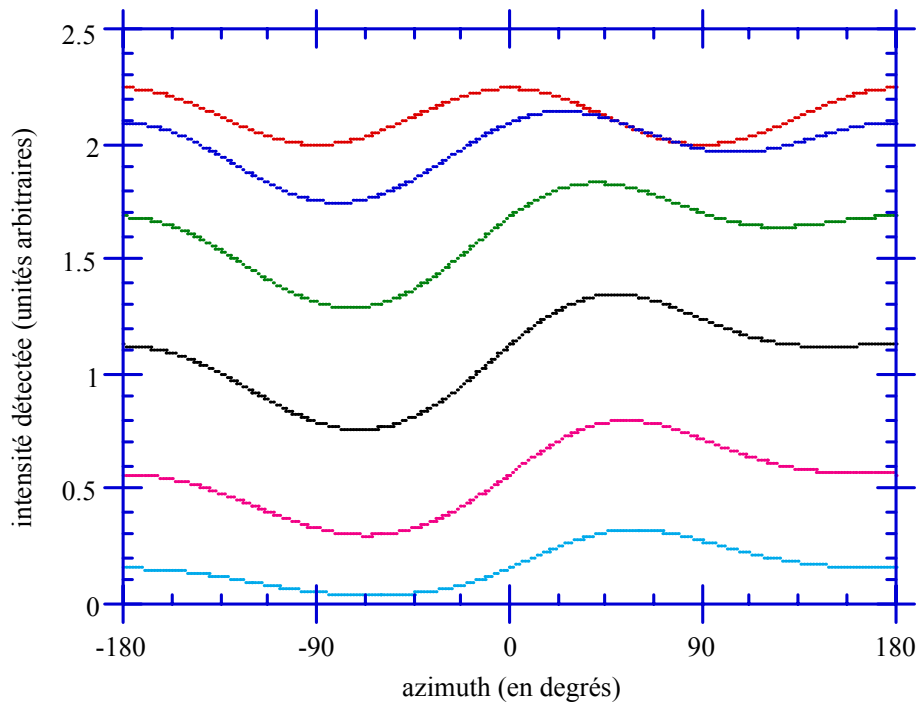
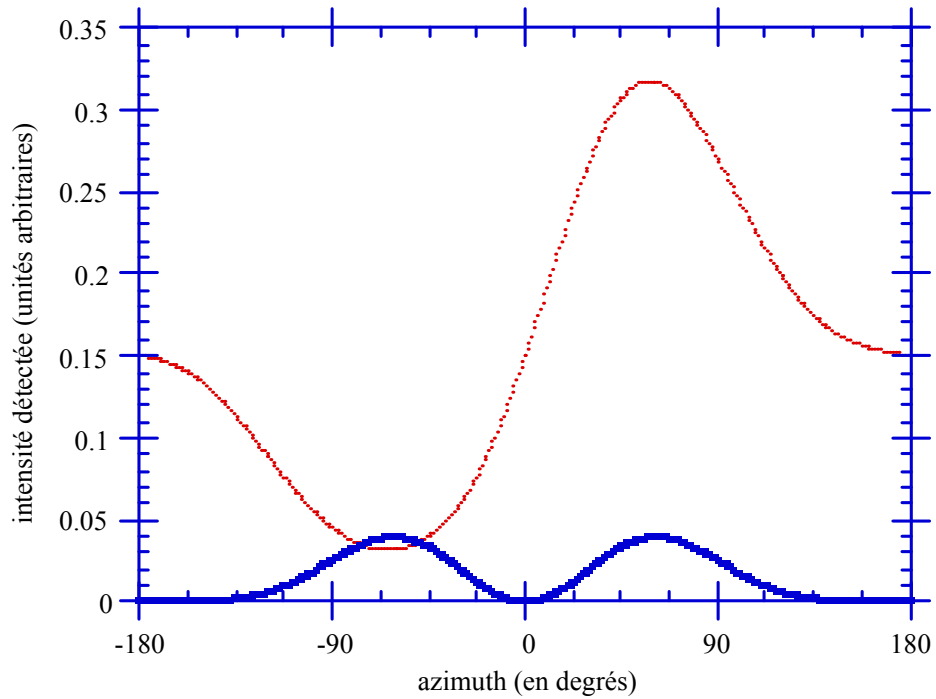


figure III.2 : intensité réfléchie à l'angle de Brewster et en polarisation p par une monocouche constituée de molécules amphiphiles inclinées d'un angle t par rapport à la normale de la surface de l'eau, en fonction de l'angle azimuthal des molécules et pour différentes valeurs de t . On a pris $n_o=1,43$ et $n_e=1,44$.



figures III.3.a et b : intensité détectée en microscopie à l'angle de Brewster après analyseur. On a pris $t=30^\circ$, $n_o=1,43$ et $n_e=1,44$. L'axe de l'analyseur forme un angle α avec le plan d'incidence

(a) de haut en bas : $\alpha = 0, 15, 30, 45, 60, 75^\circ$.

(b) $\alpha = 75^\circ$ (trait pointillé) et 90° (trait épais).

B. Energie d'une monocouche constituée de molécules inclinées

Dans cette partie, je vais développer un modèle d'énergie pour une monocouche de molécules inclinées par rapport à la verticale, en m'inspirant de travaux réalisés d'une part par Selinger et Nelson [Selinger 1989], et d'autre part par Langer et Sethna [Langer 1986], pour une application aux couches minces de cristaux liquides, et directement transposables au cas des monocouches adsorbées à la surface de l'eau.

1. Paramètres d'étude

La question se pose de savoir en fonction de quelle grandeur développer l'énergie libre d'une monocouche. Notre choix est guidé par le genre de système que l'on désire étudier : ce sont des transitions de phase entre une phase isotrope (liquide ou gazeuse) et une mésophase constituée de molécules inclinées. Deux grandeurs vont donc nous intéresser :

- d'une part le vecteur unitaire \mathbf{u} de la liaison entre une molécule et sa plus proche voisine. On note θ l'angle que fait ce vecteur avec une direction fixe. Nous avons vu dans le premier chapitre que c'est l'ordre à longue portée de cet angle qui définit une phase hexatique ;

- d'autre part une grandeur qui puisse caractériser l'inclinaison des molécules. On peut par exemple choisir le vecteur unitaire \mathbf{n} , pointant par exemple de la tête vers la queue de la molécule. On note t l'angle de ce vecteur avec la verticale, et \mathbf{c} la projection de \mathbf{n} dans le plan de la couche, ou plus exactement le vecteur unitaire qui a même direction et même sens¹. L'angle que fait \mathbf{c} avec une direction fixe dans le plan est appelé direction azimuthale d'inclinaison et est notée Φ . Dans les phases qui vont nous intéresser dans la suite, l'angle d'inclinaison t est constant dans toute la couche, et seul Φ peut varier. On gardera donc seulement \mathbf{c} dans les développements de l'énergie.

L'énergie libre du film contient essentiellement trois types termes : des termes de surface, des termes de bord (ou de ligne), et l'énergie des défauts éventuellement présents dans la structure :

$$\mathcal{F}[\mathbf{c}, \mathbf{u}] = \iint_{\text{surface}} dx dy F_2(\mathbf{c}(x,y); \mathbf{u}(x,y)) + \int_{\text{contour}} F_{\text{bord}}(\mathbf{c}; \mathbf{u}) dl + \mathcal{F}_{\text{défauts}}$$

¹ Dans le cas des films minces de cristaux liquides, \mathbf{n} n'est pas un vecteur, mais un directeur, par contre, \mathbf{c} est un vecteur ; ici \mathbf{n} aussi bien que \mathbf{c} sont des vecteurs.

2. Termes de surface

Tout le raisonnement qui va suivre va être fait avec \mathbf{c} , le raisonnement est exactement le même pour \mathbf{u} .

Au deuxième ordre et pour des molécules qui ont tendance à s'aligner, les seuls termes de surface acceptables sont de la forme :

$$F_2 = K_s (\text{div } \mathbf{c})^2 + K_b (\text{rot } \mathbf{c})^2$$

qu'on peut réécrire sous la forme :

$$F_2 = \frac{1}{2} K (1+\beta) (\text{div } \mathbf{c})^2 + \frac{1}{2} K (1-\beta) (\text{rot } \mathbf{c})^2$$

K_b et K_s sont les modules élastiques correspondant respectivement à une flexion de la direction de \mathbf{c} (cf figure III.4.a) et à une déformation en éventail de la direction de \mathbf{c} (cf figure III.4.b). La densité d'énergie doit correspondre à un minimum pour des valeurs finies de $\text{div } \mathbf{c}$ et $\text{rot } \mathbf{c}$, donc K_s et K_b doivent être positifs, ce qui implique que K est lui aussi positif et que β est en valeur absolue inférieur à 1. Divergence et rotationnel s'entendent en dimension deux :

$$\text{div } \mathbf{c} = \frac{\partial c_x}{\partial x} + \frac{\partial c_y}{\partial y} \quad \text{et} \quad \text{rot } \mathbf{c} = \frac{\partial c_y}{\partial x} - \frac{\partial c_x}{\partial y}$$

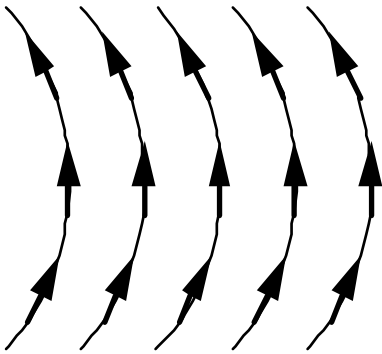


figure III.4.a : déformation de flexion

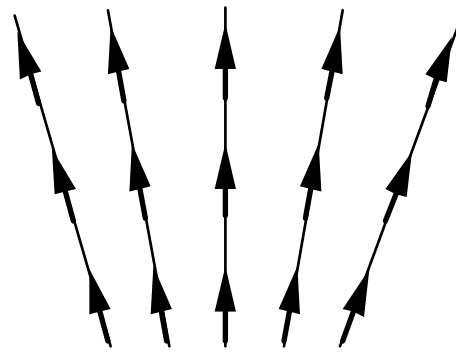


figure III.4.b : déformation en éventail

On peut faire l'hypothèse simplificatrice largement utilisée que les deux modules élastiques K_b et K_s sont égaux. β est alors nul, et la densité d'énergie se simplifie :

$$F_2 = \frac{1}{2} K |\Delta\phi|^2$$

En tenant compte à la fois de θ et de ϕ , cela donne :

$$\frac{F_2}{kT} = \int d^2\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} K_6 |\Delta\theta|^2 + \frac{1}{2} K_1 |\Delta\phi|^2 + g \nabla\theta \cdot \nabla\phi + v(\theta-\phi) \right\}$$

Ce modèle d'élasticité continue a été conçu par Nelson et Halperin [Nelson 1980], et développé plus en détail par Selinger et Nelson [Selinger 1989].

V est un potentiel d'amplitude relativement grande qui verrouille θ et φ , il doit avoir les symétries de la structure microscopique en θ . En particulier, pour les phases à symétrie hexagonale:

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

Dans leur modèle, Selinger et Nelson ont utilisé pour le potentiel d'interaction entre θ et φ la forme suivante :

$$V(\theta-\varphi) = - h_6 \cos[6(\theta-\varphi)] - h_{12} \cos[12(\theta-\varphi)]$$

F_2 peut être diagonalisée :

$$\frac{F_2}{kT} = \int d^2\mathbf{r} \left\{ \frac{1}{2} K_- |\Delta\theta_-|^2 + \frac{1}{2} K_+ |\Delta\theta_+|^2 + V(\theta_-) \right\}$$

où $\theta_- = \theta - \varphi$, $\theta_+ = \alpha\theta + \beta\varphi$, $K_+ = K_6 + K_1 + 2g$, $K_- = \frac{K_1 K_6 - g^2}{K_+}$ et $\alpha = 1 - \beta = \frac{K_6 + g}{K_+}$.

En négligeant dans un premier temps les fluctuations de θ et φ , à suffisamment haute température ou à suffisamment basse élasticité (K_- faible) apparaît une phase hexatique non-verrouillée.

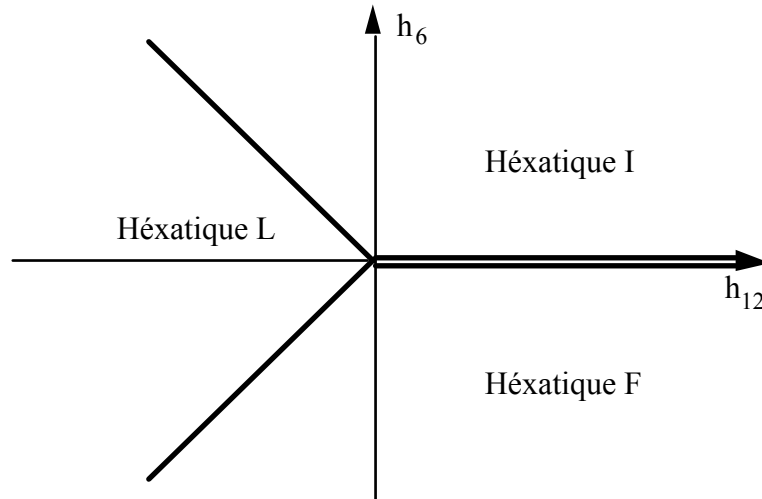


figure III.5 : diagramme de phase de champ moyen. Les trois phases I, F et L sont des phases hexatiques inclinées verrouillées (directions θ et φ verrouillées entre elles par le potentiel V , cf. I.F); dans la phase hexatique I, les molécules sont inclinées vers un plus proche voisin ($\theta - \varphi = 0$, modulo $\pi/3$); dans la phase hexatique F, les molécules sont inclinées vers un second voisin ($\theta - \varphi = \pi/6$, modulo $\pi/3$); dans la phase hexatique L, les molécules sont inclinées vers une position intermédiaire. Les simples lignes représentent des transitions de phase du second ordre, de type Ising, la ligne double des transitions de phase du premier ordre.

3. Termes de bord

Le développement qui va suivre est inspiré du travail de Langer et Sethna pour les cristaux liquides [Langer 1986]. Il existe une contribution de bord à l'énergie d'un domaine, provenant des termes en divergence totale de F_2 . Ces termes peuvent s'écrire sous la forme $\text{div}[\mathbf{c}f(\mathbf{c})]$ ou $\text{rot}[\mathbf{c}g(\mathbf{c})]$, où f et g sont des fonctions de \mathbf{c} et de ses dérivées, et on a la correspondance :

$$\iint_{\text{surface}} dx dy \{ \text{div}[\mathbf{c}f(\mathbf{c})] + \text{rot}[\mathbf{c}g(\mathbf{c})] \} = \int_{\text{contour}} \{ f(\mathbf{c})\mathbf{c} \wedge \mathbf{dl} + g(\mathbf{c})\mathbf{c} \cdot \mathbf{dl} \}$$

On montre qu'on peut en fait se restreindre aux termes de la forme $F_{\text{bord}}(\mathbf{c} \cdot \mathbf{N}; \mathbf{c} \wedge \mathbf{N})$, où \mathbf{N} est le vecteur unitaire normal au bord du domaine [cf Langer 1986] ; avec les notations de la figure III.6, $\mathbf{c} \cdot \mathbf{N} = c_n$ et $\mathbf{c} \wedge \mathbf{N} = c_t$. F_{bord} doit être invariant par symétrie par rapport aux plans perpendiculaires au plan de la couche, donc F_{bord} est quadratique en c_t . Donc, comme $c_t^2 + c_n^2 = 1$, F_{bord} ne dépend que de c_n . Ce résultat est exactement l'inverse de celui obtenu pour les couches minces de cristaux liquides constitués de molécules chirales. Dans ce dernier cas, la symétrie de la couche pour les réflexions par rapport à des plans orthogonaux au plan de la couche tombe, car les molécules sont chirales. Par contre le dessus et le dessous de la couche étant équivalents (ce n'est pas le cas pour les films de Langmuir), F_{bord} doit être invariant par les rotations de 180° autour d'un axe compris dans le plan de la couche. Ceci impose une dépendance quadratique en c_n , et, comme $c_t^2 + c_n^2 = 1$, F_{surf} ne dépend que de c_t .

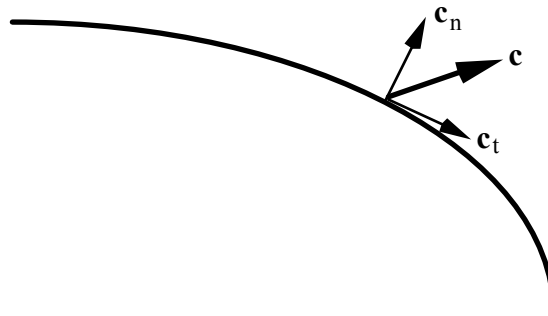


figure III.6 : orientation relative d'une molécule avec le bord d'un domaine

Revenons au cas des monocouches : on peut écrire, en se limitant au premier ordre en c_n :

$$F_{\text{bord}} = \text{constante} + \alpha c_n = \lambda (1 - q c_n)$$

Le terme constant correspond à une tension de ligne. Le deuxième terme est une condition de bord qui a tendance à imposer la direction de \mathbf{c} par rapport au bord du domaine : les molécules tendent à se mettre normalement au bord d'un domaine. Nous verrons dans la partie expérimentale que c'est bien ce que l'on observe.

C. Adsorption d'un film à la surface d'une solution

1. L'adsorption d'un film de surface n'est pas toujours limitée par la diffusion

Considérons une solution dans l'eau de molécules amphiphiles solubles. Ces molécules présentent une grande affinité pour la surface de la solution. Les molécules se trouvant dans une couche de solution juste au voisinage de la surface, que nous appellerons **subsurface**, vont donc avoir tendance à la quitter pour former un film de surface. La question est de savoir comment sont renouvelées les molécules de cette subsurface. On a l'habitude de considérer que la chute de concentration de la subsurface par adsorption des molécules à la surface crée un gradient de concentration dans la solution et que des molécules diffusent du reste de la solution vers la subsurface. Le temps de formation du film serait donc limité par la diffusion des molécules de la solution vers la surface. Cependant il y a de la convection dans la cuve, due à des gradients de températures. Pour des solutions peu concentrées, la diffusion des molécules est beaucoup plus lente que la convection thermique. C'est donc la convection qui gouverne le temps de formation du film. Ce temps caractéristique de convection s'obtient en équilibrant les deux termes suivants de l'équation de Navier-Stokes :

$$\rho \frac{\partial v}{\partial t} \approx \rho g \alpha \Delta T$$

où v est la vitesse, ρ la densité de l'eau, g l'accélération de la pesanteur, ΔT le gradient de température entre la surface et le fond de la cuve et α la compressibilité thermique :

$$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}$$

α est de l'ordre de 10^{-4} K^{-1} pour l'eau.

Le temps caractéristique d'apport de molécules à la surface par convection est de l'ordre de :

$$t_c \approx \left(\frac{h}{g\alpha\Delta T} \right)^{1/2}$$

où h est la profondeur de la cuve. Pour une cuve de 5 mm de profondeur et un gradient de température d'un centième de Kelvin, t_c est de l'ordre de 20 s.

2. Adsorption limitée par le franchissement d'une barrière de potentiel

Lorsque les molécules amphiphiles sont dans la subsurface, leur passage de l'état "en solution dans l'eau" à l'état "adsorbé à la surface de l'eau" peut éventuellement nécessiter le franchissement d'une barrière de potentiel, de hauteur ϵ_a [Baret 1968]. Comme le temps de formation des films qui vont nous intéresser (cf chapitre IV) sont très lents par rapport au temps caractéristique t_c d'arrivée des molécules dans la subsurface, calculé au §1, nous

supposons que l'étape limitante de la formation du film est la franchissement de cette barrière de potentiel.

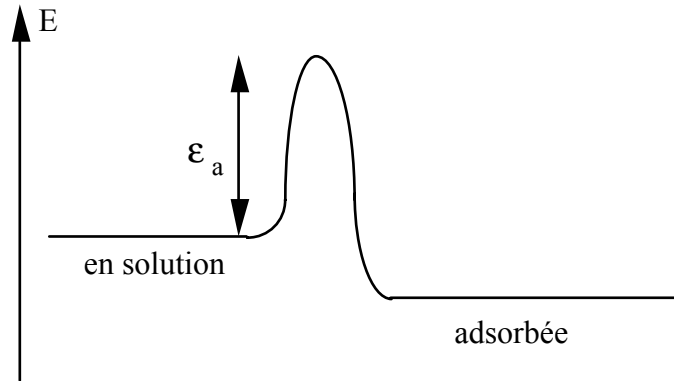


figure III.7 : énergie d'une molécule en solution et adsorbée

Une molécule en solution frappant la surface pourra passer dans la monocouche si son énergie est supérieure à une barrière d'adsorption ϵ_a . Reste à définir quelle partie de l'énergie de la molécule est disponible pour franchir la barrière de potentiel. Ce problème est très analogue à celui des calculs de cinétique chimique, dans le modèle des collisions. Nous supposons ici que l'énergie disponible pour franchir la barrière de potentiel est celle qui correspond au degré de liberté que perd la molécule en passant de la solution à la monocouche, c'est-à-dire l'énergie cinétique selon z . Pour la distribution des vitesses des molécules en solution, nous utilisons une loi de Boltzmann : le nombre de molécules de la solution ayant une vitesse \mathbf{v} à $d^3\mathbf{v}$ près est $f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ par unité de volume, où $f(\mathbf{v})$ est proportionnel à $\exp(-m\mathbf{v}^2/2kT)$. Une molécule de vitesse \mathbf{v} "frappe" l'élément de surface dS entre les instant t et $t+dt$ si elle est contenue dans un cylindre de base dS et de génératrice $\mathbf{v}dt$, et si v_z est positive ; ce cylindre a pour volume $v_z dt dS$. Le nombre de molécules frappant l'unité de surface dS pendant dt avec une énergie suffisante pour traverser la barrière de potentiel ϵ_a est donc :

$$dN = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{v_z \geq 0, mv_z^2/2 > \epsilon_a} dv_z f(\mathbf{v}) v_z dt dS$$

$$\text{or} \quad \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z f(\mathbf{v}) = C, \text{ nombre de molécules par m}^3,$$

donc, en notant n la densité surfacique du film :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn}{dt}\right)^{\text{entrant}} &= C \left\{ \int_{v_z \geq 0, mv_z^2/2 > \epsilon_a} dv_z v_z \exp(-mv_z^2/2kT) \right\} / \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \exp(-mv_z^2/2kT) \right\} \\ &= C \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \exp(-\epsilon_a/kT), \text{ que nous noterons } \alpha C. \end{aligned}$$

Par ailleurs une certaine proportion des molécules de la monocouche repasse en solution. Nous faisons comme seule hypothèse sur le mécanisme de ce passage que le nombre de molécules quittant la monocouche ne dépend que de sa densité, pas de la concentration de la subsurface :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right)^{\text{sortant}} = \beta(n).$$

$$\text{d'où : } \left(\frac{dn}{dt}\right)^{\text{total}} = \alpha C - \beta(n).$$

Lorsque l'équilibre est atteint, $\left(\frac{dn}{dt}\right)^{\text{total}} = 0$, donc $\beta(n_{\text{eq}}) = \alpha C$.

La résolution de ce problème est en général compliquée, car α dépend de n de manière non triviale par l'intermédiaire de ϵ_a .

Par contre dans le cas particulier qui va nous intéresser par la suite, le problème se simplifie : il s'agit d'une monocouche en transition de phase, entre une phase 1, de densité n_1 , et une phase 2, de densité $n_2 > n_1$. La phase 2 occupe une certaine fraction x de la surface, la phase 1 la fraction $1-x$. Puisqu'on suppose qu'on est sur un plateau de transition de phase, n_1 et n_2 sont fixes. Par conséquent la valeur de la barrière de potentiel (donc de α) est fixée dans chaque phase, par contre elle prend une valeur plus grande dans la phase la plus dense (2) que dans la phase la moins dense (1). La dépendance en temps ne reste donc plus que dans x . Les variations de la densité (nombre de molécules par unité de surface) de la monocouche sont régies par l'équation :

$$\begin{aligned} \left(\frac{dn}{dt}\right) &= x \left(\frac{dn}{dt}\right)_2 + (1-x) \left(\frac{dn}{dt}\right)_1 \\ &= x \{ \alpha_2 C - \beta(n_2) \} + (1-x) \{ \alpha_1 C - \beta(n_1) \} \end{aligned}$$

Or il n'y a qu'une seule concentration de la solution C_0 à laquelle les deux phases 1 et 2 peuvent coexister à l'équilibre avec la phase "molécules en solution", donc $\beta(n_2) = \alpha_2 C_0$ et $\alpha_1 C_0 = \beta(n_1)$,

On en déduit :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = (C - C_0) \{ x \alpha_2 + (1-x) \alpha_1 \}$$

Par ailleurs $n = x n_2 + (1-x) n_1$ donc :

$$\left(\frac{dn}{dt}\right) = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{C - C_0}{n_2 - n_1} \{ x \exp(-\epsilon_{a,2}/kT) + (1-x) \exp(-\epsilon_{a,1}/kT) \}$$

d'où finalement :

$$x(t) = \frac{1 - \exp(-t/\tau)}{1 - \exp(-\Delta\epsilon_a/kT)}$$

$$\text{avec : } \frac{1}{\tau} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{C - C_0}{n_2 - n_1} \{ \exp(-\epsilon_{a,1}/kT) - \exp(-\epsilon_{a,2}/kT) \}$$

$$\text{et } \Delta\epsilon_a = \epsilon_{a,2} - \epsilon_{a,1}.$$

CHAPITRE IV**Transitions de phase
dans des films de Gibbs**

La microscopie à l'angle de Brewster a été dans un premier temps employée pour étudier des transitions de phases dans un système qu'on peut difficilement étudier par microscopie de fluorescence : le film adsorbé à la surface d'une solution aqueuse de molécules amphiphiles solubles.

A. A la recherche d'une transition de phase dans les films de Gibbs

1. Les premiers travaux : mesures de tensions superficielles

Dervichian le premier eut l'idée en 1932 que les films formés à la surface des solutions aqueuses d'amphiphiles solubles pouvaient eux aussi présenter des transitions de phase. Sa conviction était basée sur des mesures de tensions superficielles réalisées sur des solutions par une méthode originale, permettant de mettre en évidence de très faibles variations de tension superficielle, mais dont on peut mettre en doute la fiabilité. Il talquait la surface de ses solutions puis dirigeait perpendiculairement à la surface un jet continu d'air. Un disque dépourvu de monocouche (et donc de talc) s'ouvrait alors dans la surface. Son diamètre est fonction de la tension superficielle. Cette dépendance avait été étalonnée sur des films insolubles grâce à une balance de Langmuir. Il obtint ainsi des courbes de variation de la tension superficielle de solutions d'acides gras courts (acides octanoïque à dodécanoïque) en fonction de leur concentration ; à titre d'exemple la courbe obtenue avec l'acide octanoïque est donnée en figure IV.1. Pour une certaine concentration C_0 , ces courbes présentent une rupture de pente. Beaucoup plus récemment, un groupe japonais a repris des travaux analogues aux interfaces eau-air et eau-huile. Là aussi des mesures de tensions superficielles ont été effectuées et ont semblé montrer l'existence d'une rupture de pente dans les courbes $\gamma(C)$. Ces mesures ont été effectuées sur de nombreux surfactants : par exemple, à l'interface eau-air, SDS (dodécylsulfate de sodium), acide octanoïque, octanol, octanoate de sodium ... (cf figure IV.2). Il est bon de noter dès à présent que la méthode de mesure de tension superficielle utilisée est une méthode dynamique (méthode du volume de la goutte) et n'est pas très fiable.

Cependant la concentration du film de surface est reliée à la pente de telles courbes par l'isotherme d'adsorption de Gibbs (cf I.B.5.). Une rupture de pente correspond à une discontinuité de la concentration bidimensionnelle du film et donc à un changement de phase : Γ passe de $\Gamma_- = C_0 |p_-|/RT$ pour $C = C_0^-$ à $\Gamma_+ = C_0 |p_+|/RT$ pour $C = C_0^+$.

Le lecteur plus habitué aux films insolubles trouvera en figure IV.3 les isothermes déduits des courbes de la figure IV.2. La pression de surface y est donnée en fonction de l'aire par tête polaire ($A = 1/\Gamma$), calculée par l'équation de Gibbs ; on reconnaît un plateau de transition de phase.

L'expérimentateur avisé désireux d'observer une transition de phase bien contrastée entre deux phases très différentes choisira donc comme objet d'étude un surfactant pour lequel la rupture de pente dans la courbe $\Gamma(c)$ est grande.

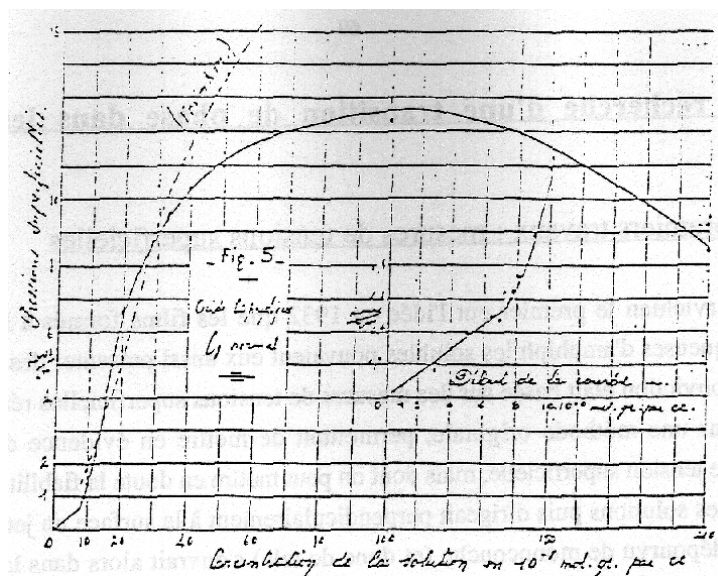


figure IV.1 : tension superficielle de solutions d'acide octanoïque dans l'eau à pH=2 (acide chlorhydrique) en fonction de la concentration. D'après Dervichian 1933.

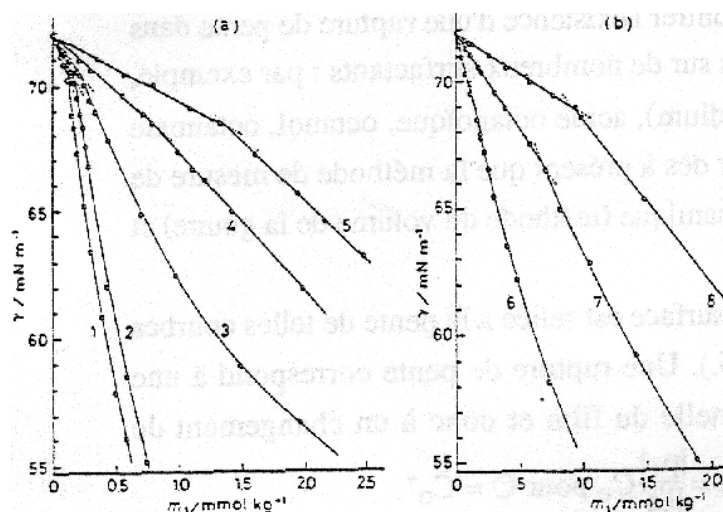


figure IV.2 : tension superficielle de solutions de :
 (1) octanol (2) acide octanoïque
 (3) octylsulfiméthyléthanol (4) SDS
 (5) chlorure de dodécylammonium
 (6) chlorure de dodécyltriméthylammonium
 (7) chlorure de décylammonium (8) octanoate de sodi
 à 25°C, en fonction de la concentration.
 D'après Aratono 1984.

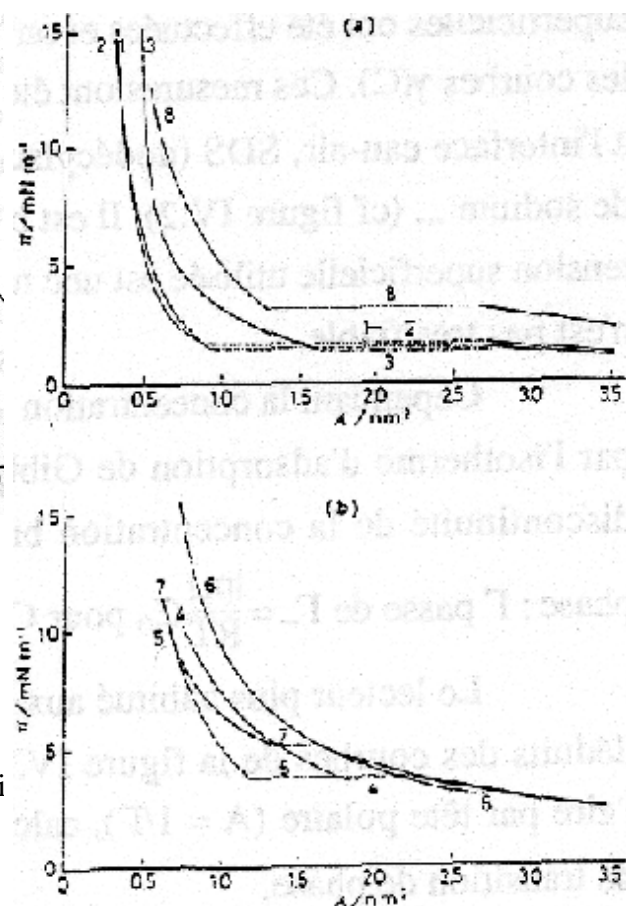


figure IV.3 : pression de surface en fonction de l'aire par tête polaire, calculées à partir des courbes de la figure IV.2.

2. Diverses tentatives de visualisation

a. Le cas du SDS

Même si on ajoute foi à ces résultats de mesure de tension superficielle, le problème de l'étude plus précise de ces transitions reste entier. En effet, l'aire par tête polaire n'est plus ici, comme pour les films insolubles une variable pertinente, elle ne peut pas être variée continûment et il s'avère donc impossible de traverser la transition de phase dans des conditions d'équilibre thermodynamique. L'approche la plus naturelle est de faire varier la température d'une monocouche adsorbée à l'équilibre avec sa solution et de changer ainsi de domaine de stabilité des phases : à une certaine température, la transition de phase a lieu et on peut observer la croissance d'une phase dans l'autre, c'est-à-dire un phénomène hors d'équilibre. Cette méthode a été employée par Libchaber et al., et une transition de phase dans le film se formant à la surface d'une solution de SDS a ainsi été mis en évidence par microscopie de fluorescence. Cette transition s'est avérée scientifiquement, et esthétiquement, très intéressante, puisque la forme de croissance de la phase la plus dense dans la phase la moins dense est hexagonale, la forme d'équilibre étant circulaire. Cependant, il serait peu prudent d'en conclure qu'il s'agit d'une transition de phase dans un film de SDS. En effet le SDS n'est pas parfaitement stable en milieu aqueux : il existe un équilibre d'hydrolyse vers le dodécanol, substance beaucoup moins soluble, ou si l'on préfère aimant beaucoup plus la surface que le SDS. Cet équilibre est très peu déplacé, mais permet de produire une quantité de dodécanol suffisante pour que le pourcentage de dodécanol dans le film soit non négligeable, bien qu'il le soit en volume, à cause de la différence de solubilité des deux produits. Si l'on préfère un point de vue d'équilibre, on peut également dire que la réaction d'hydrolyse du SDS en dodécanol est peu déplacée en solution dans l'eau mais l'est par contre dans le film adsorbé². Il est intéressant de noter dès ce premier cas que la transition de phase a été observée non pas sur un film de surfactant très soluble (le SDS), mais sur le mélange d'un surfactant quasiment insoluble (le dodécanol) et d'un surfactant très soluble (le SDS).

Nos tentatives pour reproduire les résultats de Libchaber et al. sont restées infructueuses : même lorsqu'une transition de phase a pu être obtenue, les formes de croissances observées n'étaient jamais hexagonales, et les résultats manquaient singulièrement de reproductibilité. A titre d'exemple quelques images des résultats obtenus sont donnés en figure IV.4. Aucune recherche systématique de la raison de ces différences n'a été menée. Cependant on peut penser d'une part que le pourcentage de dodécanol joue un rôle déterminant, et d'autre part que la présence de sondes fluorescentes dans les expériences de Libchaber et al. risque d'avoir une influence sur les formes de croissance.

² La constante d'hydrolyse du SDS en dodécanol est différente en surface et en volume, tout comme la constante de dissociation d'un acide carboxylique est différente en surface et en volume.

Berge et Renaud étudient à présent des couches d'alcool gras à l'ESP : une goutte ou un petit cristal d'alcool est mis en contact avec la surface de l'eau, une certaine partie du produit passe en solution, une autre en film, une troisième reste en phase tridimensionnelle. Le comportement du film est observé par diverses méthodes physiques (mesure de tension superficielle, ellipsométrie, optique non-linéaire, microscopie de fluorescence) quand la température varie. L'échantillon tridimensionnel sert de réservoir à la fois pour le film et pour la solution, la pression de surface est donc toujours l'ESP. Pour chacun des alcools entre C8 et C12, une transition de phase du film est observée. Pour le dodécanol, la forme de croissance de la phase dense dans la phase peu dense n'est pas hexagonale mais de type "limité par la diffusion". On voit donc par là que la forme de croissance de la transition des films de "SDS" dépend sans aucun doute de proportion de SDS et de dodécanol dans le film. Il n'est donc pas étonnant que nous n'ayons pas observé d'hexagones. Il me semble au contraire plus surprenant que la technique de travail de Libchaber et al. ait été reproductible au point d'obtenir à chaque expérience des hexagones.

Par ailleurs pour les solutions de "SDS" les mesures de tension superficielles "à l'équilibre" d'Aratono et al. prévoient une différence de densité, donc un contraste entre les phases, très faible. Or ce n'est pas du tout ce qu'on observe : au contraire le contraste entre les deux phases est très grand, la phase la plus dense est très lumineuse, c'est-à-dire très dense, ou anisotrope. Ceci, ajouté au fait que la concentration de rupture de pente observée par le groupe japonais n'est pas la même que la concentration de transition observée par Libchaber et al., et au manque de fiabilité de la méthode de mesure de tension superficielle employée (méthode du volume de la goutte), permet de mettre en doute la validité des résultats du groupe japonais, non seulement pour le SDS mais aussi pour tous les autres amphiphiles solubles étudiés.

b. Une approche un peu différente

J'ai déjà signalé au § a. qu'il est impossible d'observer les coexistences de phase qui nous intéressent ici dans des conditions d'équilibre thermodynamique. On peut donc essayer de porter le système hors d'équilibre et d'observer sa relaxation vers l'équilibre. Au cours de cette relaxation on peut avoir une chance de traverser la transition de phase. On peut ainsi regarder l'adsorption, à partir d'une concentration de surface nulle, du film à la surface d'une solution de concentration supérieure à C_0 ; le film est au début de sa formation dans sa phase la moins dense, et à l'équilibre dans sa phase la plus dense ; il traverse donc pendant sa formation une transition de phase. Si la formation du film est suffisamment lente, on peut espérer pouvoir observer la transition de phase.

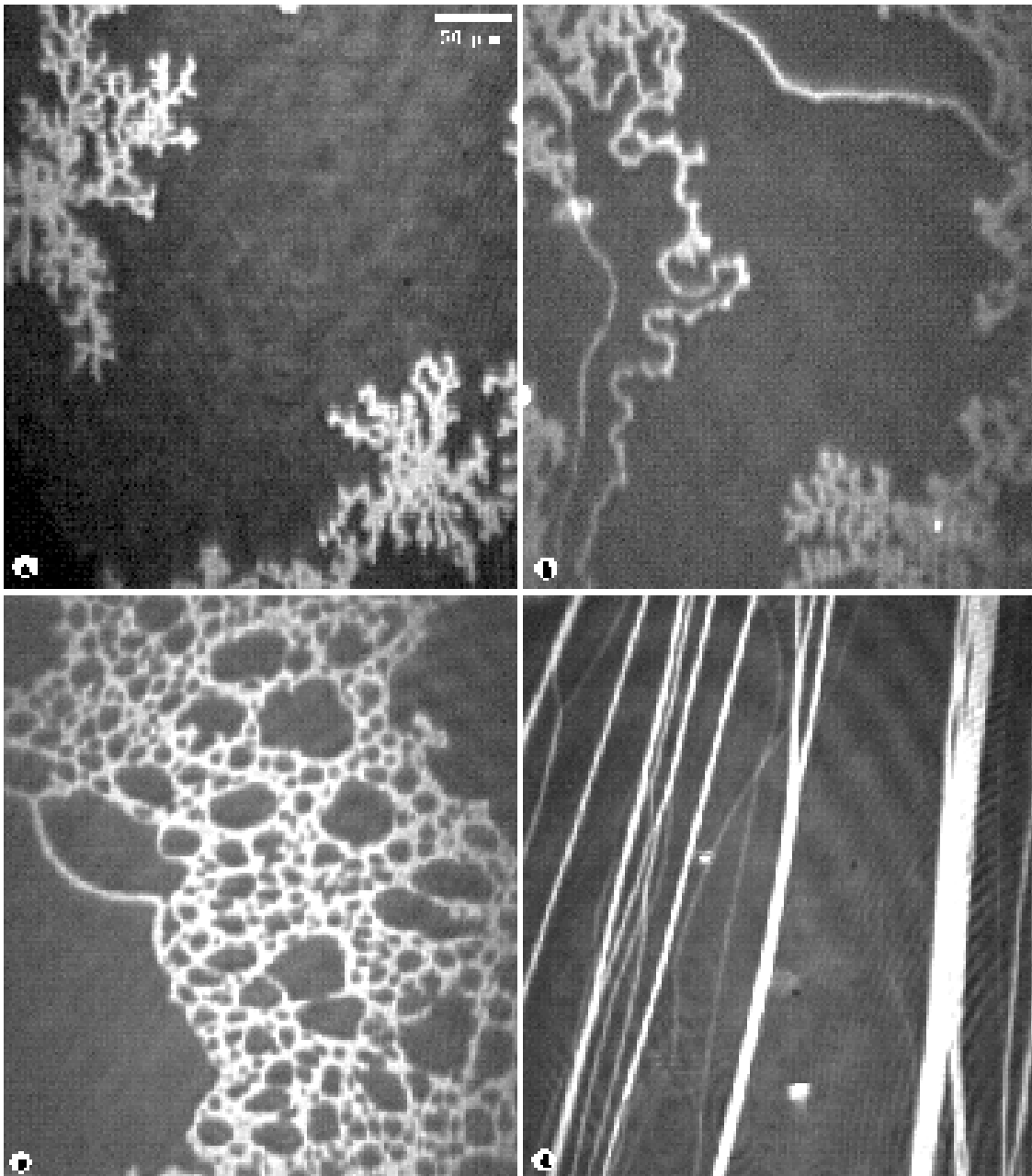


figure IV.4 : images en microscopie à l'angle de Brewster de la surface d'une solution de SDS, à environ 0.6 g/l, température : 17°C.

(a) 21 mn (b) 115 mn (c) 245 mn (d) 300 mn après le début de l'expérience.

C'est le point de vue adopté dans la quasi-totalité des expériences que je vais décrire par la suite. Les solutions sont versées dans une cuve, la surface est ensuite longuement aspirée afin d'enlever tout film existant éventuellement, la relaxation vers l'état d'équilibre est observée par mesure de tension superficielle et par microscopie à l'angle de Brewster.

c. Premières tentatives infructueuses

Les tentatives pour observer par cette méthode la transition de phase des films de "SDS" n'ont pas abouti.

Notre choix s'est ensuite porté sur les acides carboxyliques courts, étudiés par Dervichian, et pour commencer sur l'acide octanoïque (ou caprylique), qui figure également dans les mesures de tension superficielle du groupe japonais. On peut noter un désaccord entre les deux articles sur la valeur de la concentration de rupture de pente. Mais il n'a rien de vraiment alarmant a priori, les conditions de température et de pH³ étant différentes dans les deux expériences. Nous avons travaillé dans l'eau pure (en équilibre avec le CO₂ de l'air), soit à pH•5,5. Malheureusement plusieurs mois d'essai sont restés infructueux, tant sur l'acide octanoïque que sur les acides plus longs, décanoïque et dodécanoïque, aussi bien en variant la température (cf §a) qu'en étudiant la formation du film (cf §b). Les raisons peuvent en être multiples :

- la dynamique de mise à l'équilibre du film peut être trop rapide pour être visible par microscopie à l'angle de Brewster. Mais alors il devrait quand-même être noté une différence de densité du film entre les solutions de concentrations inférieures et supérieures à C_o, en principe visible en microscopie à l'angle de Brewster par une différence de luminosité. Ce n'est pas le cas.
- la dynamique de formation du film peut être au contraire extrêmement lente, et sur nos temps d'observation, la transition de phase n'a pas le temps de commencer.
- la transition peut être très peu contrastée donc invisible par notre méthode.
- enfin, et c'est cette dernière explication qui remporte ma faveur, la transition de phase peut simplement ne pas exister.

3. Des effets d'impureté

Dans la recherche d'un système satisfaisant, notre choix s'est alors porté sur les produits pour lesquels la rupture de pente est la plus grande, c'est-à-dire pour lesquels la transition se fait entre phases de densités très différentes, et pour lesquelles les images de

³ Nous verrons par la suite que les films "de Gibbs" sont très sensibles aux conditions de pH.

coexistence de phases devraient être très contrastées en microscopie à l'angle de Brewster. Nous avons choisi l'octanoate de sodium.

Comme nous allons le voir très en détail dans la suite, ce choix a paru judicieux : une transition de phase a pu être observée. Cependant un certain nombre de points nous ont assez rapidement donné des doutes :

- d'abord la transition de phase observée est beaucoup plus contrastée que ce qui est prévue par la valeur de la rupture de pente observée tant par Dervichian que par Aratono et al.
- ensuite, il a été impossible de faire des solutions concentrées du produit ; au-delà de quelques grammes par litre un précipité très dispersé est obtenu, alors que la CMC de l'octanoate de sodium est de près de 70 g/l. En outre la quantité de précipité n'augmente pas notablement quand on double ou triple la concentration d'octanoate de sodium.
- enfin l'emploi d'octanoate de sodium provenant d'un autre fournisseur et même d'un autre lot du même fournisseur n'a donné aucune transition de phase lors de la formation du film de surface.

Il a donc fallu se rendre à l'évidence : l'octanoate de sodium utilisé contenait une impureté peu soluble dans l'eau, à la base de l'effet observé.

Elucider la nature de cette impureté n'a pas été facile, car sa concentration est très faible. Elle est inférieure à la résolution des techniques d'analyse courantes (chromatographie, analyse des composés élémentaires C, H, O, spectroscopie de masse, RMN ...). Pour la concentrer, on a utilisé sa faible solubilité dans l'eau : une solution de concentration élevée – mais inférieure à la CMC, afin d'éviter de dissoudre l'impureté dans les micelles – de l'octanoate de sodium en question a été réalisée et portée à 2°C. Il y a alors un précipité très fin de l'impureté, qui a été récupéré par filtration et analysé par spectroscopie de masse et RMN : il s'agit de toute une famille d'acides carboxyliques (ou de leurs sels), entre octanoïque et hexadécanoïque, ce dernier étant largement majoritaire. Comme la solubilité des acides gras dans l'eau dépend de leur longueur, la proportion de chacun dans le précipité n'est pas représentatif de leur proportion dans le mélange avant dissolution. Il a paru cependant raisonnable de penser que l'impureté prédominante, en tout cas pour les effets en surface, est l'hexadécanoate (ou palmitate) de sodium. La proportion exacte d'impureté ne peut pas être déterminée exactement, car elle est en-dessous des limites de résolution des analyses, on ne peut en faire qu'une approximation par la quantité de précipité récupérée : elle est de l'ordre de 1‰ en masse.

C'est donc sur des acides carboxyliques plus longs et leurs sels qu'ont porté nos études ultérieures.

Je vais cependant commencer par détailler les résultats obtenus sur l'octanoate de sodium impur.

B. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution d'“octanoate de sodium” Aldrich (lot 0055730)

1. Protocole expérimental

a. Obtention des solutions

On veut étudier la formation du film adsorbé à la surface d'une solution d'octanoate de sodium. On commence par faire une solution du produit. Pour cela, une quantité pesée de produit est versée dans une fiole jaugée contenant de l'eau Millipore et dissout soit en secouant soit en plaçant la fiole jaugée dans une cuve à ultra-sons. Lorsqu'on secoue une solution aqueuse de surfactants, il y a formation de bulles, et la remontée de bulles de la solution vers la surface est gênante en microscopie à l'angle de Brewster. C'est pour cela que la méthode de dissolution par cuve à ultrasons a été beaucoup employée. Cependant il faut laisser la solution une quinzaine de minutes dans la cuve à ultrasons pour que le produit soit entièrement entré en solution et un risque de dégradation existe. Une méthode intermédiaire a donc été utilisée par la suite : la mise en solution est obtenue en secouant, mais la solution est ensuite placée quelques minutes dans une cuve à ultra-sons pour éliminer les bulles formées. L'efficacité de cette méthode s'est avérée tout-à-fait satisfaisante.

b. Formation du film

La solution ainsi obtenue est versée dans une cuve. Immédiatement après, la surface est longuement aspirée pour diminuer au maximum la densité du film éventuellement déjà présent. L'origine des temps $t=0$ est fixée au moment précis où on arrête d'aspirer la surface. Il convient d'insister sur la durée et la "qualité" de l'aspiration : il est important qu'en début d'expérience la densité du film soit très faible. En particulier si on part d'un film déjà en transition de phase, l'étude dynamique ultérieure est difficile.

On place alors la cuve sous le microscope à l'angle de Brewster pour une observation de la formation du film. L'observation ne commence donc pas au temps $t=0$, mais au bout d'une dizaine de secondes au plus tôt.

La première chose à noter est que la formation du film est lente, et d'autant plus lente que la concentration de la solution est faible, typiquement de quelques minutes à plusieurs jours dans la gamme de concentrations utilisée. C'est bien cette dynamique lente qui permet une étude par microscopie à l'angle de Brewster.

2. Microscopie à l'angle de Brewster : observations

Voici la description temporelle de ce qui est observé par microscopie à l'angle de Brewster lors de la formation d'un tel film ; on peut la suivre sur les différentes images (figure IV.5) et courbes jointes :

- 1^{ere} étape : on observe d'abord une surface uniformément peu réfléchissante donc un film peu dense, sans doute un gaz ou un liquide.
- 2^e étape, nucléation : des domaines plus lumineux, donc plus denses, commencent à nucléer et à grossir sur la surface, à partir du temps $t=t_0$. La différence de luminosité, donc de densité, entre les deux phases est grande, la phase la plus dense est de type "liquide condensé", comme le confirmeront les mesures de tension superficielle (cf §3) et les observations d'anisotropie (cf chapitre V).

Les courbes IV.6, 7, 8 et 9 donnent respectivement la variation de la taille moyenne de ces domaines au cours du temps, de la largeur de la distribution de taille, du pourcentage de la surface couverte par cette phase dense et de la densité de domaines (nombre de domaines par mm^2).

Quand la taille des domaines est plus petite que la résolution du microscope, ils sont toujours vus ronds. Il faut attendre qu'ils grossissent pour connaître leur forme : dans le cas qui nous intéresse, ils sont en effet ronds. Au début de l'expérience, ils sont répartis aléatoirement sur la surface ; un souffle d'air dirigé vers la surface les fait se déplacer dans le sens du souffle et les uns par rapport aux autres.

- 3^e étape, croissance : entre le temps t_0 et le temps t_1 , la taille moyenne des domaines, leur densité et le pourcentage de surface couverte par la phase dense augmentent régulièrement.

- 4^e étape, plateau : entre les temps t_1 et t_2 , la taille moyenne n'augmente quasiment plus ; la taille caractéristique des domaines sur ce plateau est comprise entre quelques dizaines et une centaine de microns. Le nombre de domaines continue au contraire à augmenter ; par contre il ne se passe rien de particulier dans le comportement du pourcentage de phase dense. Le changement de comportement des domaines n'est donc pas dû à un changement de la loi d'adsorption des molécules à la surface, mais bien à une propriété intrinsèque de la couche. D'ailleurs que l'adsorption soit limitée par la diffusion ou par le franchissement d'une barrière de potentiel (cf III), il n'y a aucune raison a priori pour qu'il présente une singularité à cette endroit.

Par ailleurs on n'observe pas, durant tout ce plateau, de coalescence des domaines entre eux, bien qu'ils viennent au contact les uns des autres.

Un coup d'œil sur la largeur de la distribution en taille des domaines et sur l'aspect de la surface, montre bien ce qui se passe : une taille a été sélectionnée, et l'aire des domaines tend à s'uniformiser. Parallèlement, les domaines se répartissent sur un réseau hexagonal, plus

ou moins déformé selon la dispersion en taille des domaines. Cet effet est encore plus flagrant sur la série d'images IV.10, qui montre la formation d'un film à la surface d'une solution moins concentrée (0,5 g/l). La sélection de la taille des domaines, et leur répartition sur un réseau hexagonal, présentent d'abord des défauts assez nombreux – en particulier, interruption ou intercalage de rangées réticulaires – puis deviennent quasiment parfaits. Pour une meilleure vision de cet ordre hexagonal, un traitement d'images a été réalisé (cf figure IV.10) : on a réalisé une transformée de Fourier des différentes images, qui montre l'apparition de l'ordre hexagonal : on observe au début un anneau très diffus dû à une distribution quasiment aléatoire des domaines à la surface, puis un anneau de plus en plus fin, indiquant une uniformisation de la distance moyenne entre domaines, ensuite six taches assez larges traduisant un ordre hexagonal imparfait des domaines, et finalement six taches fines, et même les taches du second ordre, indiquant un ordre hexagonal quasiment parfait. Pour une meilleure vision des défauts des directions réticulaires, le traitement d'image suivant a été réalisé (cf figure IV.11) : sur la transformée de Fourier d'une image, on a sélectionné les deux taches correspondant à une direction, éliminé les autres, et réalisé une transformée de Fourier inverse ; il ne reste alors dans l'espace direct qu'une seule direction réticulaire, ce qui montre de façon très claire l'interruption de certaines rangées.

Ce résultat fait penser au travail théorique d'Andelman, Brochard et Joanny [Andelman 1987] sur les films de Langmuir composés de molécules amphiphiles portant des dipôles, ou s'ionisant pour former une bicouche d'ions. Lors d'une transition de phase, ils prévoient deux types de morphologie des domaines : soit une répartition en bandes alternées de chacune des phases, avec une largeur sélectionnée, soit une répartition de domaines ronds de taille sélectionnée sur un réseau hexagonal. Ce type de comportement est dû à la compétition entre la tension de ligne et les forces à longue portée induites par les interactions dipolaires. Ces résultats sont relatifs à des couches insolubles, de densité fixée. Cependant, dans le cas qui nous concerne, la formation du film est suffisamment lente pour qu'on puisse considérer qu'à chaque instant le film est proche de l'équilibre pour ses propriétés intrinsèques, indépendamment de ses échanges avec la solution, et donc appliquer les résultats sur les films insolubles : l'ordre hexagonal observé est certainement dû aux interactions dipolaires à longue portée, et la sélection en taille des domaines est peut-être liée à la compétition entre tension de ligne et interactions dipolaires, mais sans doute aussi à des effets dynamiques. On constate d'ailleurs que plus la concentration de la solution est faible, plus la formation du film est lente, plus le film est proche de son état d'équilibre intrinsèque, et meilleures sont la sélection de taille et la répartition des domaines sur un réseau hexagonal. Des mesures de potentiel de surface permettraient une détermination de la densité surfacique de dipôles et donc une détermination indirecte de la tension de ligne.

La réalité de l'interaction à longue portée entre les domaines est confirmée par les deux constatations expérimentales suivantes : contrairement à ce qui est constaté pendant la

période de nucléation des domaines, un souffle d'air dirigé vers la surface la fait défiler difficilement, et induit un mouvement d'ensemble des domaines, sans modification de leurs positions relatives. D'autre part, à la fin de cette troisième étape, les domaines sont très proches les uns des autres et se déforment avant de se toucher (cf figure IV.12), ce qui prouve bien une forte répulsion entre eux.

Pendant toute la fin de cette 3e étape, la morphologie du film évolue très peu.

- 5e phase, coalescence : les domaines finissent par coalescer entre eux. La coalescence commence partout sur la surface en même temps. Au début de la coalescence, lorsqu'une paire de domaines ronds coalescent entre eux, le domaine résultant relaxe vers une forme quasiment circulaire. Au fur et à mesure que la coalescence avance, les domaines de plus en plus gros se gênent entre eux et ne peuvent plus relaxer vers une forme ronde, cependant, il y a toujours relaxation vers une forme de grands rayons de courbure. La taille moyenne des domaines augmente très vite, et la surface finit par être entièrement couverte par la phase dense. Là encore on remarque qu'il n'y a pas de changement dans le comportement de la fraction de la surface couverte par la phase dense en fonction du temps : le régime d'adsorption des molécules reste le même, ce n'est qu'au sein de la monocouche qu'il y a un changement.

A partir de ce moment l'étude par microscopie à l'angle de Brewster simple s'arrête : le film est uniforme, on ne voit plus rien de particulier. On peut cependant prendre la peine de regarder de nouveau la surface un peu plus tard. On constate alors que, pour des solutions à plus de 4.5 g/l, le film collapse en fin de formation : on voit de petits domaines tridimensionnels en coexistence avec un film. Ce phénomène peut être relié à ce qui a été observé sur les solutions : au-dessus d'une certaine concentration d'octanoate de sodium, la solution est saturée en acide palmitique, et l'excès précipite. De même ici, le film est saturé en acide palmitique et l'excès cristallise en dimension 3.

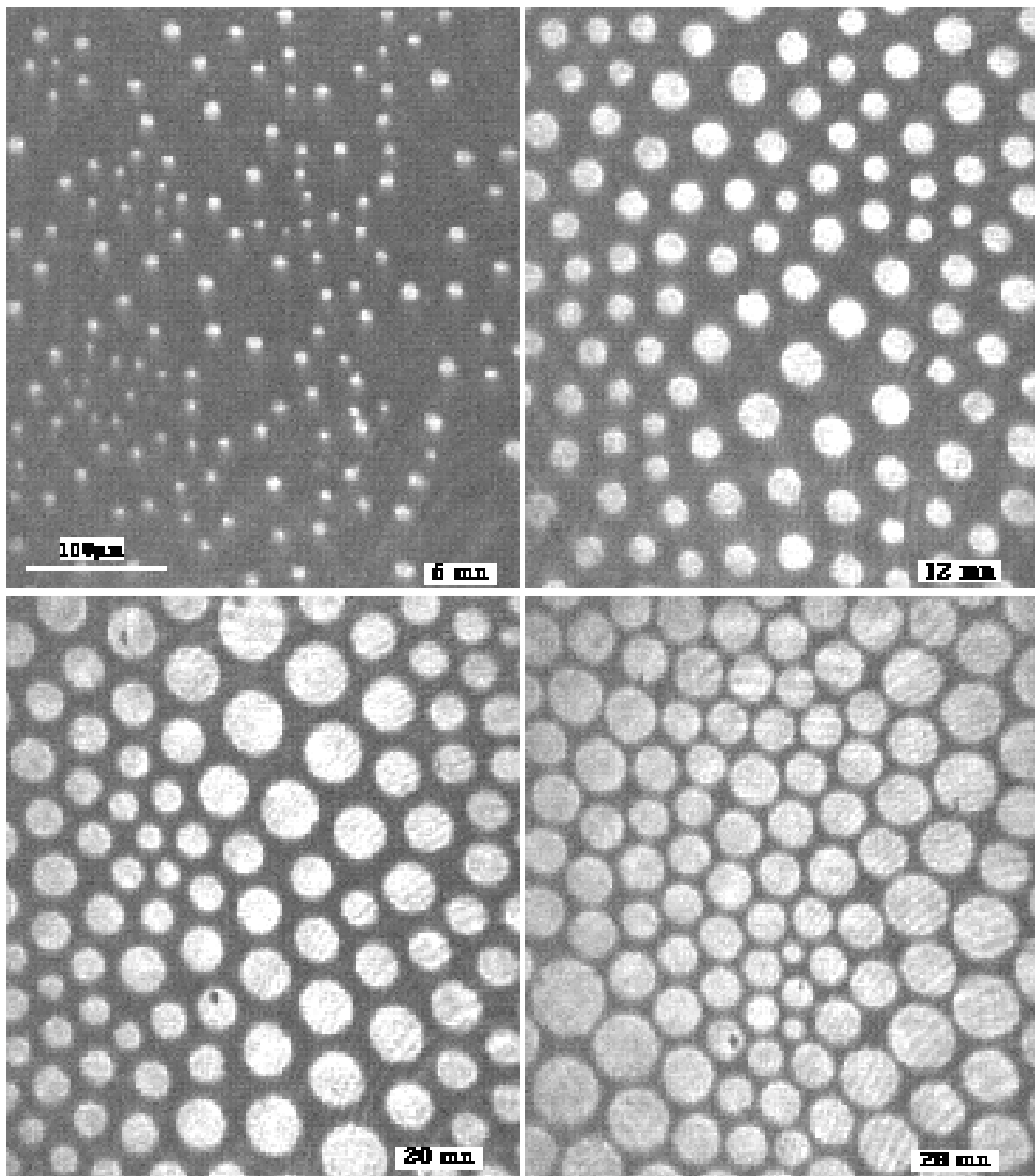


figure IV.5 : microscopie à l'angle de Brewster sur la surface d'une solution d'“octanoate de sodium” à 2.2 g/l, température 21°C.

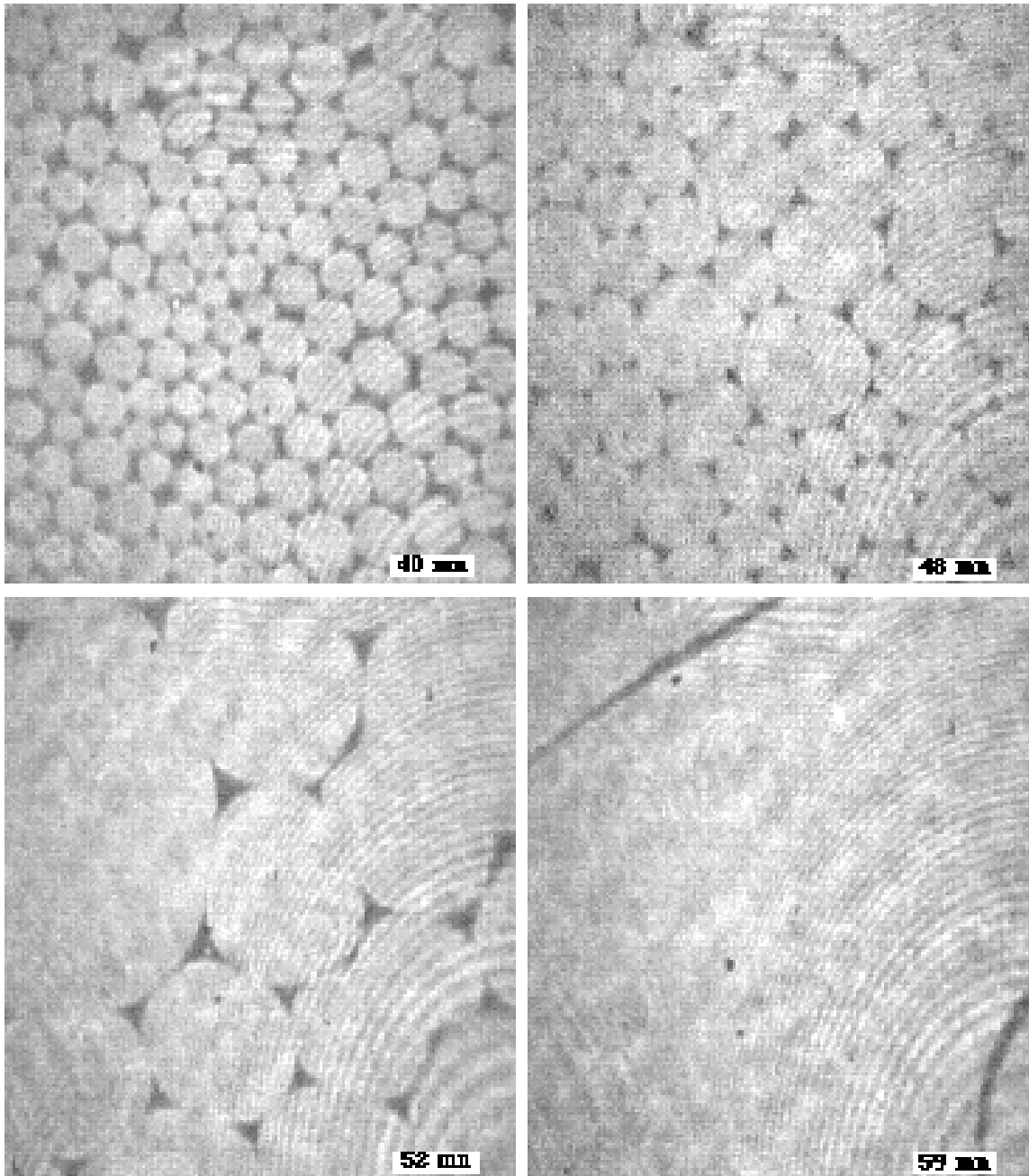


figure IV.5 (suite)

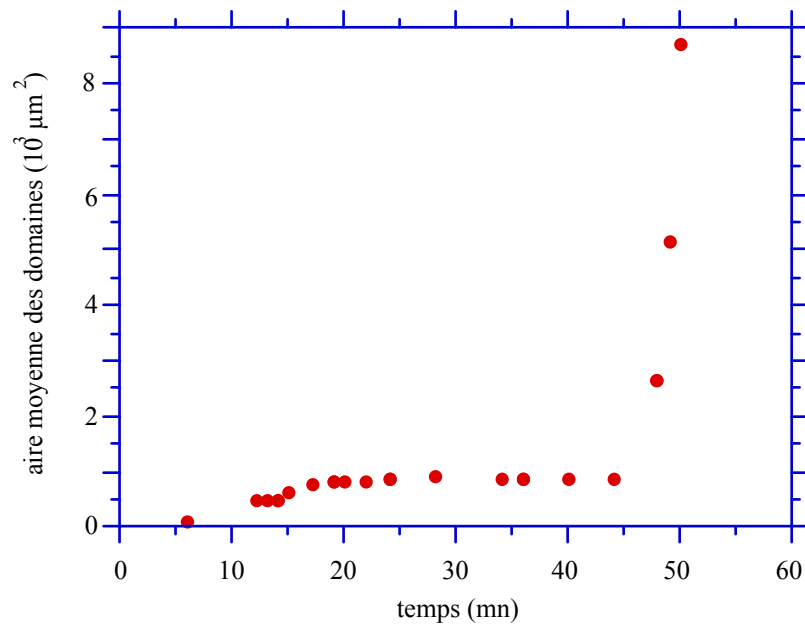


figure IV.6 : variations au cours du temps de l'aire moyenne des domaines de phase dense, pour une solution d'octanoate de sodium à 2,2 g/l

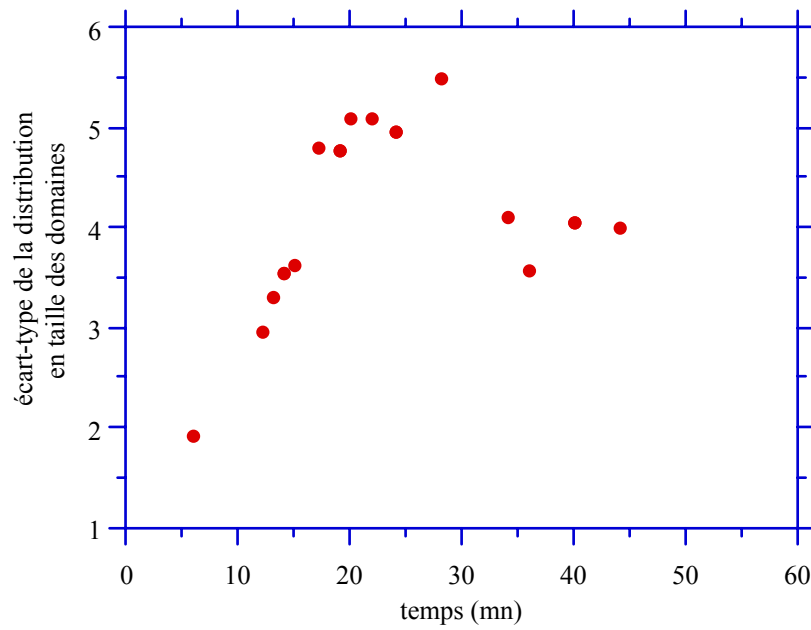


figure IV.7 : largeur de la distribution de l'aire des domaines de phase dense

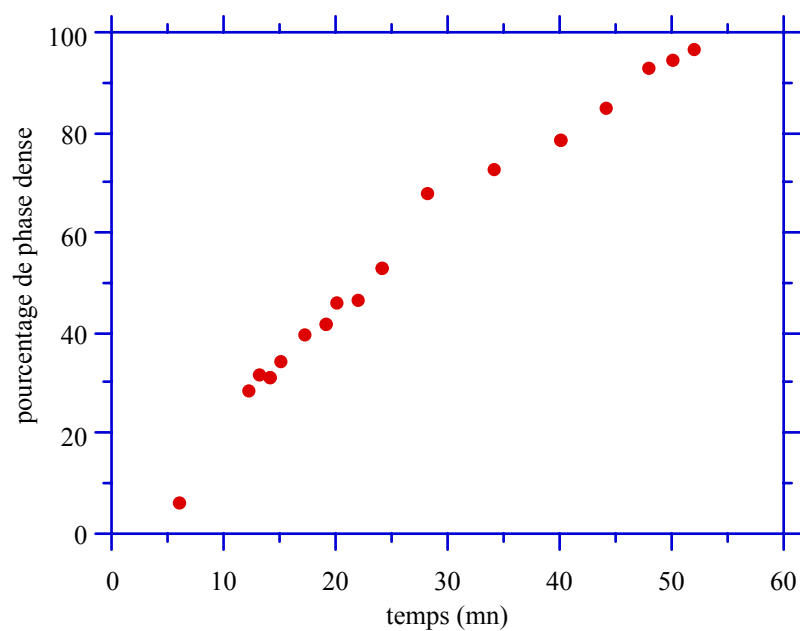


figure IV.8 : pourcentage de l'aire de la surface couverte par la phase dense, pour une solution d'octanoate de sodium à 2,2 g/l

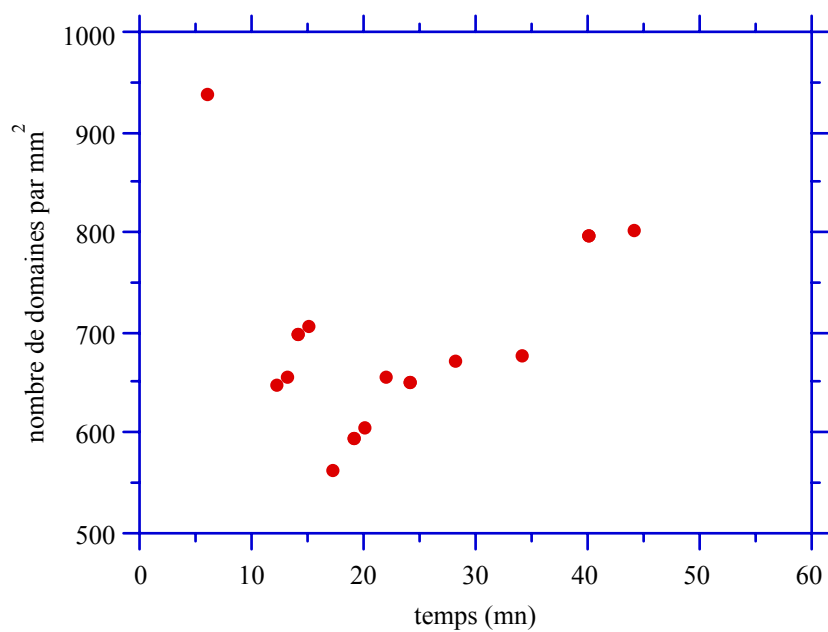


figure IV.9 : nombre de domaines de phase dense par mm²

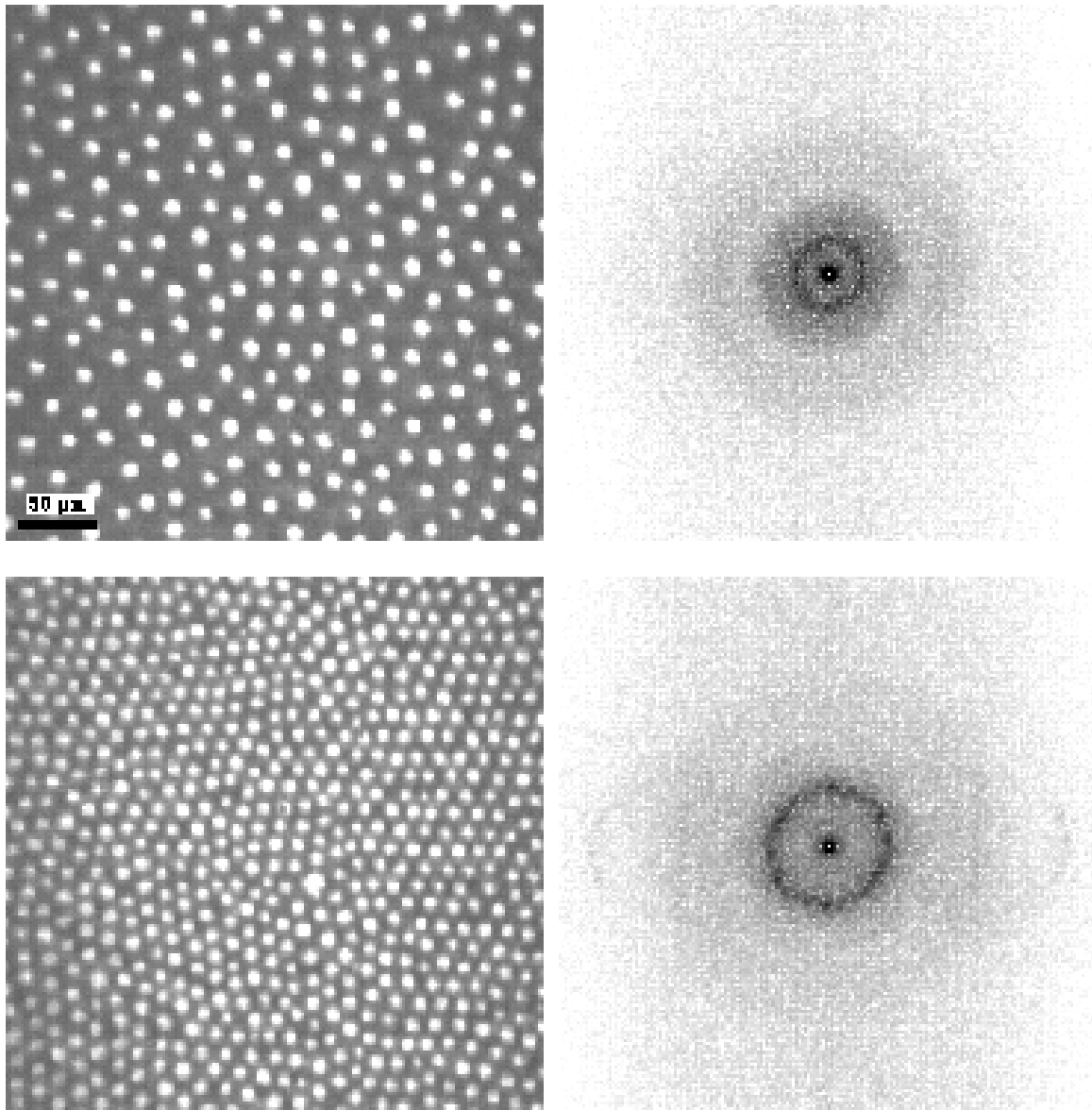


figure IV.10 : images de la surface d'une solution d'"octanoate de sodium" à 0.5 g/l, et leurs transformées de Fourier ; température 21°C.;
(a) 100 mn (b) 390 mn après le début de la formation du film.

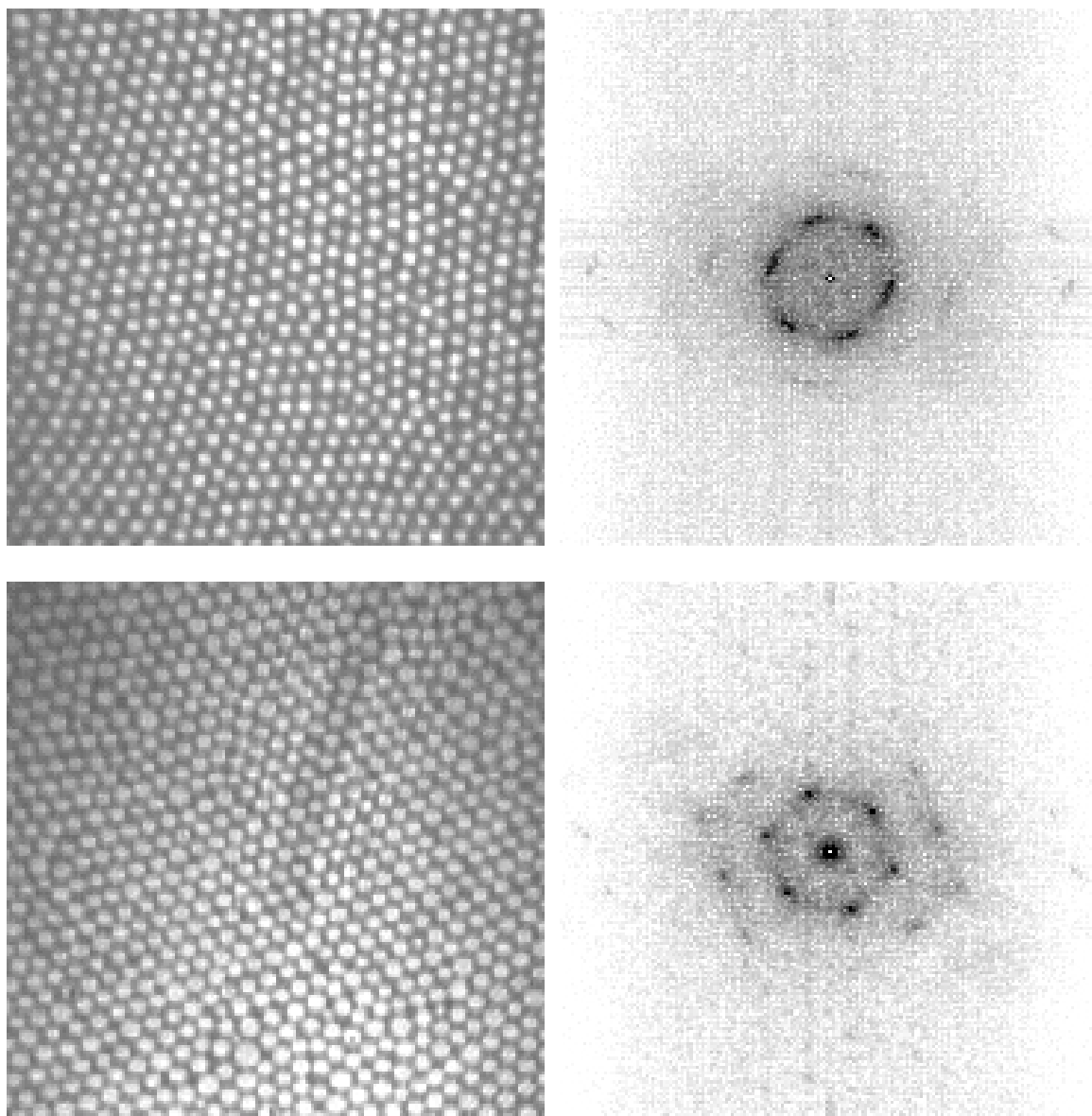


figure IV.10 (suite) : (a) 100 mn (b) 390 mn après le début de la formation du film.

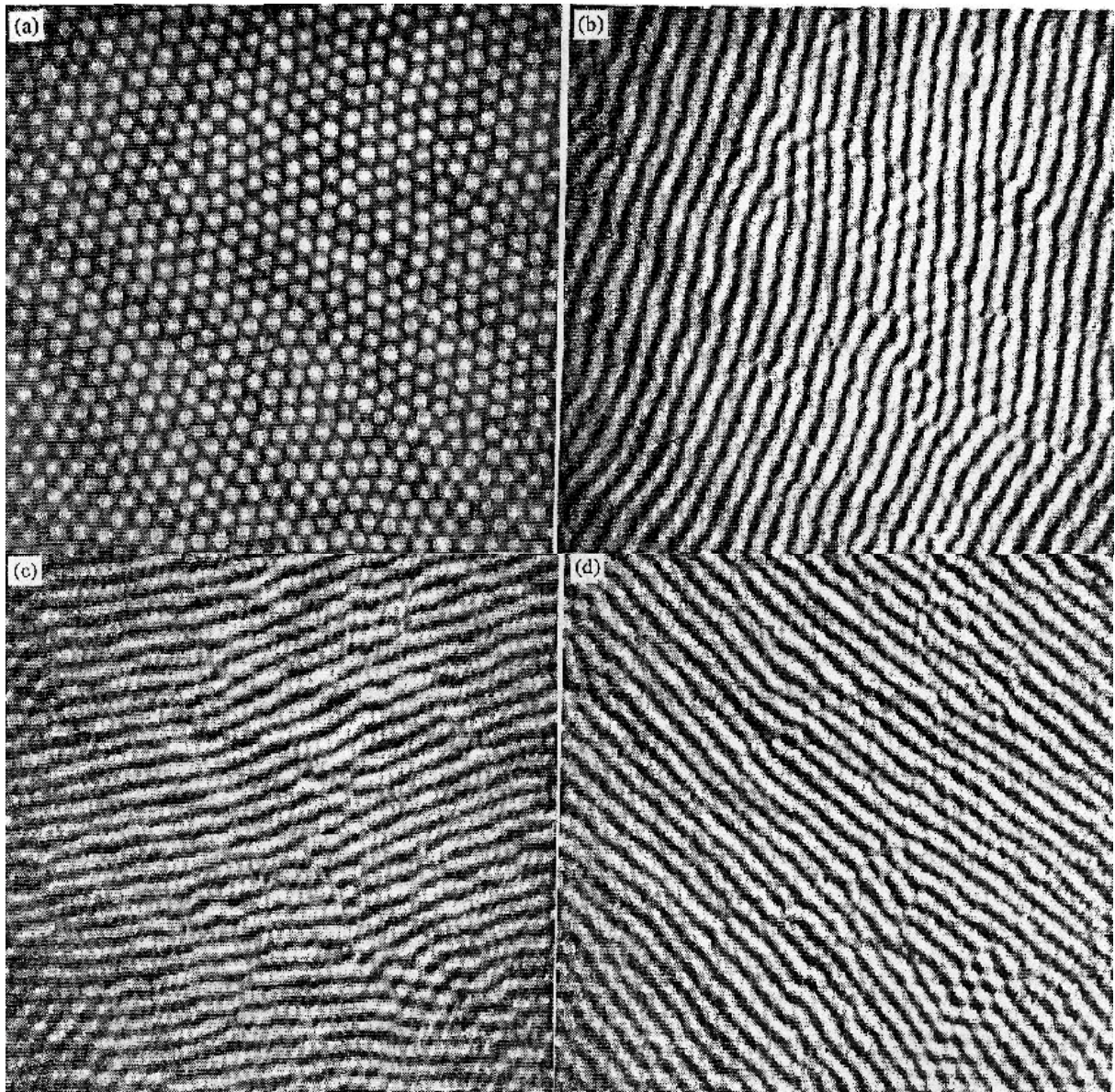
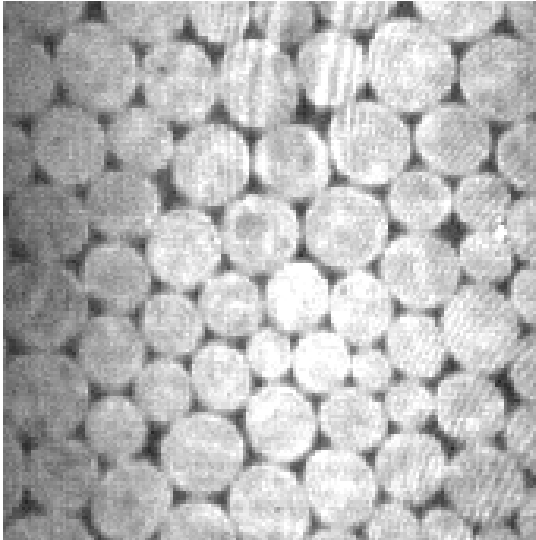


figure IV.11 : images de la surface d'une solution d'"octanoate de sodium" à 0.5 g/l

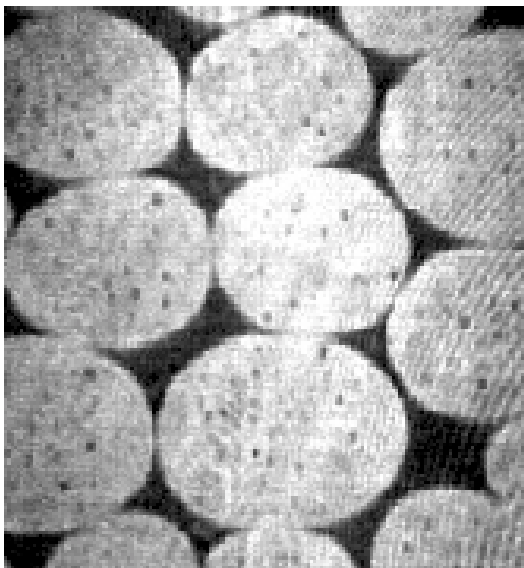
(a) : image directe

(b), (c) et (d) : après filtration des directions sur la transformée de Fourier.

figure IV.12 : surface de solutions d'“octanoate de sodium” Aldrich, juste avant le début de la coalescence : les domaines sont en forte interaction les uns avec les autres et sont déformés



(a) concentration 1.664 g/l ; température : 21°C ; 64 mn après le début de l'expérience



(b) concentration 0.806 g/l ; température : 21°C ; environ 2 h après le début de l'expérience.

3. Suivi de tension superficielle

a. Procédé expérimental

Les mesures de tension superficielle sont doublement délicates sur ce système. D'abord, il s'agit de solutions d'amphiphiles solubles, donc la balance de Langmuir n'est pas utilisable. Ensuite, si on veut réaliser un suivi de tension superficielle pendant la lente formation du film de surface, il faut utiliser une méthode non perturbative. On a donc utilisé la méthode de la lame de Wilhelmy à hauteur constante, décrite aux § I.B.3 et II.B. La précision sur la valeur absolue de la pression de surface est de l'ordre de quelques pour-cent (cf §II.B). La méthode de la goutte pendante serait également envisageable. Mais, la géométrie – interface courbe et aire non constante – étant totalement différente de celle utilisée dans les expériences de microscopie à l'angle de Brewster – interface plane d'aire constante –, les temps caractéristiques d'établissement de la tension sont tout-à-fait différents.

b. Résultats et interprétation

Les variations de la tension superficielle d'une solution d'octanoate de sodium à 3g/l au cours de l'adsorption d'un film de surface sont données en figure IV.13.

La pression commence par augmenter depuis 0 : des molécules s'adsorbent à la surface et il y a formation d'un film de surface, dans l'état gazeux ou liquide. Puis la pression augmente moins vite. Ceci s'interprète comme un quasi-plateau, correspondant à la transition gaz (ou liquide)-mésophase décrite plus haut. La variation de pression de surface au cours de la transition est due au fait que le film n'est pas pur mais constitué d'un mélange d'octanoate et de palmitate de sodium. La pression recommence ensuite à augmenter plus vite, et subit une rupture de pente, correspondant à une deuxième transition de phase (cf chapitre V). Elle atteint enfin un plateau d'équilibre.

Pour des concentrations supérieures à environ 4.5 g/l, la courbe de pression de surface est un peu différente en fin d'expérience. A titre d'exemple, la figure IV.14 donne la pression de surface d'une solution à 5 g/l. Le phénomène de collapse, observé en microscopie, est confirmé par le comportement de la pression de surface : elle atteint de très grandes valeurs avant de redescendre vers sa valeur d'équilibre.

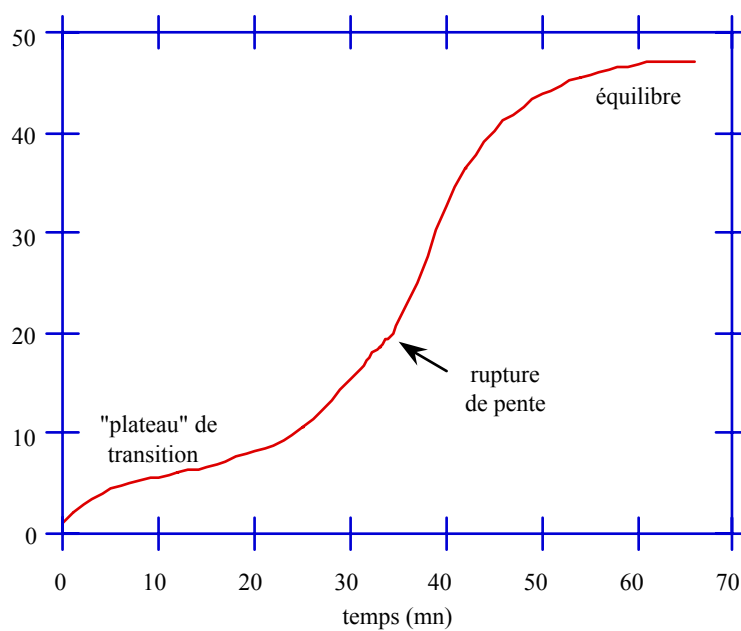


figure IV.13 : variations au cours du temps de la pression de surface d'une solution d'octanoate de sodium (3g/l) et d'acide palmitique (1%)

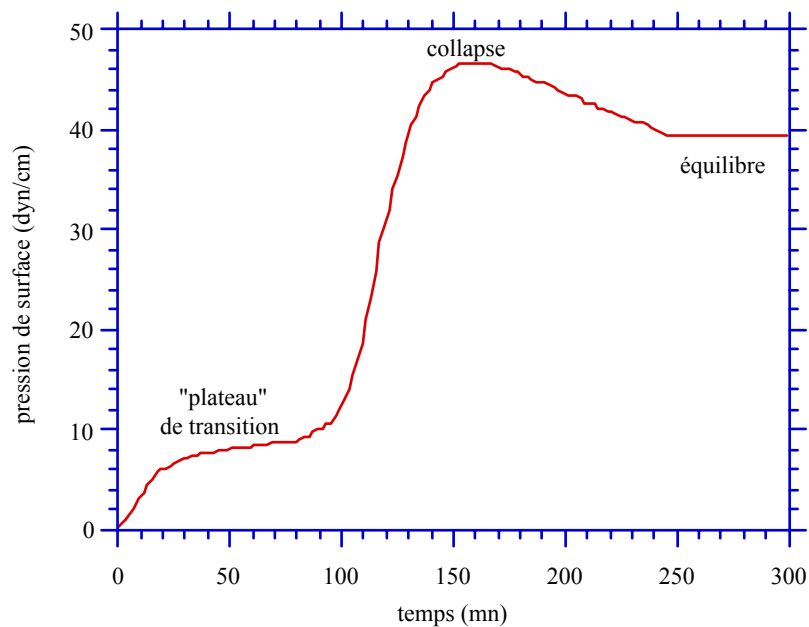


figure IV.14 : variations au cours du temps de la pression de surface d'une solution d'octanoate de sodium (5g/l) et d'acide palmitique (1%)

4. Interprétation dynamique

Pour toute l'interprétation qui va suivre, je vais supposer que seul l'acide palmitique s'adsorbe en surface, ce qui se justifie par la très grande différence de solubilité des deux produits. Cependant il est bien clair que ceci n'est qu'une approximation.

On fait aussi l'approximation couramment usitée que, puisque la formation du film est lente, à chaque moment le film est en équilibre pour ses propriétés intrinsèques, indépendamment de ses échanges avec la solution.

La formation du film est très lente, elle ne peut donc pas être limitée par la diffusion. On est donc amené à penser que le franchissement d'une barrière de potentiel (cf III) joue un rôle dans l'adsorption du film.

Lorsque le franchissement d'une barrière de potentiel est l'étape limitante, on a obtenu pour les variations de la proportion de phase dense dans le film une loi du type (cf III):

$$x(t) = \beta (1 - e^{-t/\tau})$$

avec : $\frac{1}{\tau} = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{C-C_0}{n_2-n_1} \{ \exp(-\epsilon_{a,1}/kT) - \exp(-\epsilon_{a,2}/kT) \}$

et $1/\beta = 1 - \exp(\Delta\epsilon_a/kT)$, $\Delta\epsilon_a = \epsilon_{a,2} - \epsilon_{a,1}$

$$\frac{1}{\tau} \beta = \left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{C-C_0}{n_2-n_1} \exp(-\epsilon_{a,1}/kT)$$

Ce type de loi s'ajuste très bien aux résultats dynamiques (cf figures IV.15 et 16) : on trouve bien une variation de type exponentielle de x , avec une constante de temps linéaire en concentration.

Le problème de ce genre de loi est qu'il est à deux paramètres ajustables : τ et β , ou $\epsilon_{d,2}$ et $\epsilon_{d,1}$. Les ajustements ont été obtenus de la manière suivante : on a essayé différentes valeurs de β et ajusté les courbes $\ln(1 - x(t)/\beta)$ en fonction du temps par une droite ; on a gardé les valeurs de β qui donnait les meilleurs coefficients de régression linéaire. On a alors tracé les variations de $1/\tau$ ainsi calculé en fonction de la concentration, et obtenu une loi linéaire avec un coefficient de régression linéaire raisonnable :

- $1/\beta \cdot 0.8 \pm 0.1$,
- $1/\tau \text{ (s}^{-1}\text{)} = (3.6 \pm 1.1) 10^{-5} (c-c_0) \text{ (mol/m}^3\text{)}$,

avec un coefficient de régression linéaire de l'ordre de 0.98.

Les valeurs de $1/\beta$ et β/τ ainsi obtenues permettent de calculer les valeurs de $\Delta\epsilon_a$ et de $\epsilon_{a,1}$, à condition de connaître le pré-facteur $\left(\frac{kT}{2\pi m}\right)^{1/2} \frac{C-C_0}{n_2-n_1}$. On obtient ainsi les valeurs des barrières de potentiel correspondant deux phases.

Les courbes sont données en fonction de la concentration en octanoate de sodium c , qui n'est évidemment pas celle qui convient. Par contre C , concentration de la solution en acide palmitique (ou palmitate de sodium), est directement proportionnelle à c , avec un coefficient multiplicatif α qu'on ne connaît pas exactement, mais qu'on peut estimer être de l'ordre de 1‰ : $C = \alpha c$ avec $\alpha \approx 10^{-3}$. Reste maintenant à estimer la valeur de $n_2 - n_1$. Nous ne pouvons le faire que par comparaison avec le diagramme de phases de l'acide palmitique en film de Langmuir : la transition que nous observons a lieu entre un gaz et un "liquide condensé" ; la phase "liquide expansé" n'existe d'ailleurs pas non plus à température ambiante pour l'acide palmitique en film de Langmuir sur eau à pH = 2. On peut donc estimer que $1/n_1$ est de l'ordre de $400 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, et $1/n_2$ de l'ordre de $25 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$.

On obtient ainsi des valeurs de barrières de potentiel :

- $\epsilon_{a,1} \approx (18.8 \pm 0.2) kT_0$ dans la phase gazeuse – T_0 est la température ambiante –, et
- $\Delta\epsilon_a \approx (1.8 \pm 0.6) kT_0$, d'où
- $\epsilon_{a,2} \approx (20.6 \pm 0.8) kT_0$ dans la phase liquide condensé.

La question de l'origine de cette barrière de potentiel se pose. Deux explications sont possibles. La barrière de potentiel peut être d'origine électrostatique, et créée par la présence de molécules déjà adsorbées à la surface, c'est-à-dire d'une couche de dipôles ou d'une bicouche d'ions. Il est alors naturel qu'à la phase la plus dense corresponde une barrière de potentiel plus grande. Elle peut aussi être due à la présence d'octanoate de sodium : en concentration beaucoup plus élevée que l'acide palmitique, il s'adsorbe plus vite que ce dernier à la surface de la solution et il faut ensuite le déplacer pour adsorber l'acide palmitique. Pour trancher entre ces deux hypothèses il faudrait s'intéresser à la cinétique d'adsorption d'un film à la surface d'une solution d'acide palmitique pur.

Il est bon de noter enfin que $1/\tau$ n'est plus linéaire en fonction de c au-dessus d'environ 5 g/l. Ceci se comprend aisément si on se souvient de ce qui a été dit sur les solutions : au-dessus d'environ 5 g/l, les solutions sont saturées en acide palmitique, et l'excès précipite, les propriétés dynamiques saturent elles aussi.

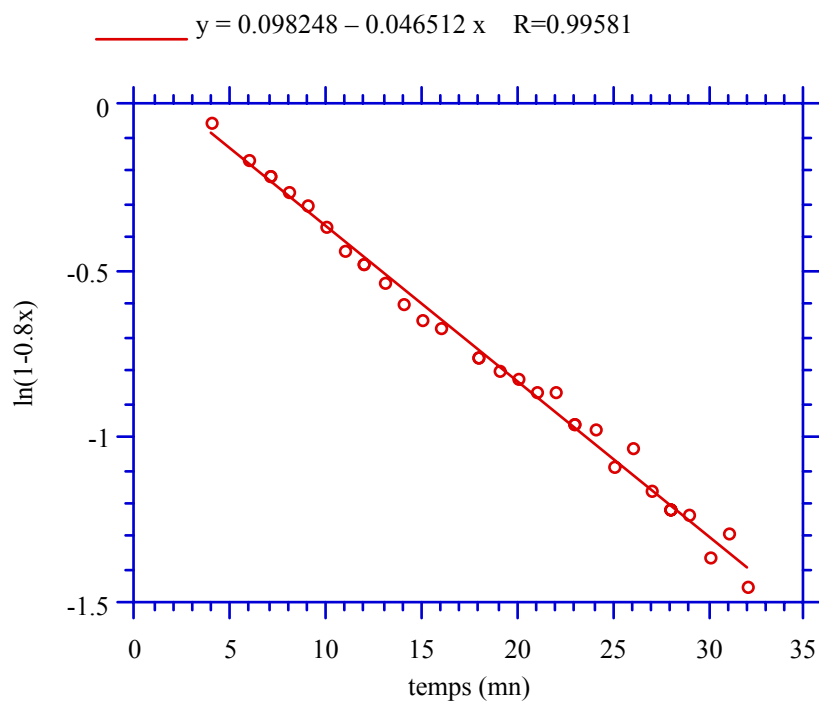


figure IV.15 : loi de variation du pourcentage de surface couverte par la phase dense, pour une solution à 4 g/l en octanoate de sodium

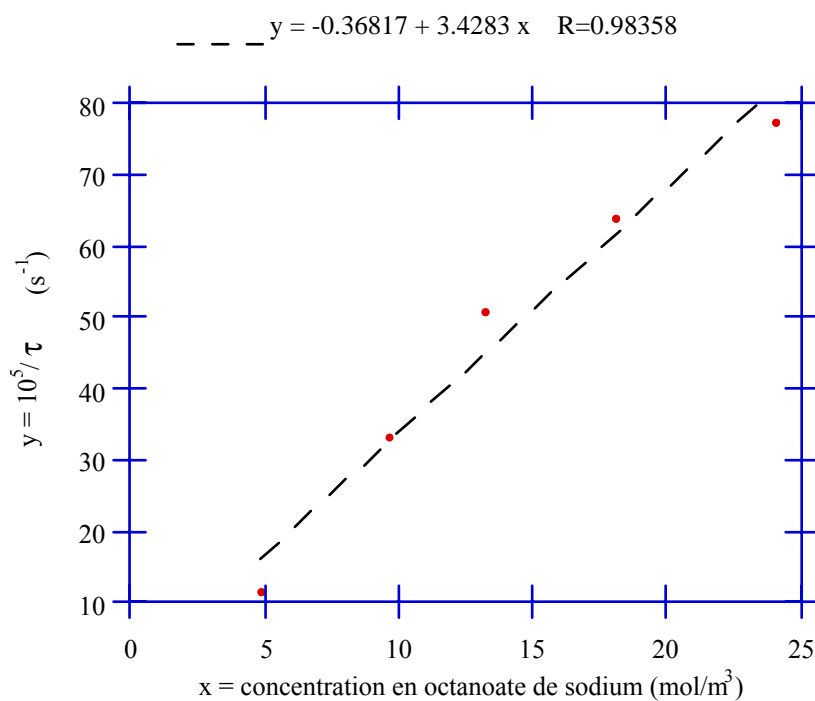


figure IV.16 : variations de l'inverse de la constante de temps en fonction de la concentration en octanoate de sodium

C. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de palmitate de sodium

Dans le paragraphe précédent, on a supposé que le rôle de l'acide palmitique était prédominant dans la formation du film. Il était naturel de le vérifier. On a donc étudié des solutions d'acide palmitique pur. Le pourcentage d'impureté dans l'octanoate de sodium étant de l'ordre de 1‰, on a cherché à travailler avec des solutions d'acide palmitique de 1 à 10 mg/l. Les questions d'impureté ne se posent plus ici, à cause de la faible concentration des solutions. En effet la pureté annoncée du produit est de 99%, l'impureté prédominante étant l'eau. On peut donc estimer – et c'est d'ailleurs ce que nous affirme le fournisseur – que, s'il y a des impuretés organiques, elles sont en quantité inférieure à 1‰. Si 1‰ d'impuretés complètement insolubles – les seules gênantes – sont présentes dans une solution à 10 mg/l versée dans une cuve de 4 mm de profondeur, 0,04 mg par m² d'impuretés s'absorbent à la surface de la solution, alors que la densité des films qui nous intéresse est de l'ordre de 1,5 mg/m² ; il y a donc moins de 2 % d'impuretés dans la couche.

1. Protocole expérimental

a. Obtention des solutions

On se place à des concentrations qui sont proches de la limite de solubilité du produit. L'obtention des solutions est donc difficile.

Nous avons travaillé à pH de 6 à 7 et non à pH 5.5 (pH de l'eau pure en équilibre avec le dioxyde de carbone de l'air) pour trois raisons :

- d'abord l'acide palmitique n'est quasiment pas soluble dans l'eau pure mais sa solubilité augmente avec le pH,
- ensuite pour reproduire les conditions de pH des solutions d'octanoate de sodium, de l'ordre de 6.2 à 6.4,
- enfin parce que la transition qu'on attend n'a pu être observée que dans cette gamme de pH.

Le pH est varié par ajout d'une solution concentrée de soude (Prolabo, Normatom) : on dissout l'acide palmitique directement dans une solution de soude à pH de 6.5 à 7. Même si la dissolution se fait mieux que dans l'eau pure, elle reste cependant très difficile. Il faut chauffer et agiter magnétiquement ou par ultrasons pendant plusieurs heures. On a ensuite toujours bien pris soin d'attendre un retour de la solution à la température ambiante avant de commencer l'expérience. On a cependant pu constater que les solutions trop âgées (plus d'une journée) ne donnent pas des résultats satisfaisants, soit parce l'acide palmitique reprécipite, soit parce que le pH de la solution chute au contact du CO₂ de l'air (une dégradation de l'acide palmitique est peu probable).

Il est probable que les solutions à plus de 5 ou 6 mg/l sont sursaturées.

Il peut paraître surprenant que la dissolution d'acide palmitique dans l'eau soit si difficile, alors que celle d'une même quantité mélangée à l'octanoate de sodium est très facile : la présence d'octanoate de sodium facilite la dissolution de l'acide palmitique. Un premier effet est dû à la forme très dispersée de l'acide palmitique dans l'octanoate de sodium : en effet il est également relativement difficile de dissoudre directement de l'acide palmitique dans une solution d'octanoate de sodium. Mais l'explication n'est pas suffisante. Il est possible que la présence de sel facilite la dissolution, mais a priori l'effet de la salinité attendu est plutôt inverse : plus la salinité est grande plus la solubilité de l'acide est faible.

b. Formation du film

On procède de la même façon que pour les solutions d'octanoate de sodium.

2. Mesures de pression de surface

Le procédé expérimental est le même qu'au B.

La figure IV.17 donne la variation au cours du temps de la tension superficielle d'une solution d'acide palmitique à 8 mg/l (donc sans doute sursaturée) dans de l'eau à pH 6. On observe différents régimes :

(i) la pression de surface croît depuis 0, ce qui indique l'adsorption d'un film à la surface de la solution. Ce premier régime, sans doute très court, n'est pas observé lors des mesures de tensions superficielles. Pourtant, en microscopie à l'angle de Brewster, on observe en début d'expérience un film uniformément peu dense. Ceci est sans doute lié au fait qu'on ne peut pas réaliser pour les expériences de mesure de tension superficielle une aspiration de la surface aussi efficace que pour la microscopie à l'angle de Brewster (cf §B.1.b), car la lame trempe dans la solution avant l'aspiration. Dès le début de l'enregistrement de tension superficielle, on est donc dans un deuxième régime :

(ii) la pression atteint un plateau. La valeur exacte de ce plateau ne peut pas être mesurée pour les raisons de repérage de 0 qui ont été décrites au chapitre II. Elle est de 0,5 dyn/cm à 0.3 dyn/cm près. Il s'agit d'un plateau de coexistence de phases. La faible valeur de la pression nous indique que la phase de plus basse densité est de type "gaz". Contrairement à ce qui est observé avec l'octanoate de sodium impur, le plateau est parfaitement plat. En outre la valeur de la pression de surface est plus haute avec l'octanoate de sodium impur, sans doute à cause de la présence d'octanoate de sodium dans le film.

(iii) au bout de quelques minutes, la pression de surface recommence à augmenter, la transition est terminée et la densité du film augmente.

(iv) la pression connaît alors un décrochement, indiquant qu'une deuxième transition a lieu. La pression est alors élevée : de l'ordre de 24 dyn/cm. La phase dense du plateau de coexistence de phase, qui existe entre 0.5 et 24 dyn/cm, est donc, si on se réfère aux diagrammes de phases des acides gras, de type "liquide condensé", ou "mésophase" ; ceci nous sera confirmé par l'observation d'une anisotropie optique (cf chapitre V). La deuxième transition se fait donc entre deux mésophases, ou entre une mésophase et un solide. Cependant il n'y a pas de plateau de coexistence de phase, la transition est donc probablement d'ordre supérieur à 1.

(v) la pression augmente jusqu'à des valeurs très élevées (plus de 40 dyn/cm), puis redescend jusqu'à un plateau d'équilibre, de l'ordre de 38 dyn/cm. Ceci fait penser à un phénomène de collapse. La nucléation des domaines tridimensionnels semble donc se faire à partir du film de surface, et non pas à partir de la solution sursaturée.

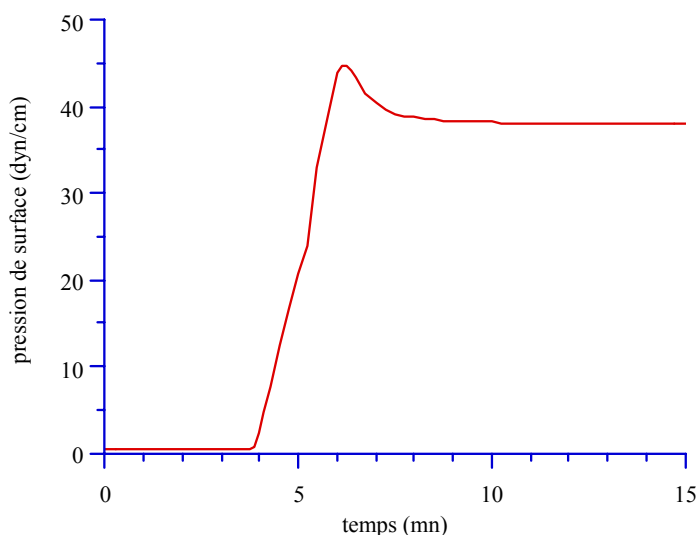


figure IV.17 : variations au cours du temps de la pression de surface d'une solution d'acide palmitique (8 mg/l) dans la soude (pH≈6)

3. Microscopie à l'angle de Brewster : observations

Les observations sont tout-à-fait analogues à celles réalisées sur l'“octanoate de sodium” Aldrich. Il n'a cependant pas été réalisé sur ces systèmes de mesures systématiques de la dynamique de croissance des domaines.

La seule différence notée est que le retard à la coalescence est plus grand avec l'acide palmitique pur : les domaines se déforment beaucoup au contact les uns des autres avant de commencer à coalescer.

D. Transition de phase pendant l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de myristate de sodium

Des expériences ont également été réalisées sur des films adsorbés à la surface de solutions de myristate de sodium. Le myristate de sodium a été acheté chez Aldrich Chimie (pureté annoncée 99%) et utilisé sans purifications supplémentaires. Le pH de la solution peut ici aussi être varié par ajout de soude : on dissout du myristate de sodium soit directement dans l'eau pure, soit dans de l'eau additionnée de soude. La dissolution est plus facile que pour le palmitate de sodium (surtout dans la soude), car d'une part il s'agit du sel et non de l'acide et d'autre part la chaîne de l'acide est moins longue. Cependant on est quand-même près de la limite de solubilité du produit : les concentrations typiquement utilisées sont de 3 à 10 milligrammes par litre. Comme pour l'acide palmitique, les questions d'impureté ne se posent plus. La solution est obtenue, comme précédemment, par chauffage et agitation magnétique ou sonication.

1. pH neutres

Dans un premier temps, je vais m'intéresser au comportement d'une solution de myristate de sodium à 4 à 7 mg/l, à laquelle on a ajouté de la soude pour obtenir un pH de 6 à 6.5.

Durant la formation, très lente, du film adsorbé, deux transitions de phases sont observées. Un exemple de ce qui est observé est donné en figure IV.18. On peut suivre simultanément les variations de la pression de surface sur la figure IV.19

- **phase gazeuse** : d'abord la surface est uniformément très peu réfléchissante, le film est peu dense, gazeux d'après les valeurs de pression de surface.

- **première transition de phase** : très vite, la pression de surface atteint un plateau, à environ 0.4 dyn/cm, la phase peu dense est donc un gaz ; des petits domaines d'une phase plus dense nucléent ; la nucléation a souvent commencé avant même le début de la visualisation. Mais ici les domaines de phase plus dense sont moins brillants que le gaz. Leur nombre augmente régulièrement, mais leur taille reste inférieure à la limite de résolution du microscope (1.5 μm). Quand ils sont très nombreux, ils coalescent. On voit alors que la quasi-totalité des domaines est plus brillante que la phase gazeuse, et que seuls les bords sont sombres. On ne s'explique pas bien ce phénomène. Ce n'est sans doute pas un artefact de la méthode expérimentale, puisque c'est le seul système parmi les nombreux que nous avons regardés qui présente cette particularité.

Le contraste entre les deux phases est très faible : on est sans doute près d'un point critique.

La coalescence des domaines est très rapide : au-delà de ce qu'on peut étudier avec cet instrument.

- **phase liquide** : la surface est alors couverte par un film homogène, la pression de surface recommence à augmenter. Les valeurs de pression de surface auxquelles existe cette deuxième phase (d'environ 0.5 à 13 dyn/cm) et l'absence d'activité optique laissent penser qu'il s'agit de la phase liquide expansé.

- **deuxième transition de phase** : une seconde transition commence quelques dizaines de minutes plus tard : une troisième phase, encore plus dense, nucléée dans le liquide expansé, et la pression de surface atteint un plateau, à environ 13.5 dyn/cm. La croissance des domaines de phase dense est d'autant plus rapide que la concentration de la solution est grande. Quand la croissance est lente quelques doigts croissent autour des domaines, leur donnant une forme de marguerite, le nombre de doigts n'est pas constant d'un domaine à l'autre ; quand la croissance est plus rapide les doigts développent de nombreux doigts latéraux (cf figure IV.20). La forme des domaines observés laissent penser que leur croissance est sans doute limitée par la diffusion (c'est de la "diffusion limited aggregation", selon la terminologie anglophone consacrée). L'explication de ce phénomène serait alors la suivante : les molécules venant de la solution pénètrent préférentiellement la phase la moins dense – car la barrière de potentiel à franchir pour l'atteindre est plus faible – et diffusent vers les domaines de phase dense. Par contre la forme d'équilibre des domaines est ronde : lorsqu'on laisse aux domaines le temps de relaxer, par exemple lorsque la croissance est lente, les formes sont de plus en plus molles. Cependant il n'a jamais été observé sur les temps d'observation – jusqu'à quelques heures – de relaxation complète vers des formes parfaitement rondes : la phase dense est très visqueuse. Elle ne présente pas d'activité optique observable : c'est donc sans doute la phase LS (qui est optiquement isotrope), ou l'une des deux phases CS ou S avec une faible anisotropie optique (cf I.F.).

Sur les temps d'observation, la fin de cette deuxième transition n'a jamais été observée, sans doute parce que la formation du film est extrêmement lente. Les temps d'observation n'ont jamais excédé une journée, pour plusieurs raisons. D'abord, même avec un couvercle, on ne peut éviter une lente évaporation de la solution. Ensuite il est également difficile d'éviter la pollution du milieu expérimental par l'environnement. Enfin le pH de la solution chute au contact du dioxyde de carbone atmosphérique, et les conditions expérimentales s'en trouvent modifiées. Ainsi sur la figure IV.19, on observe une lente décroissance de la pression de surface sur le deuxième plateau, sans doute due à la combinaison de ces trois effets. Le pH, égal à 6.5 en début d'expérience, n'était plus que de 5.8 après 13 heures.

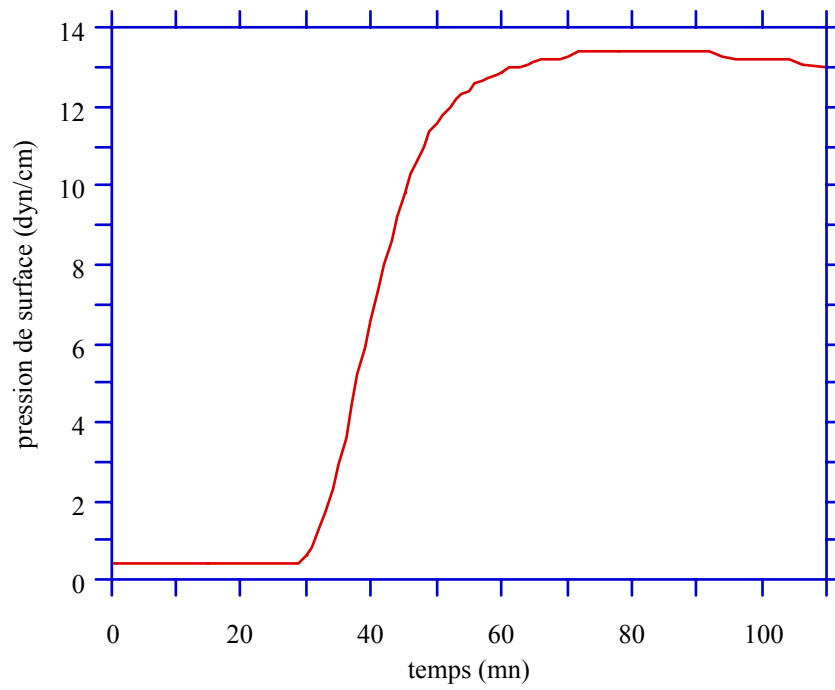


figure IV.19 : variation de la pression de surface lors de l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de myristate de sodium à 19.2 mg/l dans la soude (pH≈6.5)

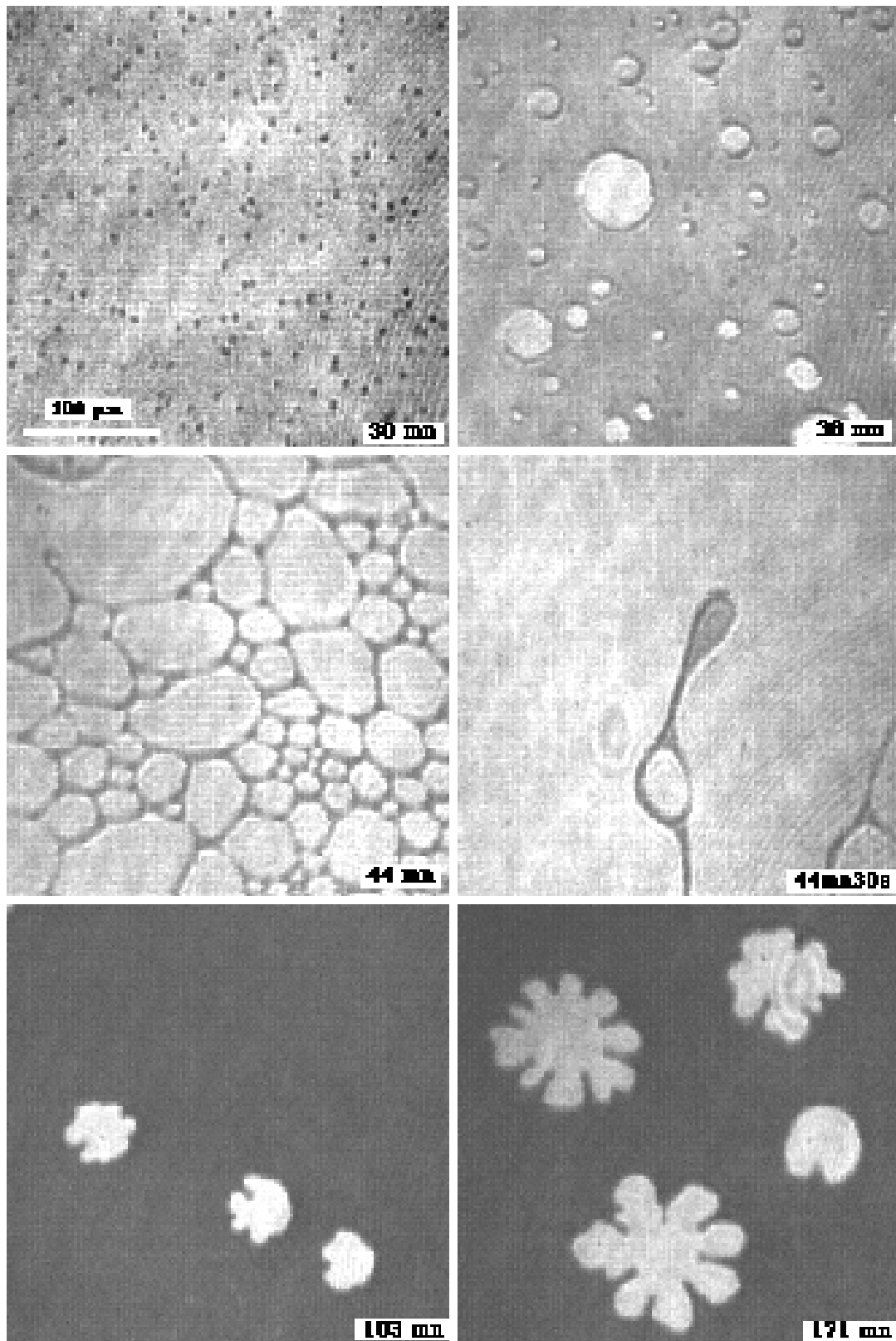


figure IV.18 : images en microscopie à l'angle de Brewster de la surface d'une solution de myristate de sodium à 6.5 mg/l dans la soude (pH≈6, T≈21°C).

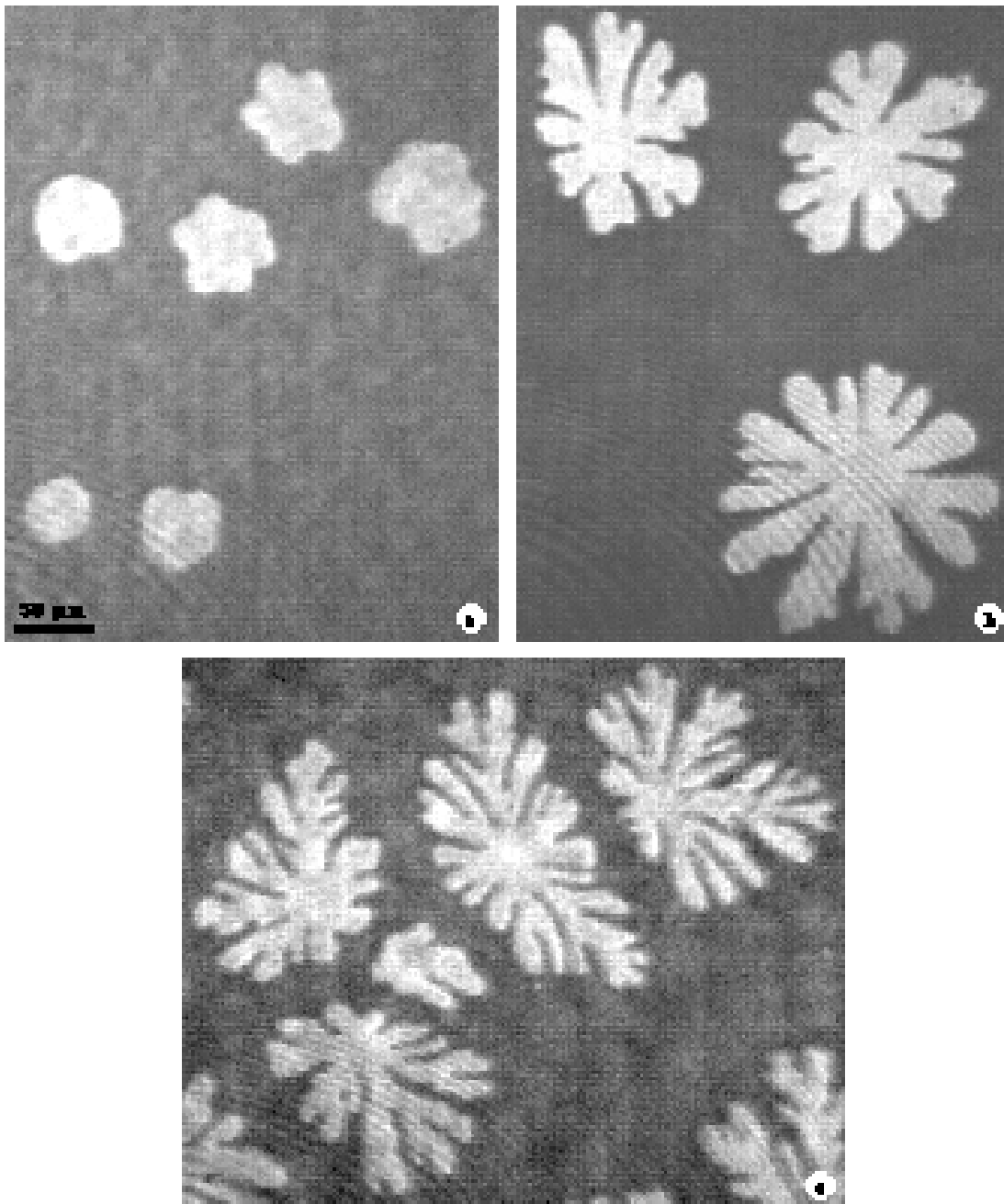


figure IV.20 : images en microscopie à l'angle de Brewster de la surface de solutions de myristate de sodium dans la soude ($T \approx 21^\circ\text{C}$) :

(a) 4.3 mg/l, $\text{pH} \approx 6.5$

(b) 6.5 mg/l, $\text{pH} \approx 6$

(c) 9.5 mg/l, $\text{pH} \approx 6.5$

2. Solutions dans l'eau pure

On a aussi étudié des solutions de myristate de sodium dans l'eau pure (en équilibre avec le CO_2 de l'air), à des concentrations de l'ordre de 4 mg/l. Le pH est alors de 5.5, il n'est pas augmenté de façon sensible par la présence du myristate de sodium, qui est une base faible, car la concentration en est trop faible.

On pourra suivre simultanément les variations de la tension superficielle sur la figure IV.21 et la formation du film sur la série d'images IV.22. La concentration est un peu plus grande pour l'expérience correspondant à la figure IV.22 que pour celle de la figure IV.21, mais les temps caractéristiques sont à peu près les mêmes. Cette fois, on observe une seule transition de phase. La valeur de la pression de surface sur le plateau de coexistence est de 16 dyn/cm. Les deux phases en transition sont donc sans doute, si on se reporte au diagramme de phases donné en figure I.8, le liquide et la phase L_2 . Ceci est confirmé par l'observation d'une anisotropie optique dans la phase la plus dense, alors que la phase la moins dense est isotrope (cf § V.C).

Les images IV.22 a à c montrent la croissance de trois domaines de phase dense : cette fois, les domaines sont ronds, du moins lorsqu'ils sont loin les uns des autres. Il existe une très forte répulsion entre domaines, et quand ils se rapprochent les uns des autres ils se déforment violemment. Ils viennent au contact les uns des autres mais ne coalescent pas.

La taille des domaines peut atteindre 1 mm. Elle ne semble limitée que par la nucléation : chaque domaine remplit tout l'espace qui lui est disponible.

Au bout de quelques dizaines de minutes, les domaines commencent à se "trouer" : de très petites gouttes liquides apparaissent dans les domaines denses (cf image IV.22.e). Ces gouttes deviennent de plus en plus nombreuses, puis de plus en plus grosses, jusqu'à une vingtaine de μm de diamètre. Elles commencent alors à "coalescer" avec la phase liquide entourant les domaines, et il y a ainsi disparition complète des domaines de phase dense.

Lorsque tous les domaines denses ont disparu, on sort du plateau de coexistence de phases, la pression de surface commence à diminuer, et finit par atteindre une valeur d'équilibre à 14.5 dyn/cm environ.

Cette diminution de la densité de la monocouche est sans doute due à un phénomène de collapse. Cependant on n'a jamais observé dans ces conditions expérimentales de cristaux tridimensionnels dans le champ du microscope.

Lorsque la solution est plus concentrée, par exemple 6 mg/l, la formation du film est plus rapide. On observe toujours la transition de phase, avec le même type de domaines. Mais il peut cette fois y avoir coalescence de certains domaines. On observe cependant toujours une diminution de la densité du film, par collapse, et dans ces conditions expérimentales des multicouches sont alors visibles en surface (cf images IV.23 a et b).

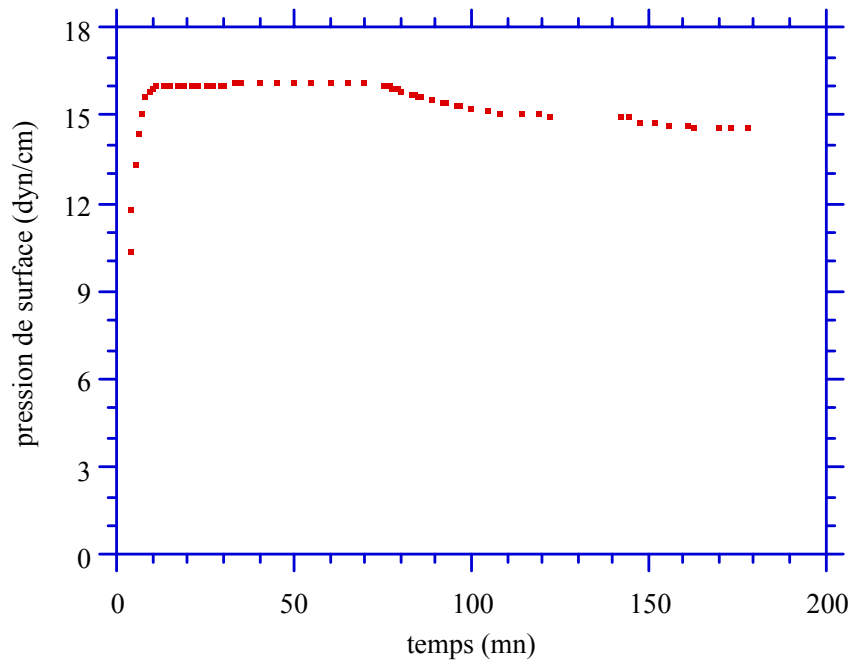


figure IV.21 : variation de la pression de surface lors de l'adsorption d'un film à la surface d'une solution de myristate de sodium à 4 mg/l dans l'eau (pH \approx 5.5)

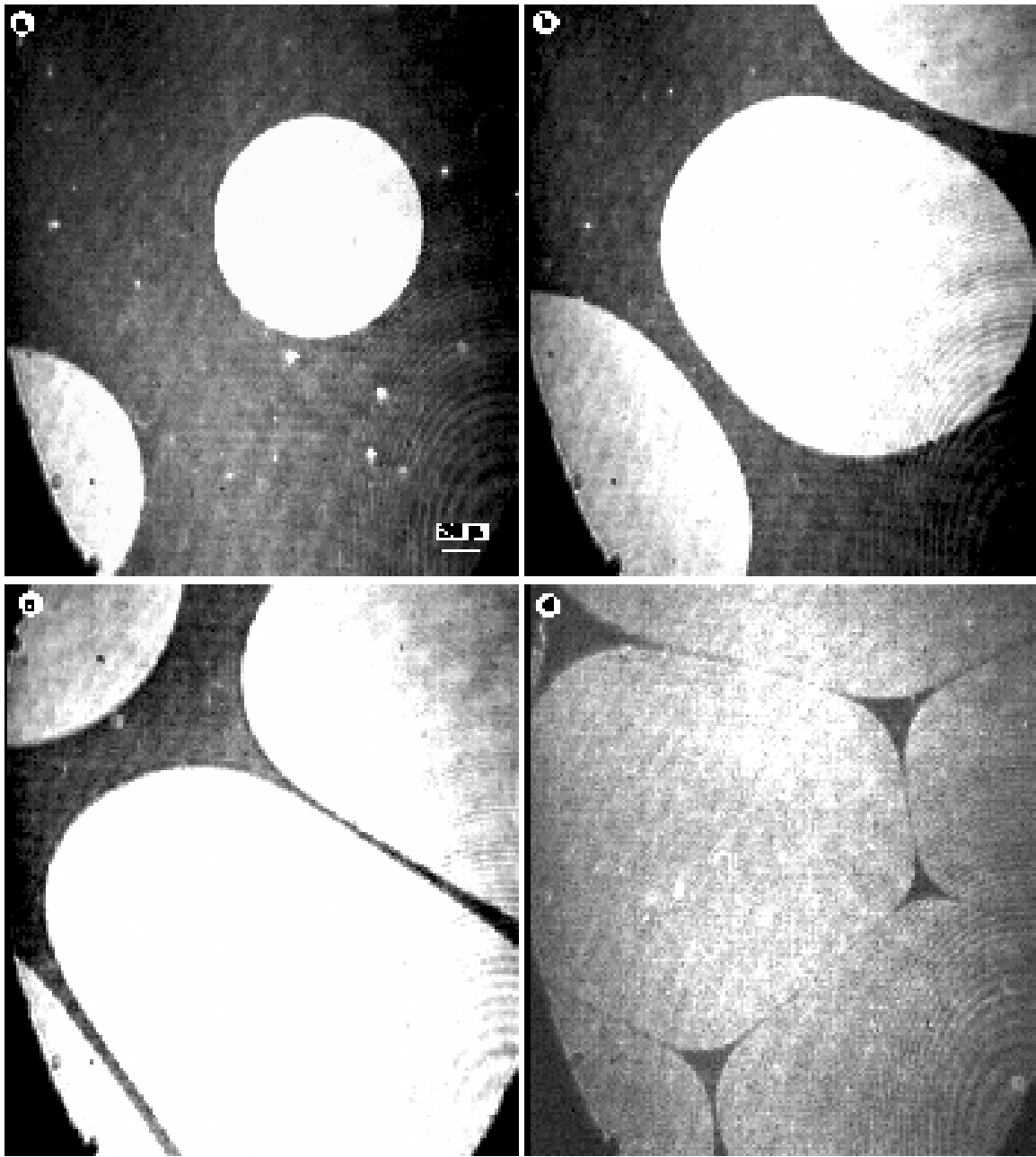


figure IV.22 : images en microscopie à l'angle de Brewster du film adsorbé à la surface d'une solution à 4.3 mg/l de myristate de sodium dans l'eau ($\text{pH}\approx 5.5$), $T\approx 21^\circ\text{C}$.

(a) 14mn30s, (b) 14mn48s, (c) 15mn30s, (d) 36mn après le début de la formation du film.

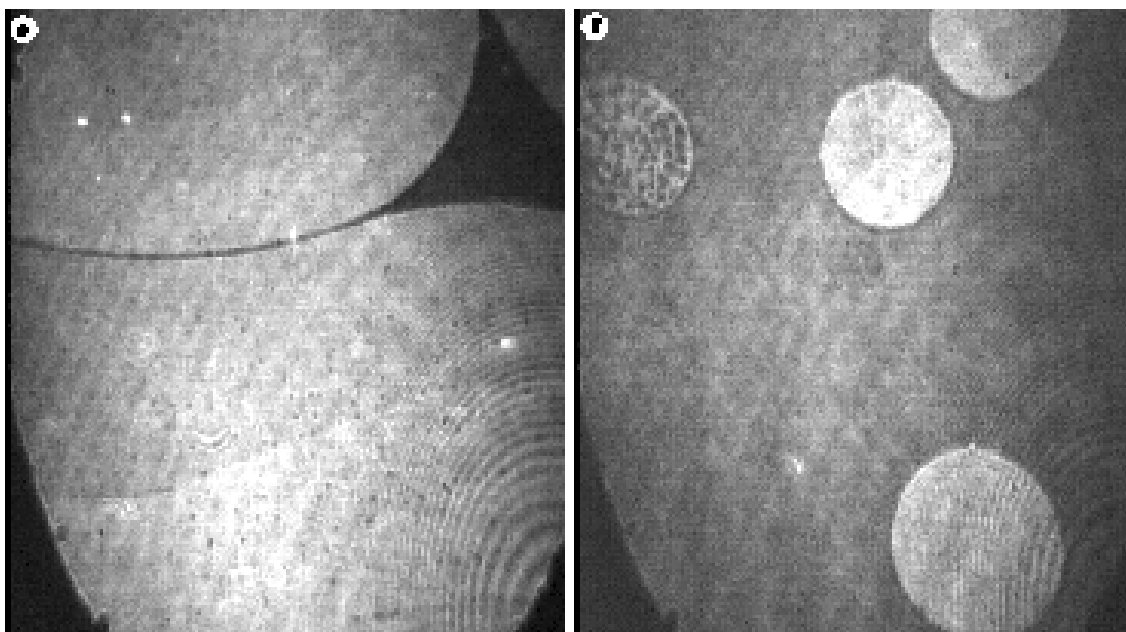


figure IV.22 (suite) : film de myristate de sodium (4.3 mg/l, pH \approx 5.5, T \approx 21°C),
(e) 50mn (f) 70mn après le début de la formation du film.

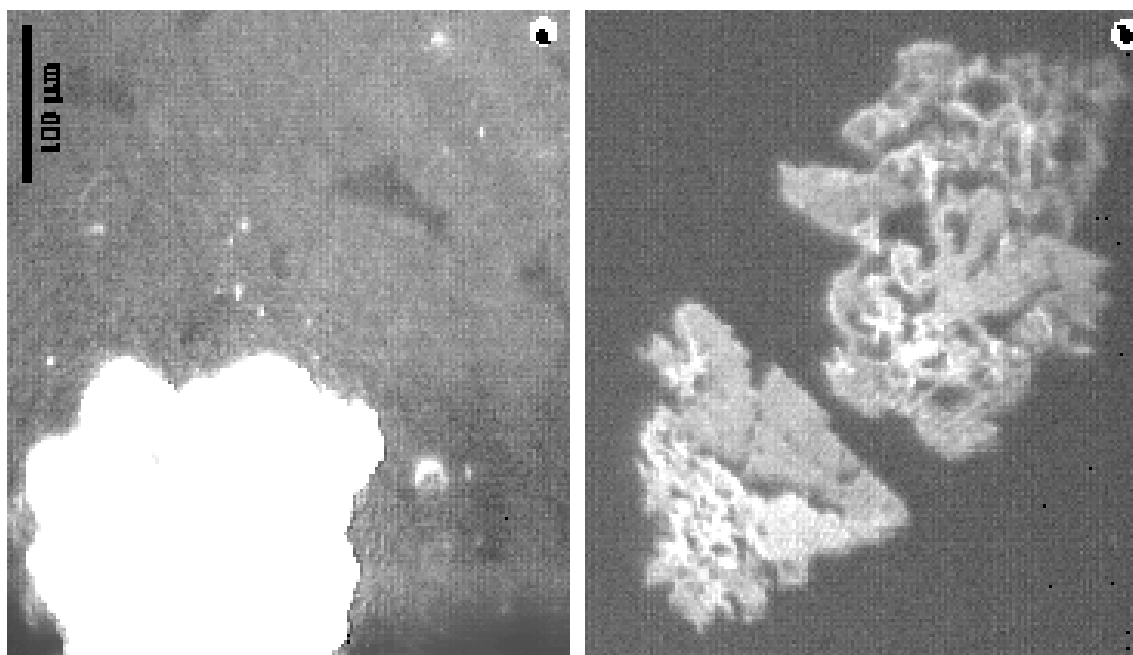


figure IV.23 : surface d'une solution de myristate de sodium dans l'eau, à 6 mg/l, après collapse de la monocouche : (a) une monocouche en transition de phase coexiste avec une phase tridimensionnelle très lumineuse ; (b) l'intensité incidente est plus faible, la monocouche apparaît uniformément sombre ; la phase tridimensionnelle est constituée de multicouches de différentes épaisseurs, d'autant plus lumineuses que le nombre de couches est grand.

CHAPITRE V**Morphologie de défauts
dans des mésophases constituées
de molécules inclinées**

En plus d'être sensible aux inhomogénéités de densité, donc de permettre une visualisation des coexistences de phases, le microscope à l'angle de Brewster est sensible aux anisotropies optiques des monocouches. C'est le premier instrument qui permette de déterminer les directions des axes principaux d'une monocouche biréfringente à la surface de l'eau. On a ainsi pu observer une biréfringence dans certaines phases denses de films d'acides gras (acides myristique et palmitique), sans doute principalement due à l'inclinaison des queues des molécules. Ces mésophases présentent des défauts très analogues à ceux observés dans les films minces de cristaux liquides smectiques, et expliqués en partie par un modèle d'élasticité continue, développé par Selinger et Nelson pour les cristaux liquides. Pour la première fois, on a pu obtenir des renseignements quantitatifs sur les constantes des modèles.

A. Acide palmitique en film de Gibbs

1. Une phase optiquement anisotrope

Nous avons vu dans le chapitre précédent que des domaines ronds d'une phase dense pouvaient exister dans la monocouche adsorbée à la surface d'une solution d'acide palmitique, pur ou mélangé avec de l'octanoate de sodium. Nous avons cherché une éventuelle anisotropie de cette phase dense en utilisant le microscope à l'angle de Brewster avec analyseur sur le chemin de la lumière réfléchie.

a. Régime de croissance

Une série d'images ainsi obtenues est donnée en figure V.1. L'analyseur a une direction fixe : environ 75° comptés à partir du plan d'incidence. Dans tous les domaines qui ont une taille assez grande pour que leur structure interne soit observable, on remarque que la luminosité (caractérisée par les niveaux de gris de l'image) n'est pas uniforme : les domaines sont séparés par des lignes droites en des régions plus ou moins brillantes. La luminosité de chaque région est uniforme, mais différente d'une région à l'autre. En tournant l'analyseur, le contraste entre les différentes régions peut être varié, et en particulier chaque région peut être éteinte par une direction particulière de l'analyseur. Chaque région réfléchit donc une lumière polarisée dans une autre direction que le plan d'incidence : le milieu a une anisotropie optique. On interprète cette anisotropie comme étant liée à l'inclinaison des molécules par rapport à la normale à la surface (cf § III.A).

L'interprétation des images est alors la suivante : l'angle d'inclinaison t que fait la molécule avec la normale à la surface a sans doute une valeur fixée – par comparaison avec le diagramme de phases des acides gras donné au § I.F. Par contre l'angle azimuthal **Error!**

Les lignes de vortex sont toujours droites. Leur épaisseur ξ peut être déterminée. En effet les lignes sont vues noires, avec une épaisseur de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, lorsqu'elles ont une direction particulière (cf figure V.2.a). Cette direction dépend de la position de l'analyseur. Par exemple, lorsque l'analyseur est orthogonal au plan d'incidence, les lignes qui sont dans le plan d'incidence sont vues noires.

S'il y a plusieurs lignes de vortex dans un domaine, elles se coupent en général en un point. Ce point peut être situé sur le bord du domaine, qui est alors séparé en trois ou quatre sous-régions ; ou au contraire être situé à l'intérieur (pas nécessairement au centre) du domaine, qui est alors séparé en six. Pour les mélanges d'acide palmitique et d'octanoate de sodium, les domaines sont toujours séparés en deux ou trois (cf figure V.2.b). Dans le cas de l'acide palmitique pur, les domaines sont en général séparés en trois ou quatre, parfois en six (cf figure V.2.a). Cependant cette dernière situation du point de défaut à l'intérieur du

domaine ne semble pas très favorable : d'abord elle est rare, ensuite les quartiers sont déformés au voisinage du centre, et il peut même advenir que l'intersection des lignes de vortex ne soit pas bien nette, mais plutôt dédoublée.

L'angle δ que font entre elles les lignes de vortex à partir de leur point d'intersection a été mesuré. La distribution des mesures est donnée en figure V.3.a et b pour l'acide palmitique pur et en figure V.4 pour les mélanges d'acide palmitique et d'octanoate de sodium : elle est large, mais toujours assez bien centrée, sur une seule valeur dépendant de la situation exacte. Lorsque le point est à l'intérieur du domaine, cette valeur médiane est bien entendu de 60° : si on veut remplir un angle de 360° avec six quartiers angulaires, leur valeur moyenne est nécessairement 60° . Par contre, lorsque le défaut est au bord du domaine, δ n'est pas égal à 60° : il prend une valeur un peu plus petite que 60° , de l'ordre de 53° , pour l'acide palmitique pur à pH~6, et un peu plus grande que 60° , de l'ordre de 67° , pour les mélanges d'octanoate de sodium et d'acide palmitique.

C'est à cause de cette différence de valeur de δ que le nombre de sous-domaines n'est pas le même dans les deux systèmes, quand le point d'intersection des lignes de vortex est au bord du domaine. En se reportant à la figure V.5, on s'aperçoit que, pour un angle δ de l'ordre de 65° , les domaines peuvent contenir trois ou quatre quartiers, un ou deux des quartiers étant en général trop petits pour être visibles ; on voit alors des domaines séparés en deux ou en trois. Par contre pour un angle δ de l'ordre de 55° , les domaines peuvent être séparés en trois ou quatre quartiers, dont trois au moins sont visibles.

Comme on l'a vu au § II.B.5, on peut obtenir des résultats quantitatifs sur la direction des molécules lorsque l'analyseur est perpendiculaire au plan d'incidence : seules les molécules dans le plan d'incidence donnent alors des domaines éteints, et des directions symétriques par rapport au plan d'incidence donnent le même niveau de gris. Cette unique direction simple à étudier pourrait cependant suffire à déterminer l'orientation des molécules dans chaque sous-domaine : plutôt que de tourner l'analyseur, on pourrait le laisser perpendiculaire au plan d'incidence, et changer la direction du plan d'incidence par rapport aux directions de la monocouche, jusqu'à éteindre le domaine étudié, on saurait alors que ses molécules sont dans le plan d'incidence ; ceci pourrait être réalisé en faisant tourner soit la cuve autour de son axe, mais alors la monocouche risque de suivre la rotation de la cuve, soit le microscope autour de la cuve, ce qui n'est pas encore réalisable en pratique.

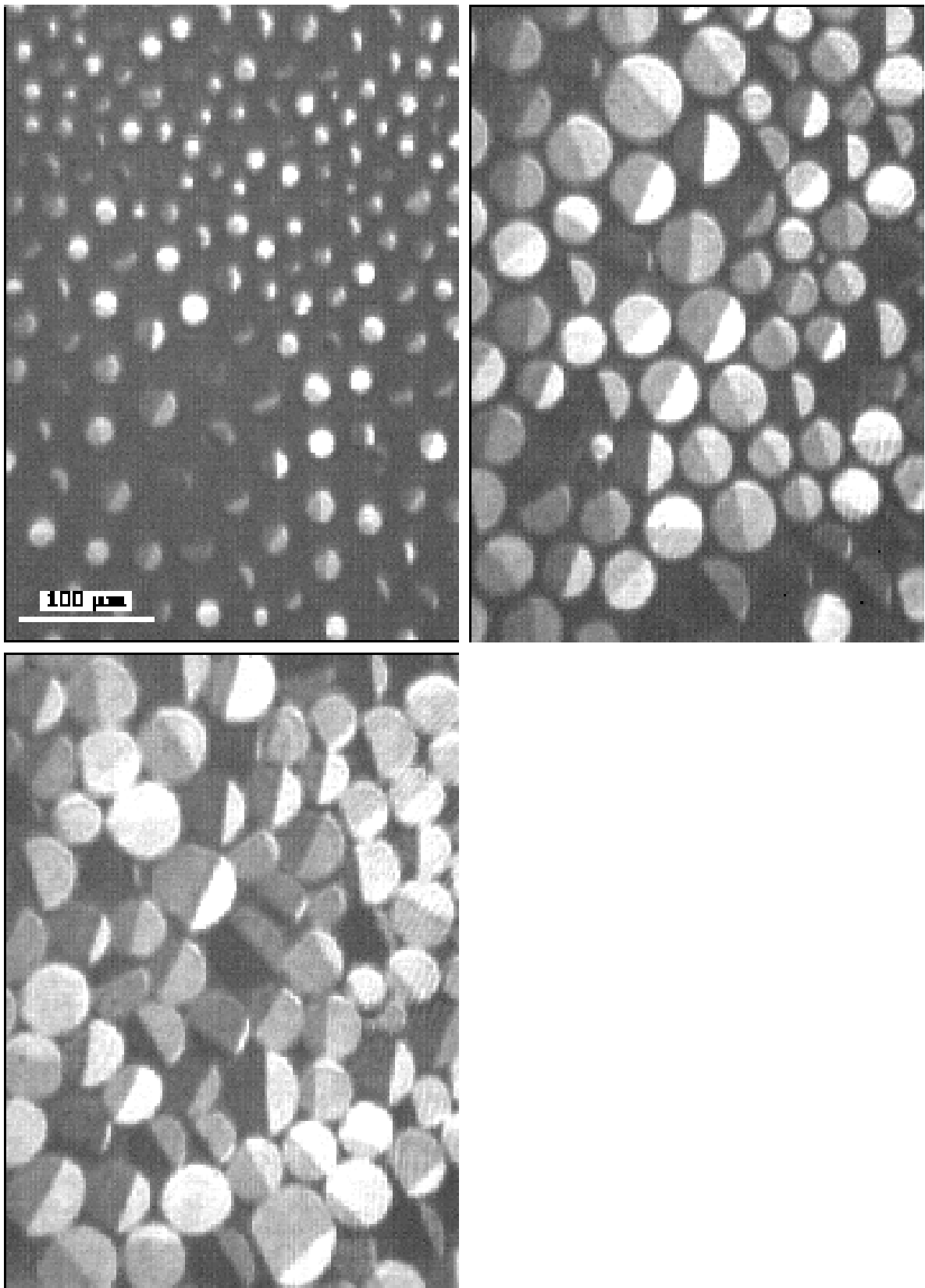


figure V.1 : images en microscopie à l'angle de Brewster, avec analyseur sur le chemin de la lumière réfléchi, de la surface d'une solution d'octanoate de sodium (3g/l) et d'acide palmitique (impureté : 1%), $T \approx 21^\circ\text{C}$.

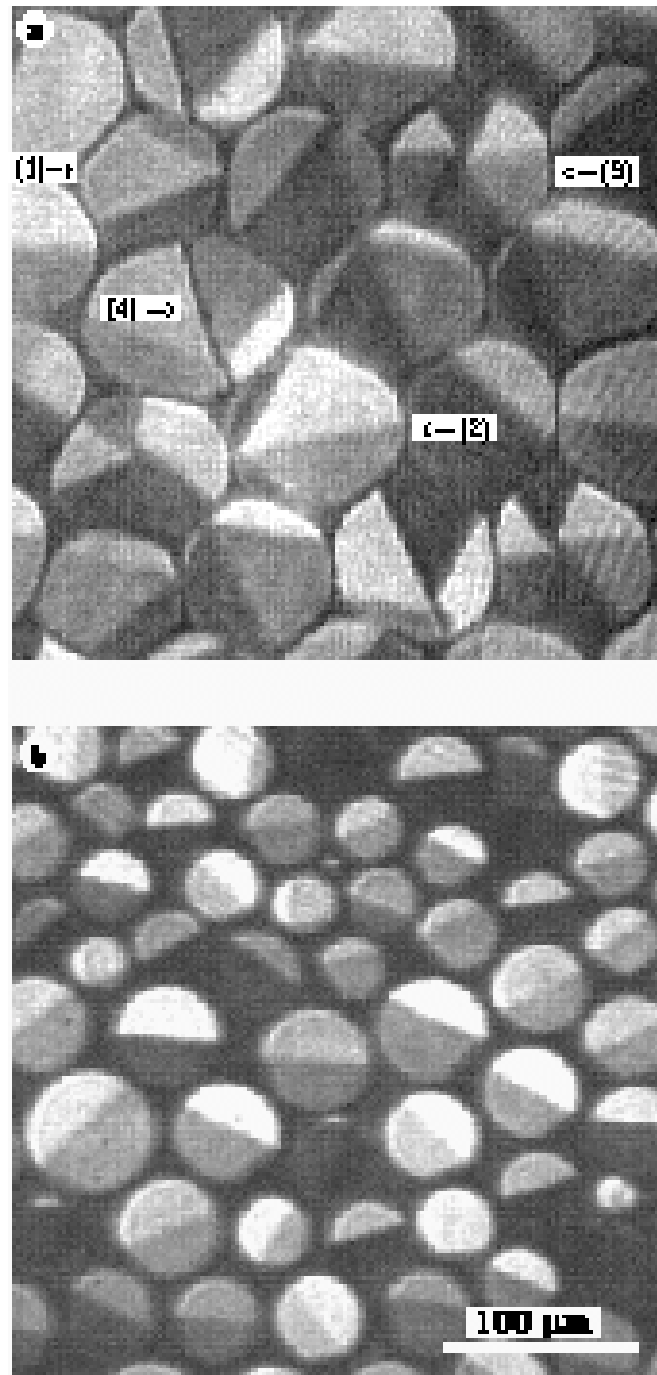


figure V.2 : images en microscopie à l'angle de Brewster, avec analyseur sur le chemin de la lumière réfléchie

(a) surface d'une solution d'acide palmitique pur, à environ 3 mg/l, $\text{pH} \approx 6$, $T \approx 21^\circ\text{C}$; les domaines sont séparés en trois (1), quatre (2) ou six (3) régions de luminosités différentes, les lignes de séparation ayant une direction particulière apparaissent noires (4).

(b) surface d'une solution d'acide palmitique et d'octanoate de sodium à 3g/l, $T \approx 21^\circ\text{C}$; les domaines sont séparés en deux ou trois régions de luminosités différentes.

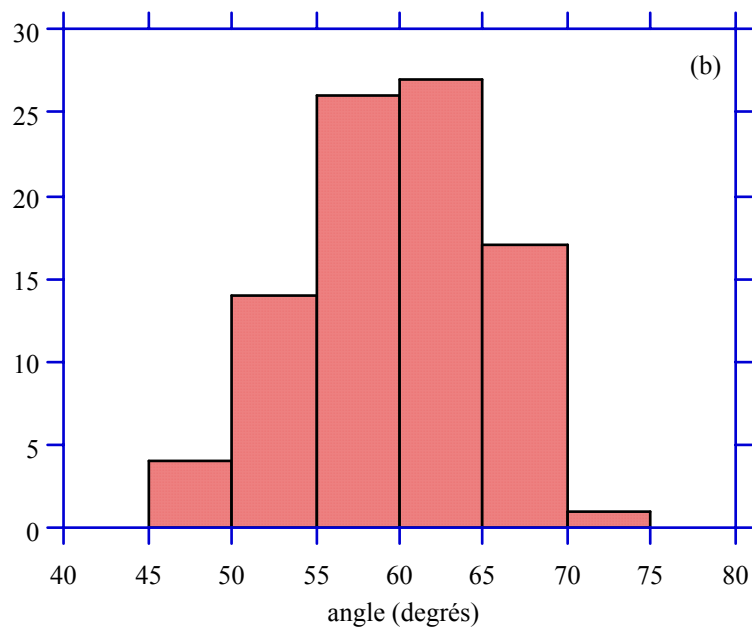
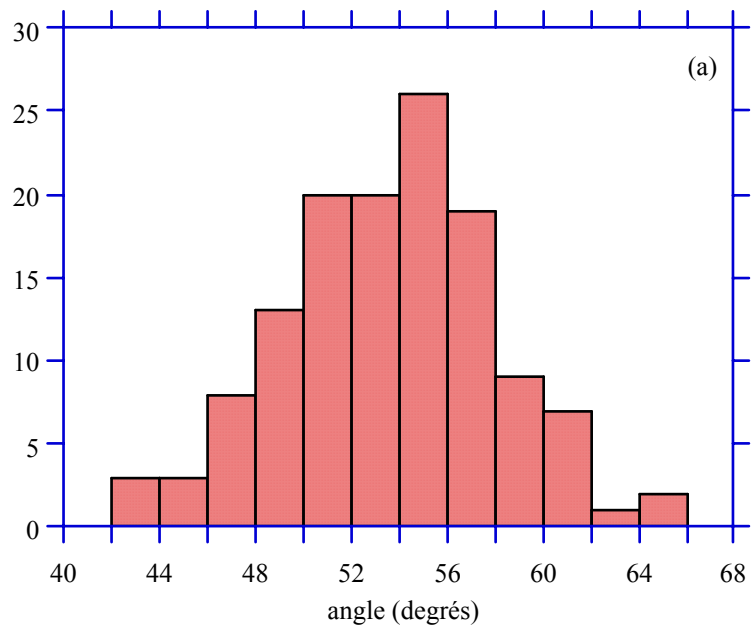


figure V.3 : angle formé par deux lignes de vortex, pour un film formé à la surface d'une solution d'acide palmitique (3 mg/l, pH≈6)

(a) domaines séparés en trois ou quatre

(b) domaines séparés en six

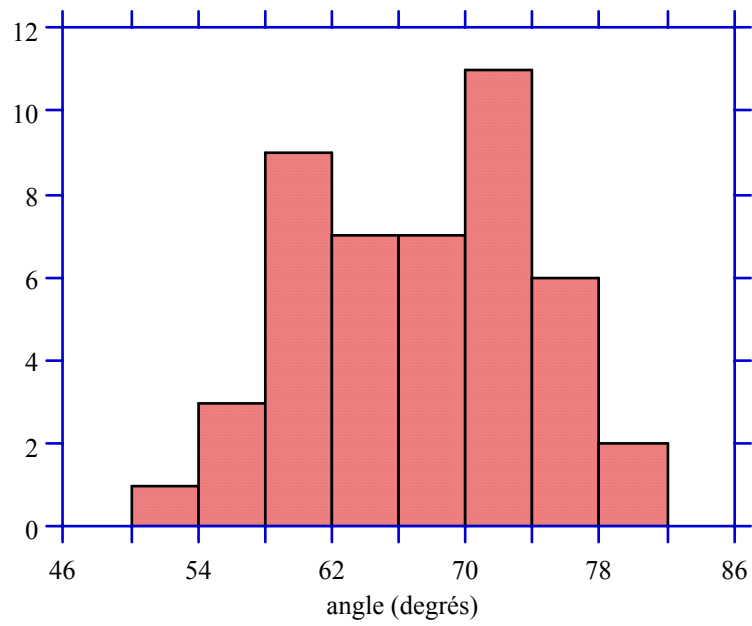


figure V.4 : angle formé par deux lignes de vortex, pour des mélanges d'octanoate de sodium et d'acide palmitique (1‰)

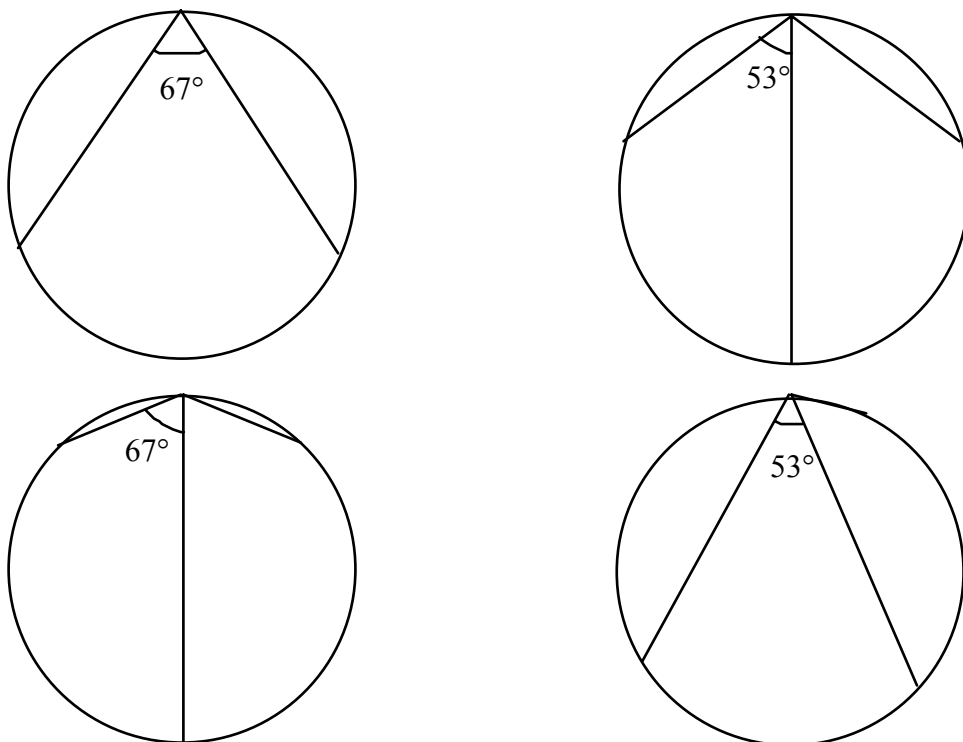


figure V.5 : remplissage de disques avec des quartiers angulaires

Dans le cas qui nous concerne, le nombre de domaines est grand, on trouve donc des domaines ayant des orientations quelconques par rapport au microscope. En particulier, le nombre de sous-domaines éteints est suffisant pour que puisse être réalisée sur eux une étude statistique. On a pu ainsi déterminer l'orientation des molécules. Dans toute la suite, on travaille avec l'analyseur perpendiculaire au plan d'incidence. D'abord on observe que lorsque la ligne de vortex séparant deux sous-domaines adjacents est dans le plan d'incidence, ceux-ci ont le même niveau de gris (cf figure V.6). On a ainsi pu déterminer que les directions azimuthales dans deux sous-domaines adjacents sont symétriques par rapport à la ligne qui les sépare. On a ensuite cherché à déterminer la direction azimuthale des molécules par rapport à cette ligne. Dans chaque sous-domaine, la direction azimuthale est constante, donc le saut de direction azimuthale entre deux domaines adjacents est égal à l'angle formé par deux lignes de vortex consécutives (cf figure V.7). Ainsi dans chaque sous-domaine la direction azimuthale est (à la précision des mesures) parallèle à la bissectrice des frontières du domaine et à la traversée de chaque ligne, elle saute sur une courte distance d'un angle φ_0 égal à δ .

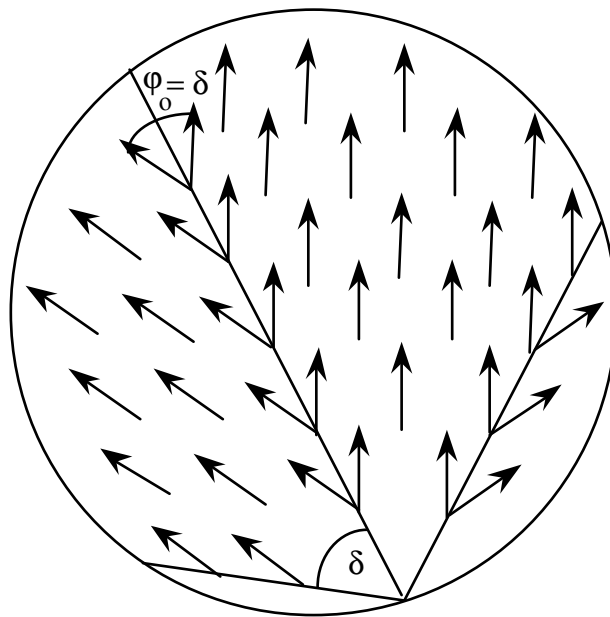


figure V.7 : orientation des molécules dans un domaine

Lorsque l'analyseur est orthogonal au plan d'incidence, les lignes de vortex qui sont dans le plan d'incidence sont vues noires (cf figure V.6). Ceci implique que les molécules à l'intérieur de la ligne sont en moyenne dans le plan d'incidence. Une première explication possible est que les molécules se redressent vers une position non-inclinée dans l'épaisseur de la ligne de défaut. Mais s'il en était ainsi, **toutes** les lignes de vortex seraient vues noires. En

réalité, à la traversée d'une ligne de défauts, les molécules restent inclinées, mais leur direction azimuthale tourne. Dans le cas particulier où la ligne est dans le plan d'incidence, φ tourne de $-\varphi_0/2$ à $+\varphi_0/2$, en passant par la direction éteinte $\varphi = 0$, et la ligne est vue noire.

La précision sur ces mesures est de l'ordre de quelques degrés. D'une part l'incertitude sur la qualité "éteinte" d'un sous-domaine est relativement grande. La façon précise d'estimer cette incertitude consisterait à faire tourner la cuve (ou le microscope) autour d'un axe vertical passant par le domaine à étudier, en maintenant la direction de l'analyseur fixe, et à déterminer l'intervalle angulaire sur lequel on estime que le domaine est "éteint". Ceci est difficilement réalisable dans la version actuelle du microscope. On peut cependant estimer que l'incertitude correspondante est de l'ordre de 2 à 3°, sur une mesure. D'autre part, la mesure d'angle dans le logiciel de traitement d'images a une précision de l'ordre de deux degrés. La détermination de δ ne fait intervenir que cette dernière incertitude. Par contre les deux incertitudes se cumulent pour la détermination de Φ_0 , et on peut estimer l'incertitude correspondante à environ 5°.

La largeur observée sur les distributions en δ et en φ_0 est donc due en partie à la précision médiocre des mesures, mais ce n'est pas suffisant pour expliquer un étalement aussi grand des mesures. Il est probable soit que la monocouche n'est pas tout-à-fait à l'équilibre, soit que les distributions en δ et en φ_0 ont une largeur intrinsèque.

Sur les images, et en particulier sur les images V.8 et V.13.a, on peut remarquer que des domaines voisins ont souvent la même distribution d'orientation azimuthale : ils contiennent des régions de mêmes niveaux de gris, avec les mêmes directions de lignes de vortex. Il n'a pas été fait d'observation systématique de ce phénomène. Cependant, vue sa fréquence sur les images, il semble bien réel. Il doit donc exister des forces à longue portée qui orientent les domaines les uns par rapport aux autres. Ceci est tout-à-fait analogue à ce qui a été dit sur l'arrangement des domaines sur un réseau quasiment hexagonal. Ces deux phénomènes ont en commun qu'ils s'établissent lentement : ce sont sur les expériences les plus lentes qu'on observe le meilleur arrangement hexagonal des domaines et la plus fréquente orientation relative des domaines. Cependant l'arrangement orientationnel des domaines entre eux est beaucoup moins net et beaucoup plus lent à s'établir. Il est donc possible que ces deux phénomènes aient même cause. Pour l'ordre positionnel il a été question de forces dipolaires à longue portée. Pour l'ordre orientationnel l'explication est plus délicate. En effet la seule composante du dipôle porté par les molécules qui puisse différer entre deux molécules d'azimuts différents est la composante horizontale, qui est écrantée en grande partie et ne peut donc pas induire de forces à longue portée aussi importantes que la composante verticale. Le problème reste entier.

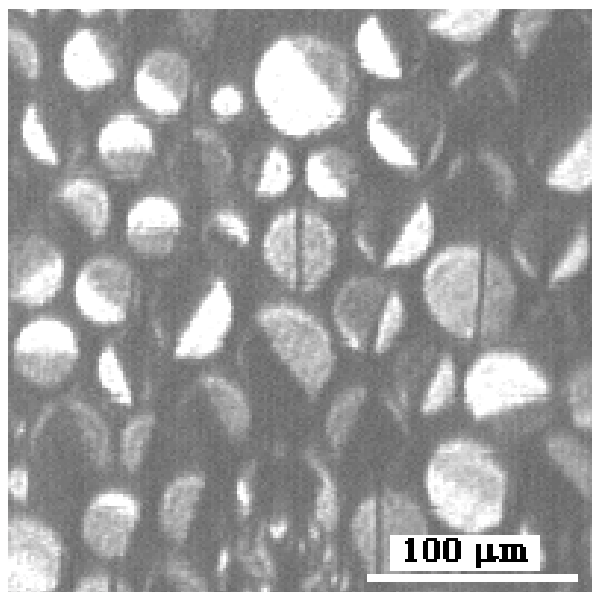


figure V.6 : surface d'une solution d'"octanoate de sodium" Aldrich à 3 g/l, en microscopie à l'angle de Brewster, avec analyseur sur le chemin de la lumière réfléchi, croisé avec le polariseur d'entrée. Les lignes de défaut parallèles au plan d'incidence sont vues noires. Les sous-domaines de chaque côté d'une telle ligne ont la même teinte.

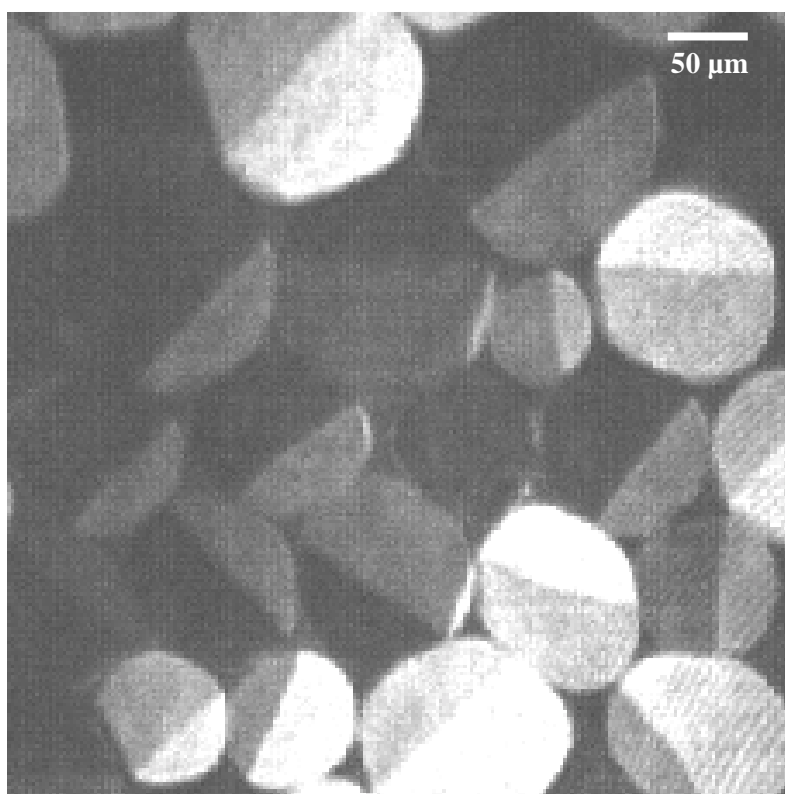


figure V.8 : surface d'une solution d'"octanoate de sodium" Aldrich à 3 g/l. Un certain nombre de domaines voisins ont la même distribution d'orientation azimuthale.

Pour finir sur ce régime de croissance, lorsque le film se forme lentement, à la surface de solutions très diluées d'octanoate de sodium impur (contenant environ 1% d'acide palmitique), un comportement un peu différent a été observé. D'abord les domaines de phase dense sont "troués" de bulles de phase gazeuse (cf figure V.10). Ensuite, pour des solutions à environ 0.9 g/l, on a obtenu systématiquement des domaines beaucoup plus grands, de l'ordre de plusieurs centaines de μm de diamètre, et les lignes de vortex sont alors courbées (cf figure V.9). Enfin les croissances très lentes donnent naissance à une morphologie de domaines différente. Par exemple en figure V.10 est donné ce qui est observé à la surface d'une solution d'octanoate de sodium impur à 0.6 g/l : les domaines, toujours circulaires, sont quasiment uniformes, à l'exception de deux petits régions triangulaires de niveau de gris différent en bordure de domaine. Il n'a pas été réalisé d'étude systématique de cette morphologie, mais elle a également été observée à la surface de solutions de pentadécanoate de sodium. Après coalescence, elle donne naissance au même type de morphologie que lorsque la croissance est plus rapide. La morphologie après coalescence est décrite au §b ci-après.

b. Régime de coalescence

Comme je l'ai décrit au chapitre précédent, les domaines finissent par coalescer entre eux. L'observation de cette coalescence sous microscope à l'angle de Brewster avec analyseur réserve des surprises.

La façon dont la coalescence se déroule dépend des orientations azimuthales relatives des domaines voisins. Certaines coalescences se produisent très simplement : il peut arriver, très rarement, que les parties en contact de deux domaines adjacents correspondent à la même direction azimuthale. Ces deux régions fusionnent alors et ne forment plus qu'un même sous-domaine dans le seul domaine résultant, qui se réarrange circulairement (cf figure V.11).

Dans une deuxième configuration possible, deux domaines au contact contiennent tous deux les deux mêmes directions azimuthales φ_1 et φ_2 , mais le sous-domaine d'azimut φ_1 du premier domaine est au contact du sous-domaine d'azimut φ_2 du deuxième. Deux modes de coalescence sont alors possibles, suivant la position relative des domaines. La première est illustrée sur le série d'images V.12 : au cours de la coalescence, il y a simplement formation d'une ligne droite de séparation entre les sous-domaines en contact. La deuxième est illustrée sur la série d'images V.13 :

- image V.13.a : les domaines sont au contact, la coalescence n'a pas encore commencé ;
- images V.13.b à d : au cours de la coalescence, les deux régions de même azimut φ_1 se rejoignent pour ne plus former qu'une seule région, séparée par une ligne brisée de l'unique région résultante d'azimut φ_2 . Au cours de la relaxation du domaine vers une forme circulaire, cette ligne brisée relaxe vers une ligne droite ;

• image V.13.e : la coalescence recommence suivant le même mécanisme, avec le domaine en bas à gauche.

Mais le plus souvent les sous-domaines au contact ont une direction azimuthale quelconque l'un par rapport à l'autre. Au cours de la coalescence, illustrée en figure V.14, il y a création d'une zone intermédiaire, d'orientation azimuthale différente des deux autres, dont la frontière se développe en ligne brisée d'un côté et en ligne droite de l'autre. Une telle ligne brisée ne relaxent pas vers une ligne droite, comme celle décrite juste ci-dessus.

Lorsque la coalescence entre domaines est bien avancée (ou terminée), la surface a l'allure de la figure V.15 pour les mélanges d'octanoate de sodium et d'acide palmitique, et en figure V.16 pour l'acide palmitique pur : de larges plages de niveau de gris uniforme sont séparées entre elles par des lignes droites ou légèrement courbes, ou brisées. Ces lignes peuvent éventuellement se couper pour former des polygones.

L'angle fait entre elles par les marches des lignes brisées a été mesuré. La répartition des mesures, reproduite en figure V.17, est relativement large, mais bien centrée, sur une valeur qui dépend de la nature exacte du système, de l'ordre de 105 à 110°.

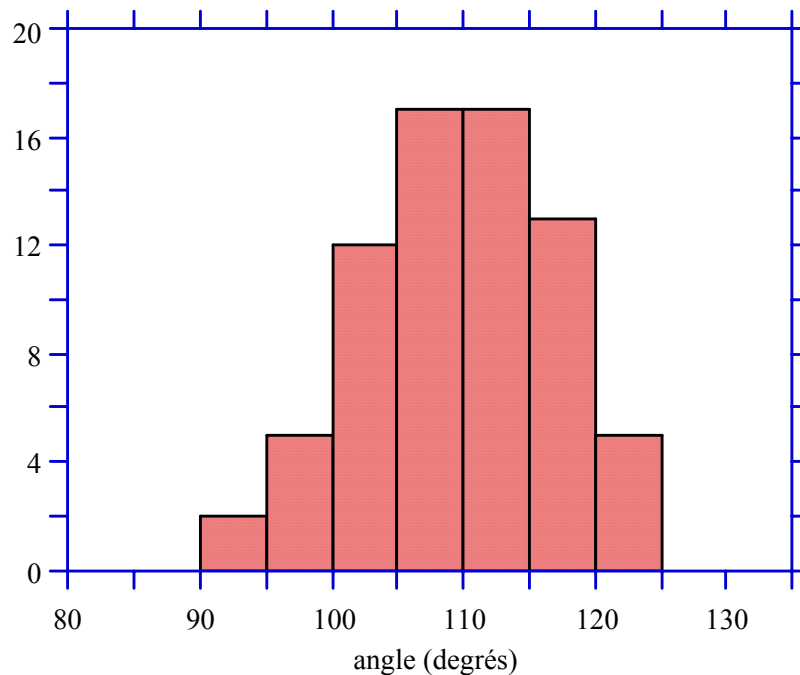


figure V.17 : angles des lignes brisées, acide palmitique, 3 mg/l, pH≈6.

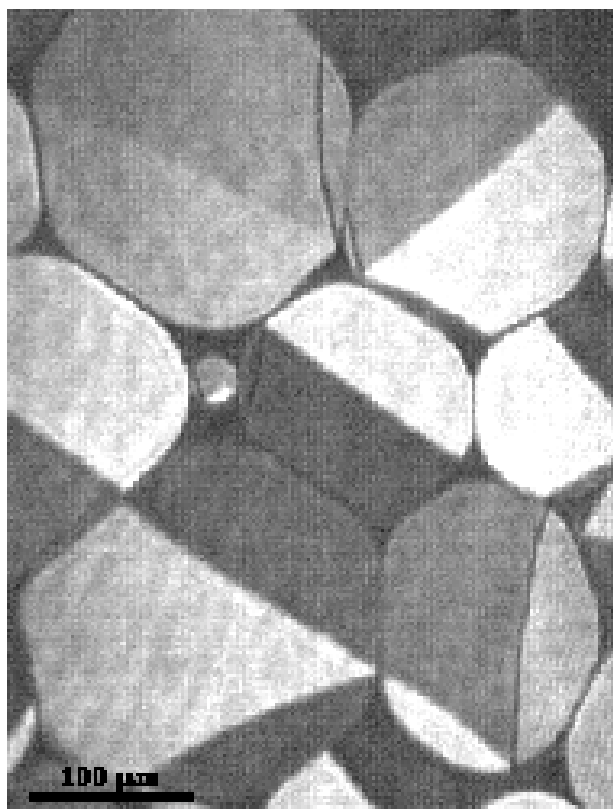


figure V.9 : film d'octanoate de sodium (0,9 g/l) et d'acide palmitique (1%) : les lignes de défaut sont courbes.

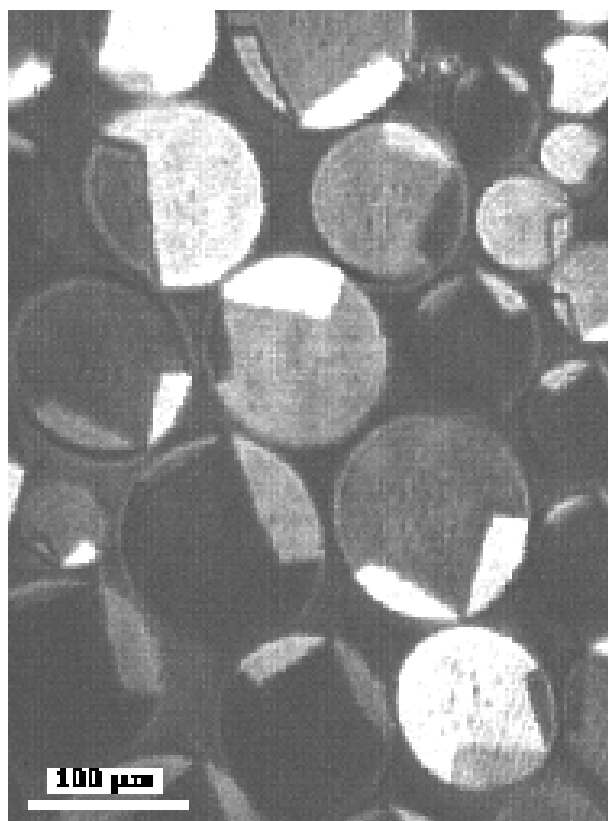


figure V.10 : film d'octanoate de sodium (0,6 g/l) et d'acide palmitique (1%) : la morphologie des domaines n'est pas la même que pour les plus grandes concentrations.

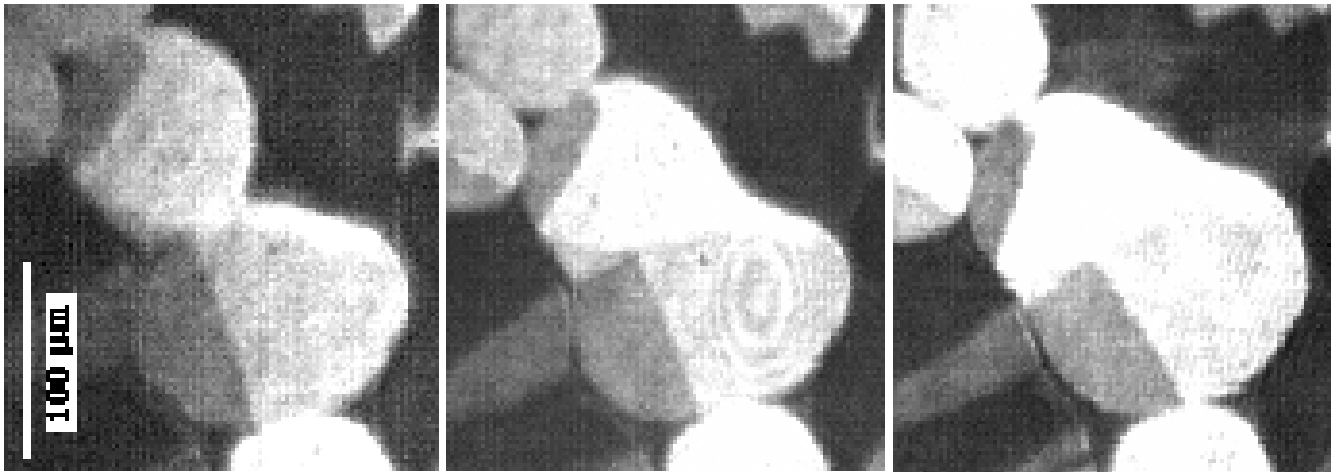


figure V.11 : surface d'une solution d'octanoate de sodium (3 g/l) et d'acide palmitique (0.1 %) : coalescence entre deux domaines. L'intervalle de temps entre deux images est de dix secondes.

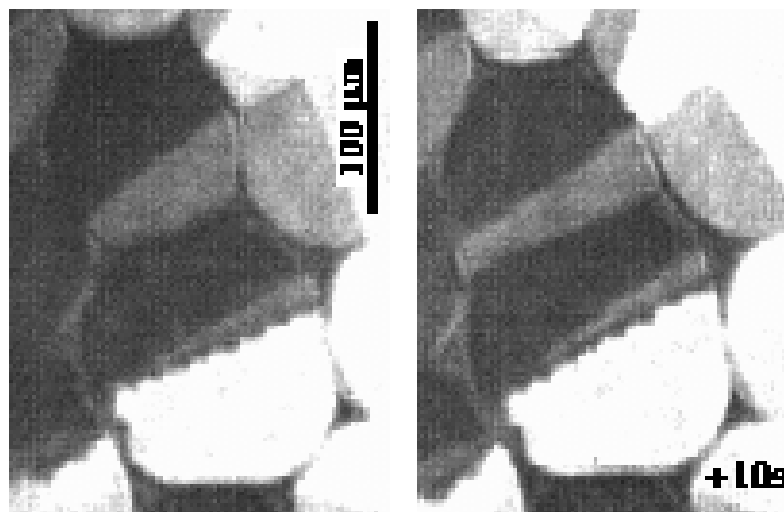


figure V.12 : un deuxième type de coalescence

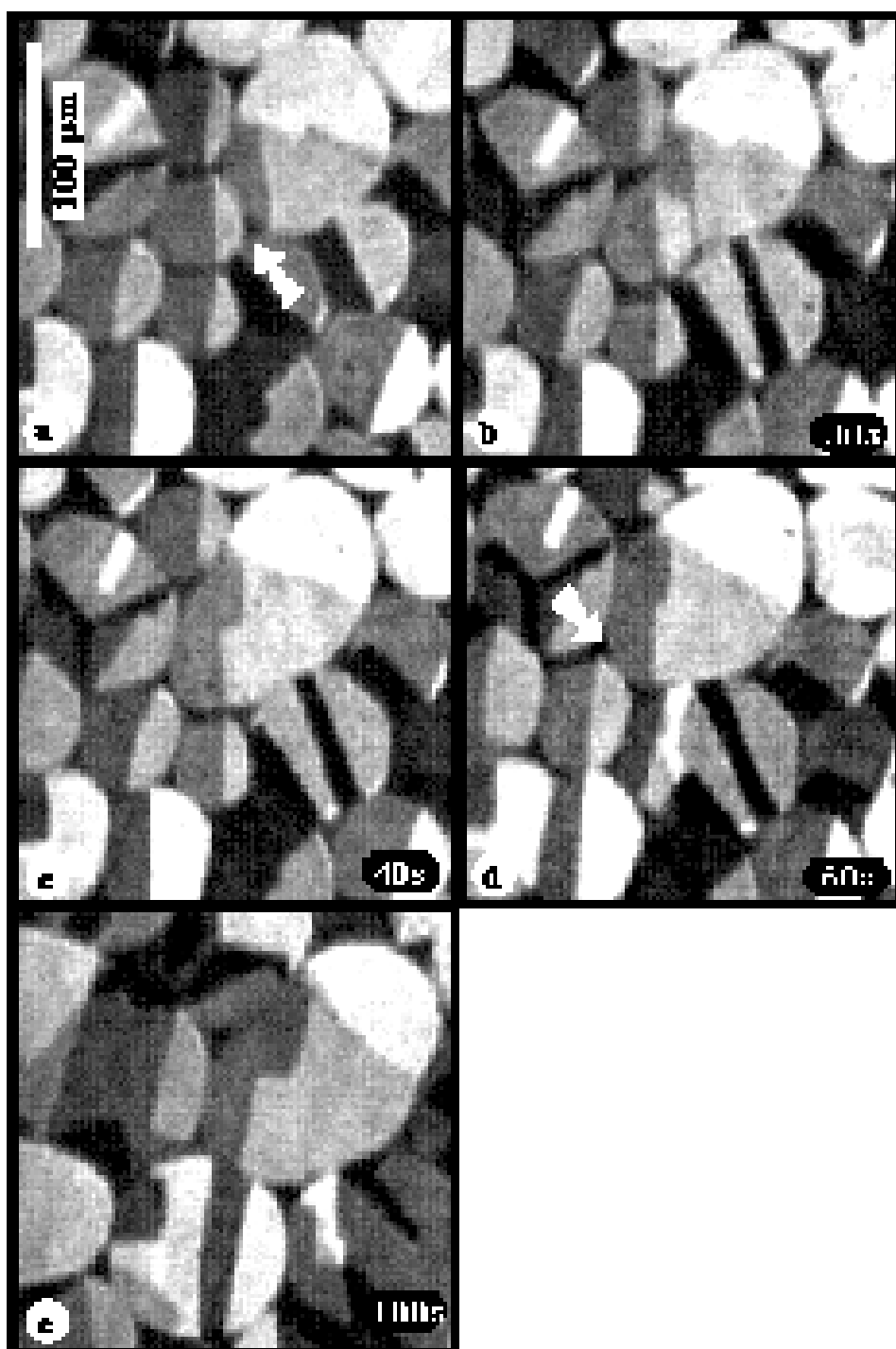


figure V.13 : un troisième type de coalescence.

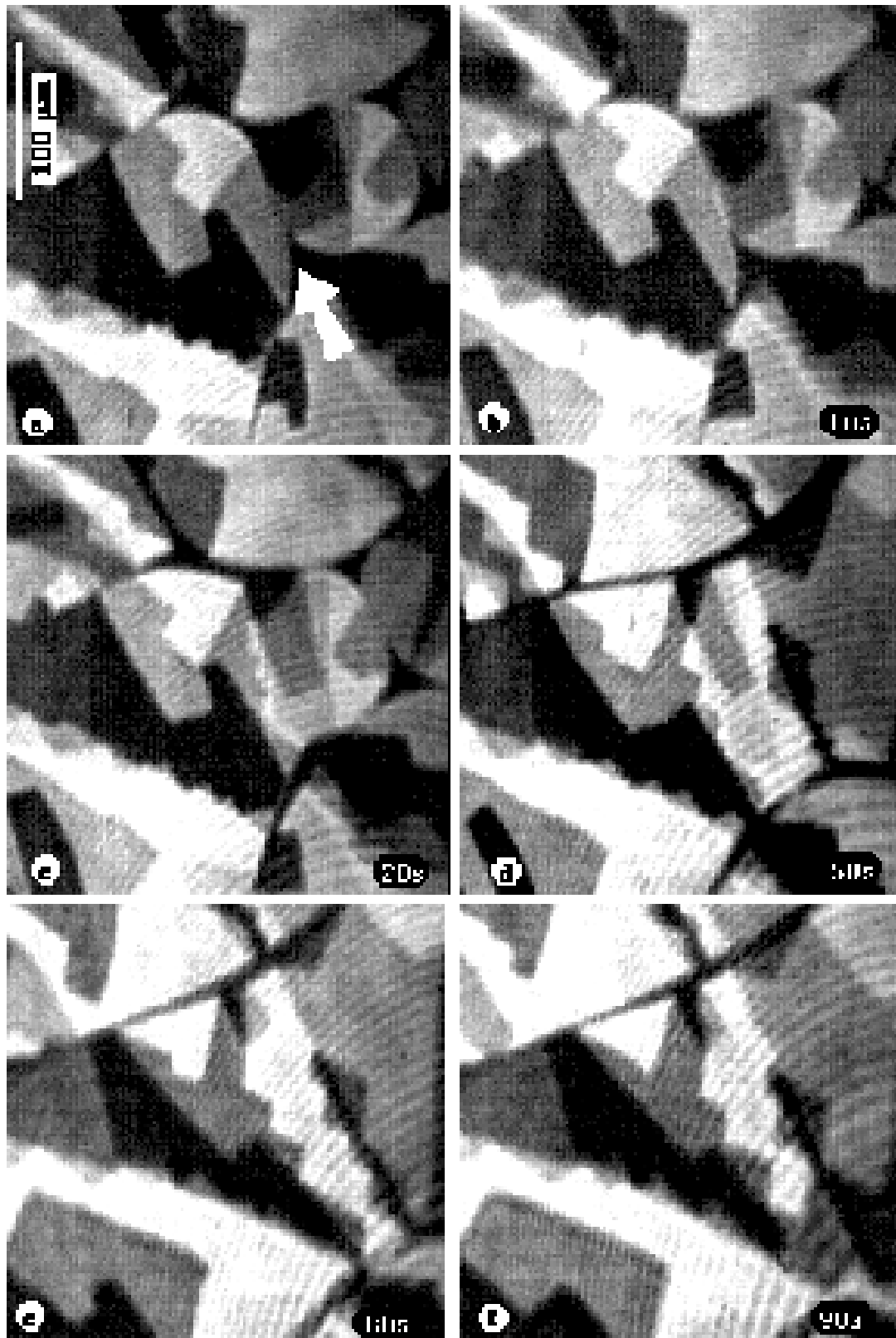


figure V.14 : un quatrième type de coalescence, avec formation d'une région intermédiaire.



figure V.15 : surface d'une solution d'"octanoate de sodium" Aldrich, à environ 3 g/l, à la fin du régime de coalescence des domaines.

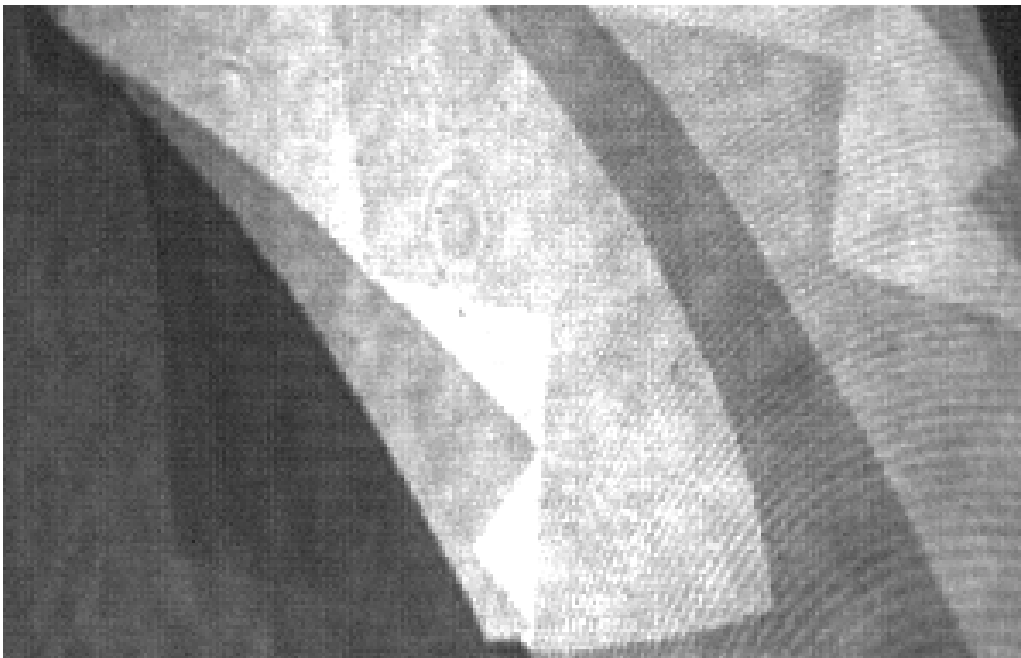


figure V.16 : surface d'une solution d'acide palmitique (3 mg/l, pH≈6), entièrement couverte par un film anisotrope.

La détermination de l'angle azimuthal d'inclinaison de chaque côté d'une telle ligne brisée est délicate. On ne peut pas mesurer simultanément les directions azimuthales de chaque côté d'une ligne. On ne peut que faire des statistiques sur les domaines éteints. Mais le nombre d'événements est beaucoup plus petit que pour les domaines ronds et il est rare de trouver une ligne brisée dont l'une des régions adjacentes soit éteinte. La statistique des événements est pauvre, et l'incertitude sur les mesures est grande. Sur un mélange d'octanoate de sodium et d'acide palmitique, on a mesuré les deux angles que fait la ligne brisée avec la trace du plan d'incidence, lorsque l'un des sous-domaines adjacents est éteint, toujours avec l'analyseur orthogonal au plan d'incidence. Or les domaines éteints sont alors ceux dont les molécules sont dans le plan d'incidence. Ce qu'on a mesuré est donc l'angle entre la ligne de défauts et la direction azimuthale : on trouve environ 23° et 53° , avec des probabilités égales.

Ce qu'il advient ensuite dépend du système. Pour l'«octanoate de sodium» Aldrich, on observe une relaxation rapide de la morphologie de la surface, illustrée en figure V.18 : certaines régions disparaissent au profit d'autres ; par exemple, lorsqu'un domaine d'une certaine orientation est complètement cerné par une autre orientation, il disparaît au profit de cette dernière, l'angle azimuthal de tilt s'uniformise. Durant ces réarrangements, les lignes de séparation restent droites et se déplacent parallèlement à elles-mêmes. On n'observe pas cette relaxation rapide de la morphologie pour les solutions très diluées ni pour l'acide palmitique pur : ainsi sur une solution d'acide palmitique à environ 10 mg/l dans l'eau à pH~6.4, une journée après le début de l'expérience, la surface est toujours entièrement couverte par la phase anisotrope, et on observe de longues lignes brisées, d'une douzaine de marches de long. Il n'a pas été observé de sélection particulière de la taille des marches.

On peut se demander si la formation de ces marches est un phénomène dynamique ou d'équilibre. Un moyen de répondre à cette question est de perturber le système, et de voir s'il retourne vers la morphologie de départ une fois que la perturbation a cessé. L'un des moyens de perturber une monocouche est de la soumettre à un écoulement, provoqué soit par un souffle d'air dirigé tangentiellement à la surface, soit par des phénomènes de convection dans l'eau. Dans l'une de nos expériences, un écoulement stationnaire de surface, de vitesse et de sens fixes, s'établissait en l'absence du prisme complétant le couvercle (cf § II.C). Replacer le prisme sur le couvercle stoppait rapidement cet écoulement, et le retirer de nouveau le rétablissait. La figure V.19 montre ce qui est observé avec le prisme : des régions de direction azimuthale uniforme, séparées par des lignes droites ou brisées. Les figures V.20.a et b montrent ce qui est observé en l'absence de prisme : les lignes brisées sont étirées, et les marches disparaissent, on aboutit à des bandes de direction azimuthale uniforme, très allongées dans le sens de l'écoulement, avec parfois des tourbillons. Une fois le prisme replacé sur le couvercle, l'écoulement est stoppé, et on retrouve les marches d'escalier en

quelques minutes. Ces lignes brisées correspondent donc à un état métastable ou stable de la monocouche, leur existence n'est pas due à la dynamique de coalescence des domaines.

c. Une deuxième transition de phase

Sur les couches d'“octanoate de sodium” Aldrich, et sur les couches d'acide palmitique pur à condition que le pH soit assez faible et la solution assez concentrée, une deuxième transition de phase se produit ensuite : l'anisotropie optique disparaît brusquement, laissant une monocouche uniforme. Cette transition est illustrée en figure V.21. Il s'agit d'une transition vers une phase isotrope, où les molécules sont perpendiculaires à la surface. L'observation de cette transition confirme la rupture de pente observée sur les courbes de tension superficielle. Il n'y a pas de coexistence de phase, donc la transition est très probablement d'un ordre supérieur à un. Par contre il y a de gros effets pré-transitionnels : les frontières entre domaines deviennent de plus en plus floues avant que n'ait lieu le redressement de la chaîne ; mais le passage à une phase isotrope ne se fait pas continûment : le redressement de la chaîne se produit brusquement.

Pour les couches d'“octanoate de sodium” Aldrich, cette deuxième transition se produit avant que la première ne soit terminée, c'est-à-dire avant que la surface ne soit entièrement couverte par un film dense anisotrope : c'est un effet d'impureté, la monocouche étant un mélange binaire d'acides palmitique et caprylique.

Pour les couches pures, la deuxième transition ne survient bien entendu que lorsque la première est terminée.

Par contre lorsque le pH des solutions d'acide palmitique pur est plus élevé, cette deuxième transition n'a pas lieu ; ceci confirme les suivis de tension superficielle du IV.C.2.

Enfin, pour les grandes concentrations (cf ce qui a été dit aux § IV.B.3 et IV.C.2), la monocouche finit par s'effondrer. On observe alors des domaines tridimensionnels en équilibre avec une monocouche dense.

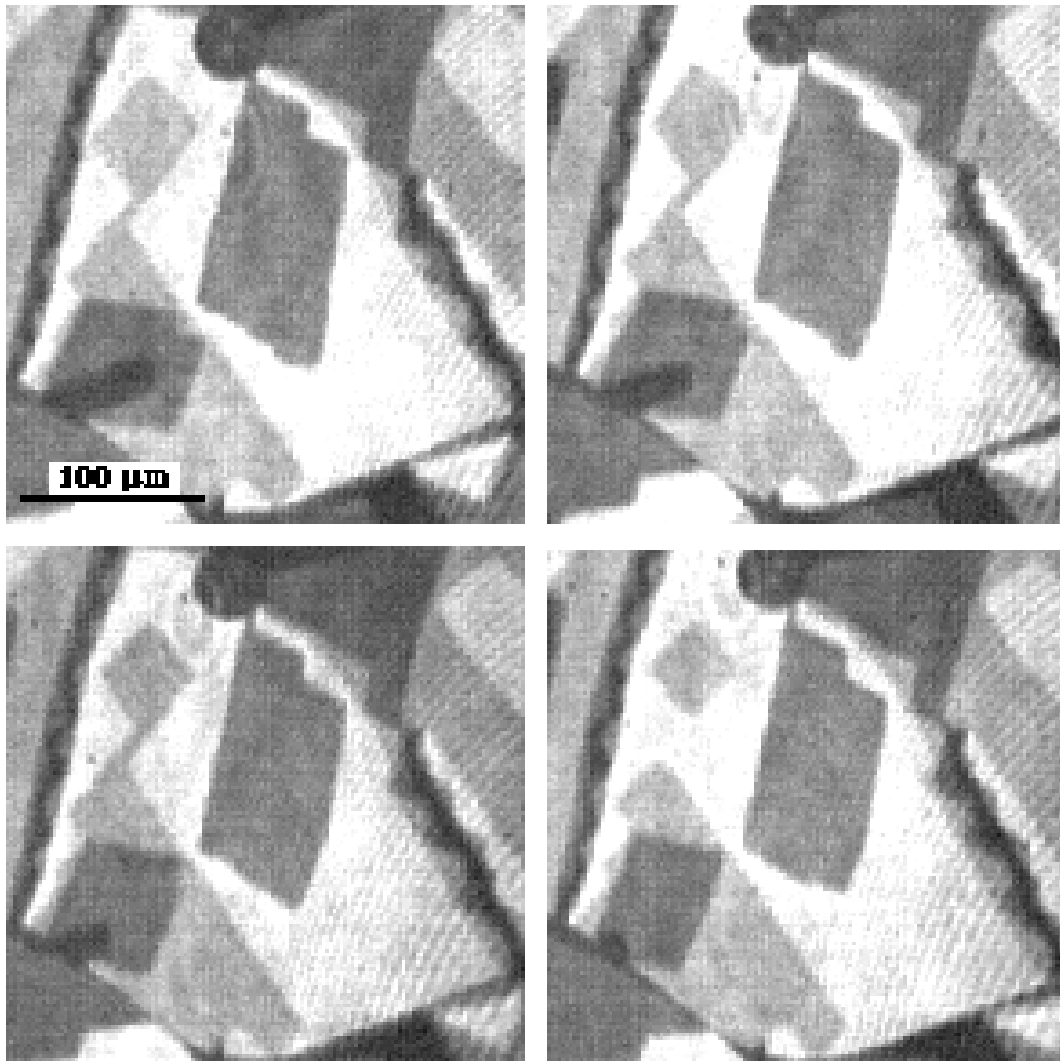


figure V.18 : relaxation de la morphologie d'un film d'acide palmitique et octanoate de sodium (3g/l, $T \approx 21^\circ\text{C}$)

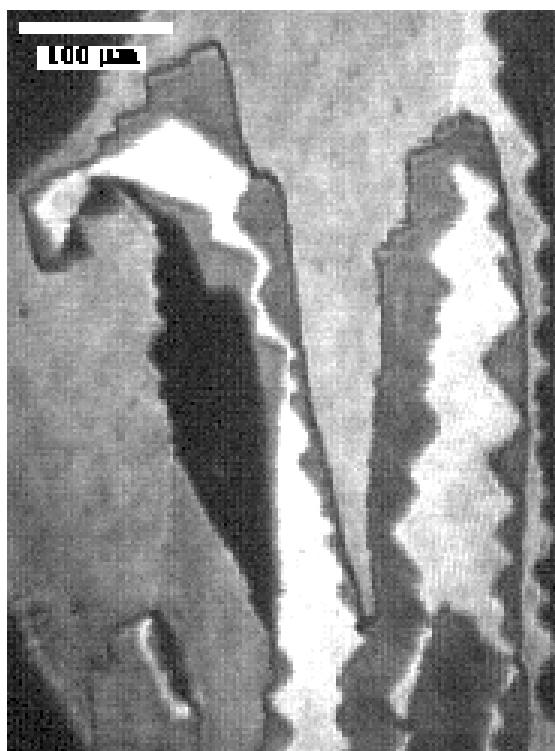


figure V.19 : morphologie d'un film d'acide palmitique (10 mg/l, $\text{pH}\approx 6.4$, $T\approx 21^\circ\text{C}$) sous couvercle.

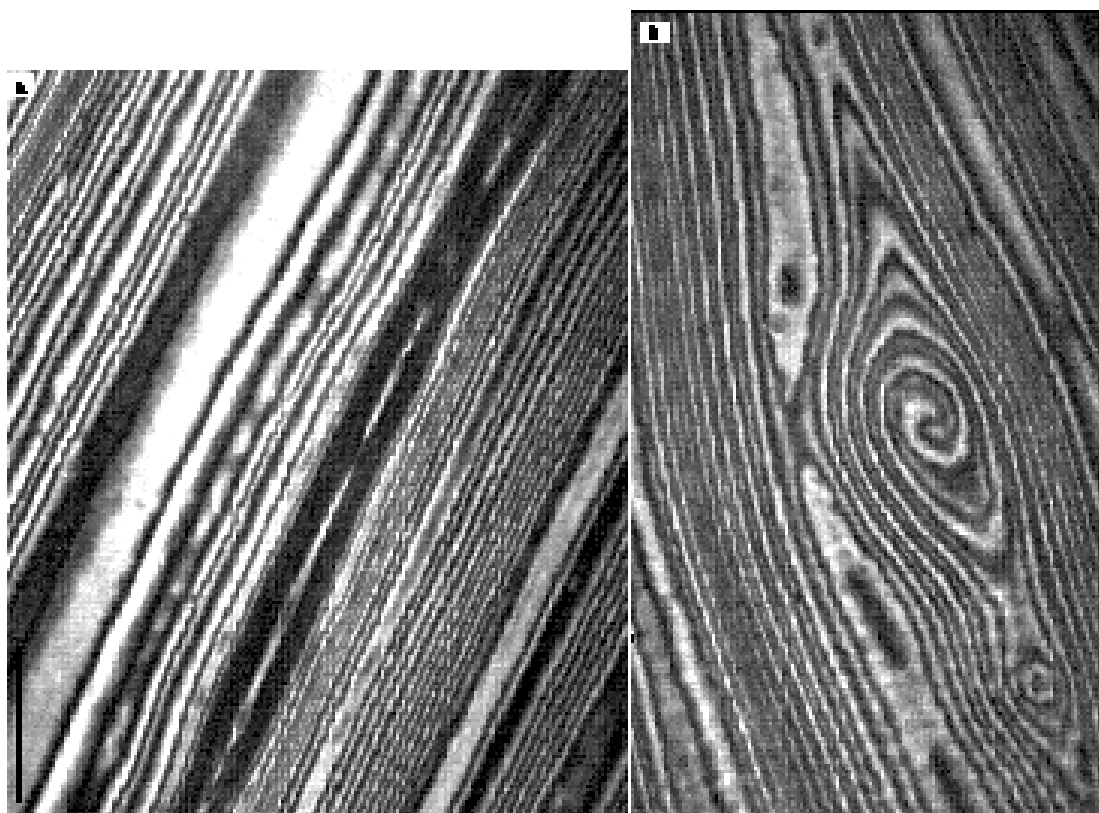


figure V.20 : le même film soumis à un écoulement créé par l'absence de couvercle.

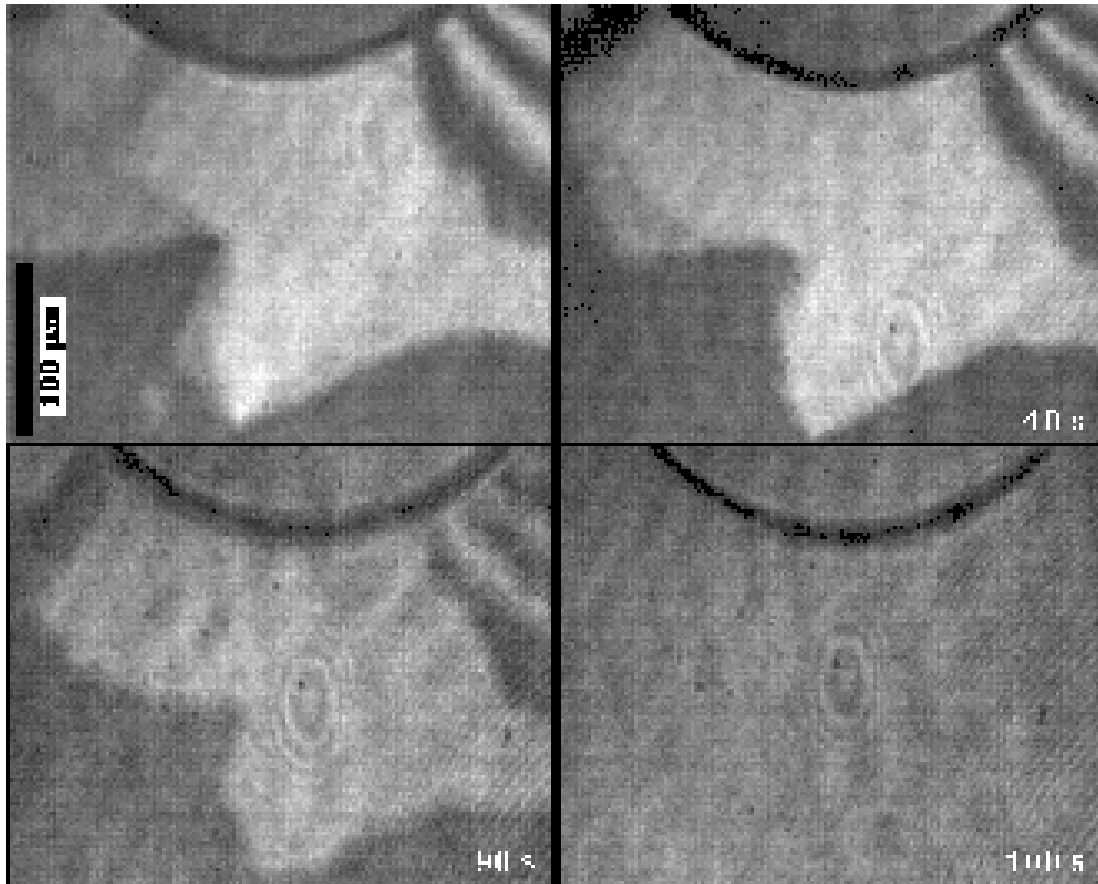


figure V.21 : surface d'une solution d'octanoate de sodium (3g/l) et d'acide palmitique (1%) :
transition de redressement des chaînes.

2. Nature des phases observées

Nous n'avons pas fait de détermination de structure des phases que je viens de décrire. Il est donc difficile de connaître leur nature exacte. Cependant quelques arguments qualitatifs et la comparaison avec les diagrammes de phases réalisés sur des acides gras permettent d'obtenir quelques précieuses indications.

La première phase est très peu dense, optiquement isotrope, et n'existe qu'à des pressions très faibles : il s'agit de la phase gaz.

La deuxième phase est une phase dense : liquide expansé (L_1), liquide condensé (L_2 , L_2' ou L_2''), superliquide (LS), "vrai" ou "faux" solide (S ou CS). Les domaines coalescent entre eux et relaxent rapidement vers des formes rondes, la phase n'est donc certainement pas solide (CS). Par ailleurs elle présente une forte anisotropie optique, ce qui écarte le liquide L_1 , le superfluide LS et le "faux solide" S qui, selon toute vraisemblance, ne présente qu'une très faible anisotropie optique (liée au réseau rectangulaire, cf §I.F.3.d et e). Enfin le fait que cette phase ait une transition de phase directe avec le gaz écarte les phases L_2' et L_2'' . La phase anisotrope observée est donc sans doute la phase L_2 , mésophase inclinée, à réseau rectangulaire centré, avec les molécules inclinées vers un premier voisin. Ceci est compatible avec les mesures de pression de surface du § IV.C.

3. Interprétation

a. Existence de lignes de défauts

Pour comprendre la nature des lignes de défauts et de leur point d'intersection, considérons pour simplifier le cas où le domaine est centré. Nous avons vu qu'alors les valeurs de Φ dans deux domaines adjacents diffèrent de $2\pi/6$. Lorsqu'on tourne autour du point d'intersection en restant dans le domaine, on traverse six sous-domaines, la valeur de Φ augmente donc de 2π . Ce point est donc un point de **vortex 2π** pour l'angle azimuthal. L'arrangement naturel autour d'un tel point est une courbure constante uniformément répartie sur la circonférence (cf figure V.22), observée dans les smectiques C. Cependant, comme nous venons de le voir, l'angle azimuthal est verrouillé sur les directions du réseau. Un point de vortex pour l'angle azimuthal devient donc un point de disclinaison pour le réseau. Une courbure constante autour du point de défaut coûte donc beaucoup d'énergie élastique du réseau. Un moyen de relaxer cette courbure est de scinder le point de vortex 2π en six bras de vortex $2\pi/6$ de faible largeur, séparant le plan en six quartiers non courbés.

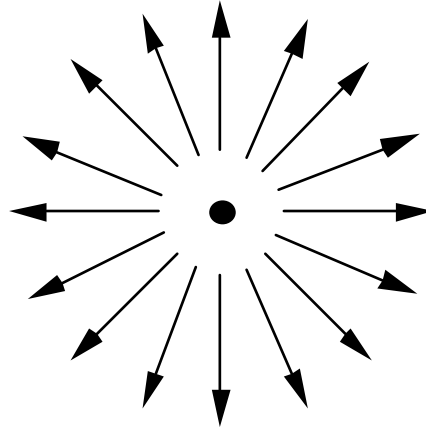


figure V.22 : directions azimuthales autour d'un point de vortex 2π

Ce raisonnement qualitatif peut être formalisé dans le cadre du modèle de Selinger et Nelson [Selinger 1989], développé dans la partie théorique. Ce modèle a d'ailleurs permis d'expliquer l'existence de défauts "en étoile", très analogues à ceux dont il est ici question, dans des films minces de cristaux liquides – deux couches – [Dierker 1986] et dans des films de Langmuir d'ester [Qiu 1991].

Ce modèle n'est en toute rigueur applicable qu'aux systèmes possédant la symétrie hexagonale. Ce n'est pas exactement le cas ici (cf le § 2 ci-dessus), mais ce modèle permet d'expliquer une partie des résultats expérimentaux.

La structure adoptée par le système est obtenue par minimisation de :

$$\begin{aligned} \frac{E_2}{kT} &= \int d^2r \left[\frac{1}{2} K_6 |\nabla\theta|^2 + \frac{1}{2} K_1 |\nabla\phi|^2 + g \nabla\theta \cdot \nabla\phi + V(\theta - \phi) \right] \\ &= \int d^2r \left[\frac{1}{2} K_- |\nabla\theta_-|^2 + \frac{1}{2} K_+ |\nabla\theta_+|^2 + V(\theta_-) \right] \end{aligned}$$

c'est-à-dire en résolvant les équations de Lagrange :

$$\Delta\theta_+ = 0 \quad (1)$$

$$K_- \Delta\theta_- = dV/d\theta_- \quad (2)$$

θ_+ , dont le comportement est régi par l'équation (1), ne peut pas avoir de variations brusques sur des faibles largeurs ; par contre $\theta_- = \theta - \phi$ peut subir sur une faible largeur une brusque variation de $n\pi/3$ (dans le cas qui nous concerne $n=1$) correspondant aux symétries de V.

Plus précisément, si on ne retient dans V que le premier terme, $dV/d\theta_- = 6h_6 \sin [6\theta_-]$, et tout profil de la forme :

$$\theta_-(x;y) = \frac{1}{3} \cotg^{-1} \left[-\text{sh} \frac{ax+by}{\sqrt{a^2+b^2}\xi} \right],$$

où a et b sont quelconques, et $\xi = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{K_-}{h_6}}$, est solution de l'équation sur θ_- , avec une énergie

par unité de ligne $\frac{\epsilon}{kT} = \frac{3}{4} \sqrt{K_- h_6}$.

Un tel profil est représenté en figure V.23 : presque partout, θ_- est uniforme, toute la déformation est concentrée sur une épaisseur ξ . A travers ce bras de largeur ξ , θ_- subit une variation rapide de $\pi/3$, par contre θ_+ est constant, donc φ varie de $\varphi_0 = \alpha\pi/3$ et θ de $-\beta\pi/3$. A priori, la rigidité de courbure la plus grande est celle qui correspond au réseau : K_1 et g sont petits devant K_6 ; donc β est petit, et α proche de 1. Le saut de θ est donc faible, et le réseau n'est que peu déformé à la traversée du bras.

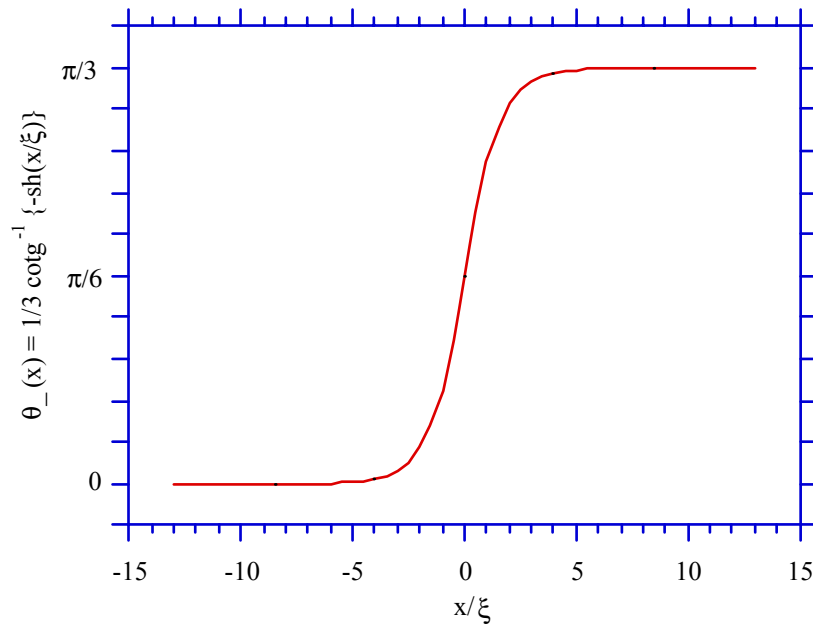


figure V.23 : profil de θ_- à la traversée d'une ligne de défaut

Avec l'approximation que K_1 et g sont petits devant K_6 , on obtient $\alpha \approx 1 - \frac{K_1 + g}{K_6}$.

Pour l'acide palmitique pur, φ_0 vaut 53° , donc α vaut environ 0.88, et $\frac{K_1 + g}{K_6} \approx 0.12$. Pour les mélanges d'octanoate de sodium et d'acide palmitique, φ_0 vaut 67° , donc α vaut environ 1.12, et $\frac{K_1 + g}{K_6} \approx -0.12$.

Par ailleurs, l'épaisseur des lignes de défauts est de l'ordre de $\xi = \frac{1}{6} \sqrt{\frac{K_-}{h_6}} \approx 3 \mu\text{m}$.

On en déduit que est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2$.

Un vortex 2π situé à l'intérieur d'un domaine peut être relaxé par la création de six bras de cette espèce : on a certes dépensé une énergie $6R \epsilon$ pour la création des bras, mais on a économisé beaucoup d'énergie élastique : dans chaque quartier la courbure n'est plus que de $\frac{1}{6} (2\pi - 6\alpha \frac{\pi}{3}) = \beta \frac{\pi}{3}$, au lieu de $\frac{\pi}{3}$.

Dans ce modèle la direction de la ligne de défaut est a priori quelconque par rapport au saut de θ , donc par rapport aux directions du réseau. Cependant le réseau est un peu déformé à la traversée d'une ligne de défaut. Il est donc fort probable que l'énergie par unité de longueur d'une ligne de défauts ait des minima dans les directions des rangées moléculaires. Cette dépendance n'est pas modélisée ici mais on retiendra son existence. On peut ajouter que si la phase est solide, le coût énergétique des défauts du réseau est grand, la direction des lignes de défaut est donc alors sans doute très couplée aux directions du réseau. Par contre si la phase est hexatique, le coût énergétique des défauts de réseau est faible, la direction des lignes de défauts est donc sans doute faiblement couplée aux directions du réseau. C'est bien ce qu'on observe ici : la direction d'un bras est **en moyenne** sur la bissectrice des directions azimuthales d'inclinaison des régions qu'il sépare, donc la direction des lignes est couplée aux directions du réseau, mais la distribution en angles est large, donc le couplage est faible.

Pour connaître la direction précise des lignes par rapport au réseau, il faut connaître la nature de la phase. S'il s'agit bien de la phase L_2 , les molécules sont inclinées vers un premier voisin, les lignes de vortex sont sur la bissectrice des droites reliant une molécule à deux de ses plus proches voisines, donc les lignes de défaut sont accrochées sur les rangées moléculaires reliant les seconds voisins.

b. Stabilisation des lignes de défaut dans un domaine

Le modèle qui vient d'être développé est satisfaisant pour un milieu infini, mais insuffisant pour le système qui nous intéresse. En effet dans notre monocouche les domaines de phase anisotrope ont une taille finie. Si un défaut de vortex existe au sein d'un domaine, il peut en être expulsé à l'infini dans le milieu isotrope environnant. Le domaine résultant est alors uniforme, son énergie est minimisée à 0.

Pour expliquer la stabilisation du défaut à l'intérieur du domaine, il faut tenir compte des conditions aux limites, en d'autres termes de la contribution de bord à l'énergie d'un domaine. Cette contribution a été calculée dans la partie théorique :

$$\frac{\mathcal{F}_2}{kT} = \int d\ell \frac{F_{\text{surf}}}{kT} = \int R d\Psi \frac{\lambda}{kT} \{1 - q \cos(\Psi - \varphi)\}$$

où R est le rayon du domaine, φ est toujours l'angle azimuthal d'inclinaison et Ψ est la direction du bord du domaine, tous deux comptés à partir de la même direction fixe.

Les domaines sont parfaitement ronds, sans distorsion visible, ce qui nous montre que l'anisotropie de la tension de ligne est faible : $q \ll 1$.

$F_{\text{surf}} = \lambda 2 R (1 - |q|)$ lorsque les molécules sont orthogonales au bord du domaine sur tout le pourtour du domaine et pointent soit vers l'extérieur du domaine ($q > 0$) soit vers l'intérieur du domaine ($q < 0$);

$F_{\text{surf}} = \lambda 2 R$ pour un domaine uniforme, sans défauts ni déformations;

$F_{\text{surf}} = \lambda 2 R - 6R \lambda |q|$ pour un domaine avec un défaut central et six bras de défauts;

$F_{\text{surf}} = \lambda 2 R - 4R \sin 2 \varphi_0 \lambda |q|$ pour un domaine avec un défaut au bord et quatre bras de défaut.

F_{surf} est donc minimale lorsque la direction de la projection des molécules est orthogonale au bord du domaine : les conditions de bord tendent à aligner les molécules avec la normale des bords d'un domaine.

F_{surf} est plus faible pour un défaut centré que pour un défaut au bord : les conditions de bord favorisent les défauts centrés.

Cependant deux autres phénomènes favorisent les défauts au bord.

D'abord, il existe un coût énergétique \mathcal{E} par unité de longueur pour la création d'une ligne de défauts. Ce coût énergétique est plus faible pour un défaut au bord d'un domaine, pour lequel la longueur totale des lignes de défauts est de l'ordre de $4R$, que pour un défaut à l'intérieur du domaine, pour lequel la longueur totale des lignes de défauts est de l'ordre de $6R$: le coût énergétique des lignes de défauts favorise les défauts au bord des domaines.

Ensuite, la création de lignes de vortex ne permet pas de relaxer la totalité de la courbure, lorsque le défaut est à l'intérieur d'un domaine. En effet θ et φ sautent ensemble de $6 \times \varphi_0 = \alpha 2\pi$ à travers les six lignes de vortex, mais il reste une courbure égale à $\beta 2\pi$ à relaxer au sein de chaque quartier : la structure est courbée au sein de chaque quartier, ce qui coûte de l'énergie élastique. Par contre lorsque le défaut est en bord de domaine, il n'y a plus de contrainte de remplissage : l'angle δ entre deux lignes de vortex peut s'égaliser exactement à la valeur du saut d'angle azimuthal φ_0 à travers une telle ligne et la structure n'est plus courbée dans chaque quartier (cf figure V.8). L'énergie élastique favorise les défauts en bordure de domaine.

En fait, même quand le défaut se trouve en bordure de domaine, l'angle δ entre deux lignes de vortex est certainement différent de φ_0 , à cause de l'anisotropie de la tension de ligne entre phase anisotrope et phase gazeuse. Mais cet effet est certainement faible, car l'anisotropie q de la tension de ligne est petite, et il n'est pas observé expérimentalement.

En outre la courbure qui est sensée apparaître dans les domaines centrés, est de l'ordre de $\beta\pi/3$ dans chaque quartier. On devrait donc l'observer. Or on ne voit pas à l'œil de différence de teinte au sein des quartiers : la courbure est soit inexistante soit plus petite que prévue. Elle est peut-être relaxée dans le défaut central, qui n'est pas ponctuel. Ceci est une illustration des limites du modèle.

En ce qui concerne le régime de coalescence, nous avons vu au paragraphe précédent que les domaines venaient au contact les uns des autres et même se déformaient

avant de coalescer. Nous avons à présent une explication à ce phénomène : d'une part il y a forte répulsion électrostatique entre les domaines (cf chapitre IV), d'autre part, dans deux domaines voisins, il n'y a aucune raison a priori que le réseau ni l'angle azimuthal de tilt ne coïncident. La coalescence est donc difficile. Cependant, comme nous avons affaire ici à une mésophase et non à un solide, la création de lignes de défauts, qui permettent la coalescence, est énergétiquement beaucoup moins coûteuse que la création de joints de grains dans les solides. On observe donc simplement un retard à la coalescence.

Le modèle d'élasticité continu, adjoint de conditions de bord, permet donc d'expliquer la formation de domaines "en étoiles" ; et on peut déterminer la valeur de certaines des constantes du modèle. Par contre il ne rend pas compte de la création de lignes de défauts brisées. Leur existence n'est pas encore comprise.

B. Myristate de sodium en film de Gibbs

On étudie le film formé à la surface des solutions de myristate de sodium dans l'eau pure. Nous avons vu au § IV.D.4 que le film traverse pendant sa formation une transition de phase, sans doute entre le liquide expansé et la phase L_2 . Dans ce paragraphe, je vais décrire la morphologie des domaines de cette phase anisotrope, et les études qui ont débuté sur ce système. Ce ne sont que des études préliminaires, et un travail plus approfondi est en cours, en collaboration avec Sophie Rivière.

Les images V.24 à 27 montrent les différents types de morphologie observés dans les domaines, lorsqu'un analyseur est interposé sur le chemin de la lumière réfléchi. Les domaines tendent à s'organiser en bandes parallèles de largeur déterminée. Ces bandes sont courbées. A l'intérieur de chaque bande, l'angle azimuthal des molécules tourne continûment lorsqu'on passe d'un côté de la bande à l'autre. Deux bandes voisines sont séparées par une ligne de défaut, à travers laquelle l'azimuth fait un saut brusque. Comme pour les films d'acide palmitique, ces lignes de vortex sont parfois vues noires, ce qui permet de déterminer leur épaisseur : environ $2 \mu\text{m}$ (cf image V.26.b).

L'organisation en bandes de largeur déterminée peut être contrariée par la trop petite taille du domaine, c'est ce qu'on observe sur la figure V.25.

La structure est souvent organisée autour d'un défaut ponctuel. Celui-ci peut être rejeté légèrement à l'extérieur du domaine (image V.24), ou être à l'intérieur du domaine (image V.26). On observe dans ce dernier cas une structure en spirale à six branches. Les spirales sont aléatoirement droites ou gauches. On peut confronter ces résultats à un modèle théorique récemment développé par Selinger [Selinger 1992] pour les films de Langmuir. Les molécules formant la monocouche n'étant pas chirales, l'apparition de spirales est liée à une brisure spontanée de symétrie, qui ne peut survenir que dans une phase chirale. Or seule l'hypothétique phase L_2 " (l'analogue de la smectique L, cf §I.F) est chirale. Donc c'est dans la phase L_2 " qu'on observe ces spirales. Cependant, si on se reporte au diagramme de phases de la figure I.8, on constate qu'il n'y a pas de transition directe entre la phase L_1 et la phase L_2 ". Or la phase qui donne des spirales dans notre cas est bien en coexistence avec la phase L_1 . On en déduit soit que le diagramme de phase "universel" des acides gras est partiellement faux, ou non applicable à notre cas, soit que le raisonnement sur la brisure de symétrie est erroné. Je pencherais plutôt pour la deuxième explication.

Le profil exact d'azimuth à travers une bande n'a pas encore été étudié en grand détail. On dispose cependant de quelques résultats préliminaires extraits directement de l'image V.26.a : sur les images, les lignes d'égal niveau de gris sont des lignes d'égale direction pour les molécules. Une telle ligne a été tracée sur le spirale V.26.a. Si on suppose

que les molécules font un angle déterminé avec une ligne de défaut tout le long de cette ligne, alors l'angle entre les directions azimuthales en P_2 et en 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 environ $\pi/2$. Or les directions azimuthales sont égales en P_1 et en P_3 . Donc le saut d'azimut entre P_1 et P_2 , c'est-à-dire à travers une bande, est de $-\pi/2$ environ. Par ailleurs, de l'autre côté de la ligne de défaut en P_2 , on retrouve le même niveau de gris, c'est-à-dire la même direction azimuthale à près, qu'en P_1 . A travers une ligne de vortex le saut d'azimut est donc de $\pm \pi/2$ environ.

La position des lignes de défauts n'est pas fixe : elle fluctue. Ces fluctuations sont visualisées sur la figure V.27.b : on a pris une image de la ligne tracée sur la figure V.27.a tous les quinzièmes de seconde, et on a juxtaposé ces lignes. On observe une légère dérive de la position des lignes de défauts, due à un lent défilement du film, mais surtout des fluctuations de cette position. L'amplitude de ces fluctuations est d'environ $10 \mu\text{m}$. Elle ne dépend pas de la taille des domaines. Ces fluctuations montrent que la tension de ligne est très faible. En effet, à la température T , l'énergie des fluctuations thermiques de vecteur d'onde q et d'amplitude ξ_q , d'une ligne d'énergie λ par unité de longueur et de longueur L est :

$$\epsilon_q = \frac{1}{2} kT = \lambda (L_q - L) \approx \lambda \int_0^L dx \frac{1}{2} q^2 \xi_q^2 \sin^2(qx + \phi_q) = \lambda \frac{1}{2} q^2 \xi_q^2 L/2$$

où k est la constante de Boltzmann.

L'amplitude carrée moyenne de ces fluctuations est donc :

$$\langle \xi_q^2 \rangle = \int_{q_{\min}}^{q_{\max}} L dq \frac{2kT}{\lambda L q^2} = \frac{2kT}{\lambda} \left(\frac{1}{q_{\min}} - \frac{1}{q_{\max}} \right) \approx \frac{2kT}{\lambda} \frac{1}{q_{\min}}$$

$q_{\max} = 1/a_0$, où a_0 est la taille des molécules, et $q_{\min} \approx \frac{1}{\text{largeur des bandes}} \approx \frac{1}{150} \mu\text{m}^{-1}$. On en déduit que la tension de ligne λ est de l'ordre de 10^{-14} N.

Les fluctuations s'arrêtent dès qu'apparaissent des trous dans les domaines (cf § IV.D.4). Ces trous se forment d'abord le long des lignes de défauts (cf image V.28). On peut rapprocher ce comportement de ce qui est observé en dimension trois : les changements d'état commencent en général au voisinage des défauts, par exemple la fusion d'un cristal commence aux joints de grains.

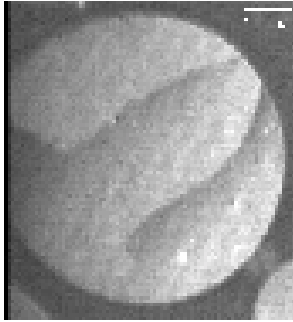


figure V.24 : domaine de phase anisotrope dans la monocouche adsorbée à la surface d'une solution de myristate de sodium dans l'eau (4mg/l, pH \approx 5.5, T \approx 21°C)



figure V.25 : arrangement en bandes courbes de largeur déterminée dans des domaines plus grands.

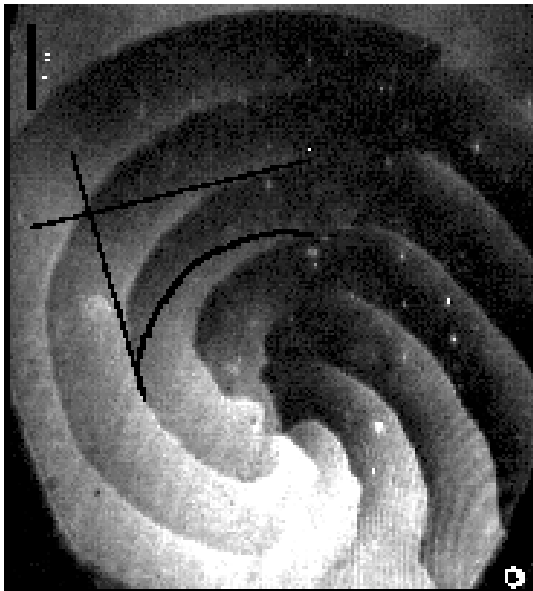


figure V.26 : morphologie en spirale autour d'un défaut ponctuel : les images (a) et (b) ont été réalisées sur le même domaine avec des directions différentes de l'analyseur. Sur l'image (b), les lignes de défaut d'orientation ayant une direction particulière apparaissent noires.

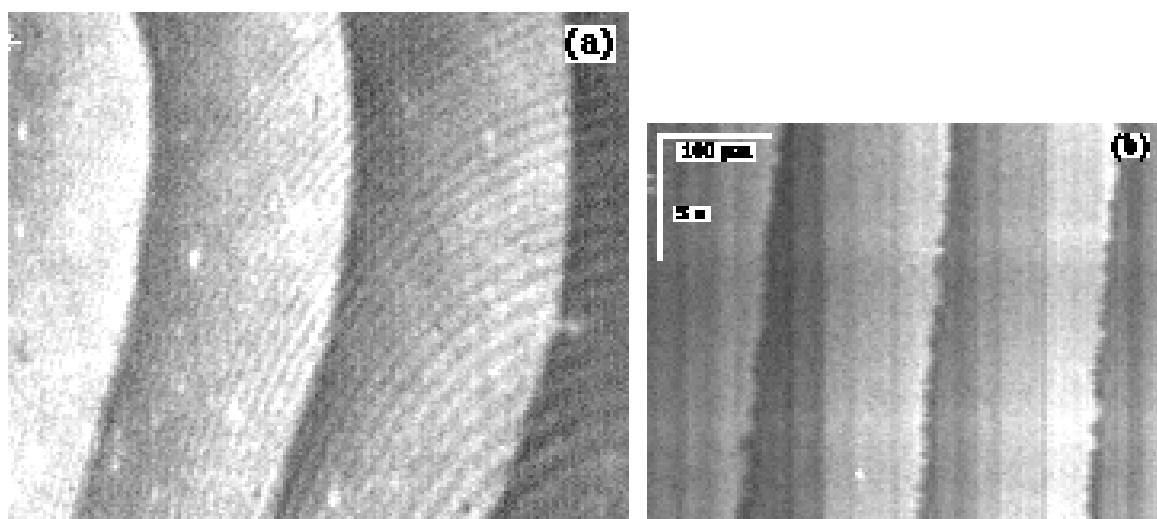


figure V.27 : fluctuation de la position des lignes de défaut d'orientation moléculaire
(myristate de sodium, 4 mg/l, pH \approx 5.5, T \approx 21°C)

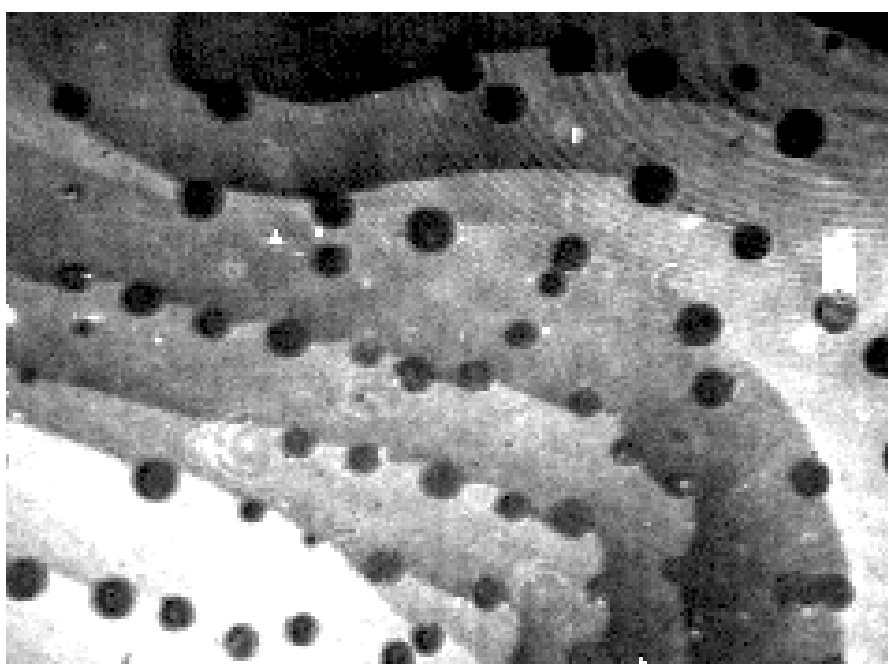


figure V.28 : film de myristate de sodium (4 mg/l, pH \approx 5.5, T \approx 21°C), environ 50 mn après le début de la formation du film : les domaines de phase dense se "trouent" de gouttes de phase LE, en commençant par les lignes de défaut.

CHAPITRE VI

Couches d'un polymère à la surface de l'eau

La microscopie à l'angle de Brewster a été utilisée pour la visualisation de couches d'un polymère – le polydiméthylsiloxane, PDMS – à la surface de l'eau, en complément de mesures de tension superficielle et d'ellipticité. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Elizabeth Mann.

Lorsque la couche de PDMS est diluée, on observe un régime de monocouche, avec une séparation latérale en domaines de densités surfaciques très différentes. Au-dessus du collapse de la monocouche, on observe un régime de multicouches, avec coexistence de domaines d'épaisseurs différentes.

La microscopie à l'angle de Brewster est particulièrement bien adaptée à la visualisation de ces systèmes, à la fois en-dessous et au-dessus du collapse.

D'une part la microscopie de fluorescence est difficile sur les monocouches de polymère, et elle n'a à ma connaissance jamais été réalisée, car il est quasiment impossible de trouver une sonde fluorescente miscible avec un polymère. On peut alors soit étudier des couches de polymères fluorescents, comme cela a été réalisé pour les acides gras [Bercegol 1989], mais cela restreint le champ des molécules étudiables, soit utiliser une sonde fluorescente non-miscible avec le polymère ; mais elle sera alors entièrement expulsée dans la phase la moins dense et pour obtenir un contraste satisfaisant, il faudra donc que la phase diluée soit très riche en sonde fluorescente, ce qui risque de perturber beaucoup le système.

D'autre part en microscopie de fluorescence il n'y a pas de contraste entre multicouches d'épaisseurs différentes, alors qu'il existe en microscopie à l'angle de Brewster.

Les premiers résultats de l'étude des couches de PDMS à la surface de l'eau sont présentés dans l'article suivant : **Molecular layers of a polymer at the free water surface: microscopy at the Brewster angle**, E. K. Mann, S. Hénon, D. Langevin and J. Meunier, *Journal de Physique II France* **2** (1992) pp. 1683-1704.

Conclusion

En conclusion, la microscopie à l'angle de Brewster est une technique d'étude très puissante des films de molécules amphiphiles adsorbés à la surface de l'eau. Elle permet notamment la visualisation directe des transitions de phase dans les monocouches, une étude, beaucoup plus aisée et approfondie qu'avec la microscopie de fluorescence, de la biréfringence de certaines phases denses, et l'observation de multicouches.

Avec cette technique, on a ainsi pu mettre en évidence des transitions de phase lors de l'adsorption d'un film à la surface de solutions d'acides gras longs. Le nombre et la nature des phases sont très sensibles aux conditions expérimentales, notamment au pH.

On a entre autres observé dans les films d'acide palmitique et d'acide myristique des phases optiquement anisotropes. L'observation de cette anisotropie est liée à l'inclinaison des molécules par rapport à la normale de la surface. Ces phases sont sans doute les "mésophases inclinées verrouillées" L_2 et L_2'' . L'orientation moléculaire se conserve sur une grande distance, mais présente des défauts texturaux, très analogues à ceux observés dans les couches minces de cristaux liquides smectiques : des structures en étoile, en spirale, en bandes de largeur déterminée. Le microscope à l'angle de Brewster a permis pour la première fois de déterminer l'orientation moléculaire dans la couche.

Une partie des résultats expérimentaux sur les défauts en étoile a pu être expliquée grâce à un modèle d'élasticité continue, développé par Selinger et Nelson pour les cristaux liquides. On a pu pour la première fois déterminer les valeurs de certaines des constantes du modèle. On peut aussi expliquer l'apparition de spirales dans la phase L_2'' par des arguments qualitatifs avancés récemment par Selinger.

Cependant un certain nombre de points restent dans l'ombre. Il faudra donc développer d'autres modèles théoriques, en particulier pour rendre compte du fait que les directions des défauts d'orientation sont liées aux directions moléculaires et de l'apparition de lignes brisées de défaut. Par la suite il est prévu de perturber le système par des cisaillements hydrodynamiques ; ceci devrait permettre l'étude des tensions de ligne et des constantes élastiques.

Par ailleurs une étude plus poussée des défauts "en spirale" et en bandes de largeur déterminée, et notamment de la fluctuation des lignes de défauts, est en cours.

Enfin les interactions dipolaires semblent jouer un rôle fondamental pour les phases denses. Elles expliquent entre autres la formation des cristaux hexagonaux de domaines circulaires de phases denses, observés dans nos systèmes, et la déformation de ces domaines lorsqu'ils sont proches les uns des autres. Pour en évaluer l'intensité, il est prévu de mettre en place une expérience de mesure de potentiels de surface. On en tirera entre autres des mesures de tension de ligne.

Cependant les performances du microscope à l'angle de Brewster sont limitées dans sa version actuelle. Il est prévu d'en mettre au point une version plus performante. Dans ce nouvel instrument, une optique travaillant hors d'axe permettra une prise de vue quasi-instantanée, alors qu'il faut dans la version actuelle plusieurs secondes pour constituer une image. On pourra ainsi étudier les phénomènes de dynamique plus rapide. Il sera également possible d'effectuer un traitement ellipsométrique de chaque image, et donc d'obtenir des renseignements quantitatifs sur la densité et la biréfringence des monocouches. Enfin l'optique sera mobile autour de la cuve, pour une détermination directe des axes principaux des structures biréfringentes.

Références bibliographiques

- O. Albrecht, H. Gruler and E. Sackmann, *J. Phys. (France)* **39**, 301 (1978)
- D. Andelman, F. Brochard and J. F. Joanny, *J. Chem. Phys.* **86**, 3673 (1987)
- M. Aratono, S. Uryu, Y. Hayami, K. Motomura and R. Matuura, *J. Coll. Int. Sci.* **98**, 33 (1984)
- R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light* (North Holland, Amsterdam, (1977))
- J. F. Baret, *J. Chim. Phys.* **65**, 895 (1968)
- D. Beaglehole, *Physica* **100B**, 163 (1980)
- D. Beaglehole, *Rev. Sci. Instr.* **59**, 2557 (1988)
- H. Bercegol, F. Gallet, D. Langevin and J. Meunier, *J. Phys. (France)* **50**, 2227 (1989)
- B. Berge, L. Faucheux, K. Schwab and A. Libchaber, *Nature* **350**, 322 (1991)
- A. M. Bibo and I. R. Peterson, *Adv. Mater.* **2**, 309 (1990)
- A. M. Bibo, C. M. Knobler and I. R. Peterson, *J. Phys. Chem.* **95**, 5591 (1991)
- M. Cheng, J. T. Ho, S. W. Hui and R. Pindak, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1112 (1987)
- P. Croce, *J. Optics* **8**, 127 (1977)
- D. G. Dervichian, *Ann. de Physique* **4**, 478 (1925).
- S. B. Dierker, R. Pindak and R.B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1819 (1986)
- P. Drude, *Ann. Phys. Chem. (Leipzig)* **43**, 126 (1891)
- P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2228 (1987)
- M. Erman and J. B. Theeten, *J. Appl. Phys.* **60**, 859 (1986)
- A. Fischer, M. Lösche, H. Möhwald and E. Sackmann, *J. Physique Lett.* **45**, L-785 (1984)
- J.M. Flesselles, M. O. Magnasco and A. Libchaber, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2489 (1991)
- G.L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces*, Interscience Publishers, New York (1966)
- S. Garoff, H. W. Deckmann, J. H. Dunsmuir, M. S. Alvarez and J. M. Bloch, *J. Phys. (Paris)* **47**, 701 (1986)
- H. E. Gaub, V. T. Moy and H. M. Mc Connell, *J. Phys. Chem.* **90**, 1721 (1986)
- M. J. Grundy, R. M. Richardson, S. J. Roser, J. Penfold and R. C. Ward, *Thin Solid Films* **159**, 43 (1988)
- J. Guyot, *Ann. de Physique* **2**, 506 (1924)
- S. Hénon and J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.* **62** 936 (1991)
- S. Hénon, J. Meunier, *Pour la Science* **172** (février 1992)
- S. Hénon and J. Meunier, *Thin Solid Films* **210/211**, 121 (1992)
- D. Hönig and D. Möbius, *J. Phys. Chem.* **95**, 4590 (1991)
- 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)
- M. W. Kim and D. S. Cannell, *Phys. Rev. A* **14**, 1299 (1976)
- K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L. A. Laaxhuber and H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2224 (1987)
- K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, P. Tippmann-Krayer and H. Möhwald, *Thin Solid Films* **159**, 17 (1988)
- J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, *J. Phys. C* **6**, 1181 (1973)

- C. A. Lang, J. K. H. Horber, T. W. Hansch, W. M. Heckel and H. Möhwald, *J. Vac. Sci. Technol.* **A6**, 368 (1988)
- S. A. Langer and J. P. Sethna, *Phys. Rev. A* **34**, 5035 (1986)
- I. Langmuir and V. J. Schaefer, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2400 (1937)
- M. Lösche, E. Sackmann and H. Möhwald, *Ber. Bunsen.-Ges. Phys. Chem.* **87**, 848 (1983)
- M. Lösche and H. Möhwald, *Rev. Sci. Instr.* **55**, 1968 (1984)
- M. Lösche, H. P. Duwe and H. Möhwald, *J. Coll. Int. Sci.* **126**, 432 (1988)
- E.K. Mann, S.Hénon, D. Langevin and J. Meunier, *J. Phys. II France* **2**, 1683 (1992)
- H. M. Mc Connell, L. K. Tann, R. M. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **81**, 3249 (1984)
- E. Meyer, L. Howald, R.M. Overney, H. Heinzelmann, J. Frommer, H. J. Güntherodt, T. Wagner, H. Schier and S. Roth, *Nature* **349**, 398 (1991)
- B. Moore, Ch. Knobler, D. Brosseta and F. Rondelez, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **82**, 1753 (1986)
- V. T. Moy, D. J. Keller, H. E. Gaub and H. M. McConnell, *J. Phys. Chem.* **90**, 3198 (1986)
- D. R. Nelson and B. I. Halperin, *Phys. Rev. B* **21**, 5312 (1980)
- X. Qiu, J. Ruiz-Garcia, K.J. Stine, C. Knobler, J.V. Selinger, *Phys. Rev. Lett.* **67** 703 (1991)
- T. Rasing; Y.R. Shen, M.W. Kim, S. Grubb; *Phys. Rev; Lett.* **55**, 1597 (1985).
- R. Reiter, H. Motschmann, H. Orendi, A. Nemetz and W. Knoll, *Langmuir* **8**, 1784 (1992).
- P. A. Rice and H. M. Mc Connell, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **86**, 6445 (1989)
- 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)
- J. V. Selinger, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **248** (1992)
- J. V. Selinger, Zhen-Gang Wang and R. F. Bruinsma, to be published.
- S. Siegel, D. Hönig, D. Vollhardt and D. Möbius, *J. Phys. Chem.* **96**, 8157 (1992)
- D. P. E. Smith, A. Bryant, C. F. Quate, J. P. Rabe, C. Gerger and J. D. Swalen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **6**, 84 (1987)
- L. Stilbert and T. Sandstöm, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **C10-44**, 79 (1983)
- L. Ting, D.T. Wasan and K. Miyano, *J. Coll. Int. Sci.* **107**, 345 (1985)
- V. Von Tscharner and H. M. McConnell, *Biophys. J.* **36**, 409 (1981)
- E. R. Washburn and H. R. R. Wakeham, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1294 (1938)
- R. M. Weiss and H. M. Mc Connell, *Nature* **310**, 47 (1984)
- W. A. Yamins and W. A. Zisman, *J. Chem. Phys.* **1**, 656 (1933)
- B. J. A. Zielinska, D. Bedeaux and J. Vliegler, *Physica* **107A**, 91 (1981)
- H. Zocher and F. Stiebel, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **A147**, 401 (1930)