



HAL
open science

Etude de l'interface lamellaire-éponge des systèmes lyotropes gonflés : du facettage volumique et des formes de croissance aux modèles microscopiques

Christophe Blanc

► **To cite this version:**

Christophe Blanc. Etude de l'interface lamellaire-éponge des systèmes lyotropes gonflés : du facettage volumique et des formes de croissance aux modèles microscopiques. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2000. Français. NNT : . tel-00003193

HAL Id: tel-00003193

<https://theses.hal.science/tel-00003193>

Submitted on 28 Jul 2003

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.

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS VI

spécialité :

Physique des solides

présentée par

M. Christophe BLANC

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

sujet de la thèse :

**ÉTUDE DE L'INTERFACE LAMELLAIRE-ÉPONGE DES
SYSTÈMES LYOTROPES GONFLÉS :
DU FACETTAGE VOLUMIQUE ET DES FORMES DE
CROISSANCE AUX MODÈLES MICROSCOPIQUES.**

Soutenue le **25 Janvier 2000** devant le jury composé de :

M. J.-C. BACRI.....rapporteur

Mme. A.-M. CAZABAT

M. J.-B. FOURNIER.....rapporteur

M. M. KLÉMAN

M. J. MEUNIER

M. P. OSWALD

Au Rocher

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce texte et suis reconnaissant à Messieurs Jean-Claude Bacri et Jean-Baptiste Fournier d'avoir accepté la lourde fonction de rapporteur.

Madame Jacqueline Petiau et Monsieur Bernard Capelle m'ont accueilli au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de Paris, ce dont je leur suis reconnaissant. À ce propos, je n'oublie pas non plus le travail quotidien du personnel administratif et technique du laboratoire dont l'aide fut toujours précieuse.

Maurice Kléman, à l'origine de ce travail, m'a accordé sa confiance en m'accueillant au sein de son groupe. Tout au long de ces années, j'ai apprécié sa rigueur intellectuelle et ses conseils. Ce travail doit également beaucoup à Catherine Quilliet qui a défriché le sujet et m'a indiqué plusieurs voies de recherche. Je tiens également à remercier les personnes qui m'ont apporté une aide expérimentale au cours de ces années en particulier Raymond Ober pour les expériences de DXAP, Valérie Cabuil pour la synthèse de ferrofluide, Olivier Sanséau lors de son stage de DEA et Sophie Asnacios pour son aide tout au long de ces trois années. Enfin, certaines discussions m'ont permis d'aborder certains points théoriques sous un nouvel angle. Je remercierai donc ces nombreux interlocuteurs et citerai en particulier Oleg Lavrentovich et Martine Ben Amar.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont rendu plus agréable ce travail par leur présence quotidienne : Claire, Laurence, Éric, Hasna, Sophie, Denis...

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 1 |
| I Présentation du sujet | 5 |
| 1 Études de formes dans les lyotropes | 7 |
| 1.1 Auto-organisation des molécules amphiphiles | 8 |
| 1.1.1 la phase micellaire L_1 | 8 |
| 1.1.2 La phase lamellaire L_α | 9 |
| 1.1.3 La phase éponge L_3 | 11 |
| 1.2 Les défauts de la phase lamellaire | 13 |
| 1.2.1 Défauts microscopiques des phases lamellaires | 13 |
| 1.2.2 Élasticité d'un smectique | 14 |
| 1.2.3 Défauts macroscopiques de la phase lamellaire | 17 |
| 1.3 Formes des gouttes de phase smectique | 21 |
| 1.3.1 Approche générale <i>statique</i> | 22 |
| 1.3.2 Construction de WULFF | 23 |
| 1.3.3 Ancrage tangentiel. | 24 |
| 1.3.4 Le facettage volumique smectique | 25 |
| 1.3.5 Aspects dynamiques | 26 |
| 2 Aspects expérimentaux de l'étude | 29 |
| 2.1 Le quasi-ternaire CPCl/hexanol/saumure | 29 |
| 2.1.1 Composants et notations | 29 |
| 2.1.2 Diagramme des phases et transition L_α - L_3 | 30 |
| 2.1.3 Domaine de coexistence $L_3 - L_\alpha$ | 31 |
| 2.1.4 Effets de la température | 32 |
| 2.2 Étude expérimentale de la transition | 33 |

| | | |
|-----------|--|-----------|
| 2.2.1 | Préparation des échantillons | 33 |
| 2.2.2 | Étude en microscopie optique | 34 |
| 2.2.3 | Diffusion X aux petits angles | 36 |
| 3 | Métastabilité des textures | 37 |
| 3.1 | La phase éponge: un simple liquide isotrope? | 37 |
| 3.2 | Textures métastables des lamellaires | 39 |
| 3.2.1 | Défauts de courbure gaussienne positive | 40 |
| 3.2.2 | Rhéologie de la phase L_α du système étudié. | 41 |
| 3.2.3 | Textures et méthodes de préparation | 43 |
| 3.3 | Textures au voisinage de la phase éponge | 45 |
| II | Aspects macroscopiques | 49 |
| | Introduction de la 2^e partie | 51 |
| 4 | Textures dans la zone biphasique | 53 |
| 4.1 | Les bâtonnets L_α : étude expérimentale. | 53 |
| 4.2 | Principales caractéristiques des bâtonnets | 54 |
| 4.2.1 | Généralités sur les bâtonnets | 54 |
| 4.2.2 | Ancrage des couches à l'interface $L_\alpha - L_3$ | 55 |
| 4.2.3 | Les défauts de la phase lamellaire | 59 |
| 4.2.4 | Aspects dynamiques | 60 |
| 5 | Anisotropie de l'énergie interfaciale | 63 |
| 5.1 | Obtention de gouttes à l'équilibre | 64 |
| 5.1.1 | Échantillons minces | 64 |
| 5.1.2 | Cristaux inverses | 64 |
| 5.2 | Analyse de la forme des gouttes | 66 |
| 5.2.1 | Solution exacte | 66 |
| 5.2.2 | Une construction de WULFF modifiée. | 68 |
| 5.2.3 | Pertinence du terme de courbure | 68 |
| 5.3 | Étude expérimentale | 69 |
| 5.3.1 | Protocole expérimental | 69 |
| 5.3.2 | Résultats | 70 |
| 5.4 | Les formes simples d'équilibre | 73 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 5.4.1 | Formes des gouttes proches de l'équilibre | 73 |
| 5.4.2 | Interface L_α - L_3 libre | 75 |
| 5.4.3 | Facettage surfacique et volumique | 76 |
| 5.5 | Conclusion | 78 |
| 6 | Les défauts de la phase L_α | 83 |
| 6.1 | Observations en microscopie optique | 83 |
| 6.1.1 | Techniques expérimentales | 83 |
| 6.1.2 | Le bâtonnet « glaive I » | 84 |
| 6.2 | Les parois de courbure dans la phase L_α | 84 |
| 6.2.1 | Modélisation des parois | 86 |
| 6.2.2 | Les parois de courbure en microscopie optique | 87 |
| 6.2.3 | Application | 89 |
| 6.3 | Le rôle des parois dans le facettage volumique. | 90 |
| 6.4 | Association DCF s -parois. | 92 |
| 6.4.1 | Faits expérimentaux | 93 |
| 6.4.2 | Géométrie proposée et aspects énergétiques. | 94 |
| 6.5 | Approximation géométrique des smectiques | 99 |
| 6.5.1 | Approximation géométrique et conditions aux limites | 99 |
| 6.5.2 | Extension de l'approximation géométrique aux parois de courbure | 100 |
| 6.5.3 | Application | 101 |
| 6.6 | Conclusion | 103 |
| 7 | Empilements de DCFTs non-congruents. | 113 |
| 7.1 | Formulation précise du problème | 114 |
| 7.1.1 | Différents modèles | 114 |
| 7.1.2 | Aspects énergétiques | 117 |
| 7.2 | Propriétés générales des empilements | 118 |
| 7.2.1 | Densité d'énergie | 118 |
| 7.2.2 | Domaine de variation des ω_i | 119 |
| 7.2.3 | Stabilité sous dilatation | 120 |
| 7.3 | Solutions partielles du problème | 121 |
| 7.3.1 | Solution exacte aux petites épaisseurs | 122 |
| 7.3.2 | Solutions locales et globales | 122 |
| 7.3.3 | Expression des paramètres géométriques de $\sigma_{\mathcal{T}}$ | 123 |
| 7.3.4 | Résultats | 124 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7.4 | Observations expérimentales | 128 |
| 7.4.1 | les défauts du réseau RH | 128 |
| 7.4.2 | Les différents réseaux hexagonaux | 129 |
| 7.5 | Conclusion : «Facettage Volumique» et pavage d'Apollonius | 133 |
| 8 | Croissance et forme des bâtonnets | 139 |
| 8.1 | Expériences de contact | 140 |
| 8.1.1 | Réalisations expérimentales | 140 |
| 8.1.2 | Analyse rapide | 142 |
| 8.2 | Croissance libre et formation des bâtonnets | 144 |
| 8.2.1 | Aspects expérimentaux | 145 |
| 8.2.2 | Phénomènes de croissance dans une solution à plusieurs composants | 146 |
| 8.2.3 | Croissance lente en quasi-équilibre | 147 |
| 8.2.4 | Croissance rapide dendritique | 149 |
| 8.2.5 | Relaxation des dendrites : le rôle-clé des parois transitoires. | 152 |
| 8.2.6 | Régime intermédiaire : couplage du facettage volumique et des instabilités de fronts | 154 |
| 8.3 | Conclusion | 156 |
| 9 | Estimation expérimentale de la tension interfaciale | 169 |
| 9.1 | Données et méthodes présentes dans la littérature | 170 |
| 9.1.1 | Estimation de σ_0 à partir du «facettage volumique». | 170 |
| 9.1.2 | Mesures indirectes lors de la transition L_α - L_3 en géométrie confinée | 170 |
| 9.1.3 | Mesures des faibles énergies interfaciales | 171 |
| 9.1.4 | Mesure de la tension interfaciale entre deux fluides isotropes Newtoniens | 173 |
| 9.2 | Étude expérimentale | 174 |
| 9.2.1 | Préparation des échantillons et étude de la relaxation | 174 |
| 9.2.2 | Mesures expérimentales | 175 |
| 9.3 | Discussion | 177 |
| 9.3.1 | Tension interfaciale effective σ_{eff} | 177 |
| 9.3.2 | Discussion des hypothèses | 179 |
| 9.3.3 | Conclusion | 180 |
| | Conclusion de la 2^e partie | 183 |

| | | |
|------------|---|------------|
| III | Aspects microscopiques | 185 |
| | Introduction de la 3^e partie | 187 |
| 10 | Épitaxie des phases L_α et L_3 | 189 |
| 10.1 | Ajustement géométrique des distances d_3 et d_α . | 189 |
| 10.1.1 | Approche qualitative | 189 |
| 10.1.2 | Application au système étudié | 191 |
| 10.1.3 | Illustration du phénomène | 191 |
| 10.1.4 | Épitaxie de la phase L_α et de la phase P . | 192 |
| 10.2 | Obtention des distances caractéristiques en DXAP | 194 |
| 10.2.1 | Aspects expérimentaux | 194 |
| 10.2.2 | Suivi de la transition en température. | 196 |
| 10.2.3 | Effets de la dilution | 199 |
| 10.3 | Lois de gonflement | 201 |
| 10.3.1 | Excès de surface | 201 |
| 10.3.2 | Origines «géométriques» de l'écart à la loi gonflement | 204 |
| 10.4 | Conclusion sur le modèle de l'épitaxie des phases L_α et L_3 | 209 |
| 11 | Modèles microscopiques | 211 |
| 11.1 | Estimation de la tension interfaciale | 211 |
| 11.1.1 | Approche «mécanique» [95] | 212 |
| 11.1.2 | Utilisation de lois d'échelles | 213 |
| 11.2 | Estimation de l'anisotropie de tension interfaciale | 215 |
| 11.2.1 | Déviations des conditions épitaxiales | 215 |
| 11.2.2 | Périodicité imposée par la phase éponge | 217 |
| 11.2.3 | Phase lamellaire rigide | 218 |
| 11.2.4 | Dislocations de FRENKEL-KONTOROVA, d'après [95] | 219 |
| 11.2.5 | Discussion - Comparaison avec les mesures expérimentales | 221 |
| 11.3 | Ancrage tangentiel et épitaxie | 223 |
| 11.3.1 | Observations expérimentales | 224 |
| 11.4 | Transition d'interfaces dans les ferrolyotropes | 226 |
| 11.4.1 | Description du système étudié | 226 |
| 11.4.2 | Observation des formes de gouttes en microscopie optique | 228 |
| 11.4.3 | Discussion - Origine de la transition | 230 |
| 11.4.4 | Effets des champs magnétiques | 232 |

| | |
|------------------------------------|------------|
| 11.5 Conclusion | 238 |
| Synthèse et Conclusion | 241 |
| Références Bibliographiques | 245 |

Introduction générale

LES SYSTÈMES LYOTROPES sont des liquides dans lesquels des molécules amphiphiles en solution s'organisent en donnant des assemblages supramoléculaires complexes. Les nombreuses études physico-chimiques qui leur ont été consacrées ont mis en évidence leur richesse de comportement. Quelques traits communs permettent de comprendre l'origine de cette complexité. Tout d'abord, les règles d'assemblage des molécules amphiphiles sont suffisamment souples pour permettre l'existence d'un grand nombre de mésophases de structures locales voisines, ce que traduit la diversité des diagrammes de phases (phases hexagonale, lamellaire, éponge, micellaire...). D'autre part, la description des propriétés physiques de ces phases comporte souvent des aspects multiéchelles allant de l'Ångström (environnement moléculaire) au mm (rhéologie, textures, phénomènes de croissance...), ce qui reflète des organisations spontanées à des échelles très différentes. Enfin, le caractère «mou» de ces phases leur confère des réponses complexes et d'amplitude importante aux sollicitations externes (contraintes, champs ou conditions d'ancrage...). Les études dynamiques (en particulier rhéologiques) de ces systèmes sont alors caractérisées par l'existence de bifurcations et de transitions «dynamiques».

Parmi les différentes phases lyotropes gonflées, les deux phases de membranes L_3 (phase éponge) et L_α (phase lamellaire) possèdent ces caractéristiques de façon «exacerbée» et ont donc donné lieu à un grand nombre d'études. Si la phase lamellaire, d'ordre smectique, est bien connue depuis des travaux d'HELFRICH, son comportement sous cisaillement, mis en évidence par le groupe de ROUX est toujours au centre d'un formidable intérêt expérimental et théorique. La phase éponge, isotrope, est moins bien décrite à l'échelle microscopique et possède un comportement rhéologique complexe, ignoré jusqu'à très récemment.

Ce travail de thèse porte sur différents phénomènes ayant trait à l'interface entre les phases lamellaire et éponge des systèmes lyotropes. Par de nombreux aspects, cette étude reflète la complexité évoquée dans le paragraphe précédent puisqu'il sera traité

des aspects microscopiques et macroscopiques liés à l'interface et de transitions de texture statiques et dynamiques.

Concernant les aspects macroscopiques, quelques observations de C. QUILLIET et M. KLÉMAN dans le domaine de coexistence $L_3 - L_\alpha$ avaient révélé l'existence de gouttes de phase lamellaire dans la phase éponge possédant des formes inhabituelles que nous avons expliquées par une épitaxie entre les deux phases et l'existence d'un angle préférentiel des lamelles avec l'interface. Nous verrons en fait que l'observation des textures lamellaires (notamment dans les petites gouttes lamellaires dans la phase éponge) révèle des structures complexes mêlant intimement les défauts macroscopiques des lamellaires et les problèmes de croissance.

Ces observations en microscopie optique rappellent des observations faites sur l'interface smectique- A (Sm- A)- Isotrope des cristaux liquides thermotropes et les « bâtonnets » de G. FRIEDEL. Le couplage des défauts macroscopiques et des effets interfaciaux dans les Sm- A est un thème fécond remontant aux premiers travaux de ce physicien du début du siècle, qui a jalonné l'histoire des cristaux liquides thermotropes et dont quelques aspects quantitatifs n'ont été établis que récemment avec les travaux de O.D. LAVRENTOVICH et surtout de J.B. FOURNIER qui a formalisé divers aspects du « facettage volumique » des Sm- A . Adoptant leur approche macroscopique, j'ai adapté ces derniers résultats à la phase lamellaire lyotrope tout en développant certains points, ce qui m'a permis en retour de compléter les résultats établis sur les thermotropes. Cette démarche « macroscopique » ne fait pas appel à la structure microscopique des phases considérées et peut donc se généraliser au thème de la « croissance d'un cristal 1-D déformable dans un liquide isotrope ». Nous verrons en effet que le problème de la forme des gouttes de phase lamellaire dans la phase éponge fait autant appel aux théories des défauts des lamellaires qu'à celle de la croissance hors équilibre des solides.

Les expériences présentées avaient également pour but d'obtenir des renseignements sur la structure microscopique de la phase éponge. En effet, cette dernière phase, au contraire de la phase lamellaire bien caractérisée et modélisée, présente encore des zones d'ombres et sa description théorique n'est pas encore complètement satisfaisante à toute les échelles. L'étude de l'interface aux échelles microscopiques est donc un moyen supplémentaire d'explorer la phase éponge à partir de la structure assez bien connue de la phase lamellaire.

Enfin, même si je n'approche que de très loin la rhéologie des phases éponge ou lamellaire, cette étude s'inscrit dans un thème plus général qui cherche à relier les « transitions dynamiques » aux nucléations de défauts macroscopiques (sphérolites

par exemple) ou microscopiques dans les phases lamellaires en rhéologie. L'étude des défauts a donc été un aspect important de ce travail. Je présenterai notamment une extension de l'approximation géométrique des lamellaires qui permet de tenir compte de la dilatation des couches et permet d'expliquer la plupart de mes observations dans les lamellaires lyotropes, mais est *a priori* applicable à l'ensemble des smectiques.

Ces différents thèmes seront abordés dans l'ordre suivant:

- la 1^{re} partie permet, après quelques rappels théoriques, de présenter les systèmes et objets physiques étudiés et de détailler les outils théoriques et expérimentaux. Le diagramme de phase du système principalement utilisé sera ainsi étudié soigneusement car de nombreux auteurs ont donné des résultats souvent contradictoires. Je n'apporterai pas de conclusions définitives dans le court chapitre consacré à ce sujet mais présenterai quelques observations originales soulignant les difficultés rencontrées liées à la métastabilité des textures observées, problème qui se retrouve dans la plupart des travaux portant sur les phases éponge et lamellaire.
- la 2^e partie sera consacrée aux aspects macroscopiques de l'interface. Cette partie débute par un chapitre expérimental décrivant les textures rencontrées lors de l'étude lamellaire éponge et permet de présenter les différents thèmes abordés dans les chapitres suivants, se situant au coeur de ce travail :
 - formes d'équilibres ou quasi-équilibre des gouttes dans le domaine de coexistence et caractérisation de la tension interfaciale L_3-L_α . Les formes simples de goutte sont expliquées à l'aide d'outils de physique du solide de type «construction de WULFF» et permettent la mesure de l'anisotropie de tension interfaciale.
 - défauts macroscopiques de la phases lamellaire, domaines focaux et parois de courbure. Ce chapitre met en évidence l'existence de défauts de type paroi, modélisés par des parois de courbure. Cette extension d'un modèle classique de DE GENNES, permet de rendre compte d'aspects géométriques, mais aussi énergétiques lors de l'étude du pendant des textures «à bulles» des thermotropes. Il permet ainsi d'élargir l'utilisation de l'approximation géométrique des smectiques à certaines situations où la dilation des couches lamellaires est nécessairement présente.
 - généralisation du modèle de « texture à bulles » à différentes situations expérimentales. Je montre que la formulation théorique de la formation

de ces textures se ramène à un problème de pavage du plan avec des disques non-congruents de densité variable. Les prédictions de transitions sont testées avec succès sur le système étudié. Ce chapitre se termine par une discussion sur l'application de ce modèle aux observations classiques sur les thermotropes et sur l'approximation «pavage Apollonien» des textures smectiques.

- retour sur les formes de bâtonnets loin de l'équilibre. À l'aide de quelques expériences simples de croissance libre, je montre comment on peut expliquer la formation des textures complexes des bâtonnets. Il est possible, dans certains régimes de croissance, de découpler la croissance proprement dite et la relaxation de l'interface par création de défauts en volume (parois ou domaines focaux). Je montre comment l'utilisation des théories de la croissance cristalline « loin de l'équilibre » permet de comprendre la croissance des bâtonnets. Plus qualitativement, à partir de quelques observations, je décrirai l'influence des défauts macroscopiques sur la croissance des bâtonnets.
- la 3^e partie aborde les aspects microscopiques de l'interface qui ont été «cachés» dans le formalisme macroscopique de la 2^e partie. Cette section est donc plus précisément consacrée aux structures microscopiques des deux phases. Je montrerai que l'étude des distances caractéristiques des deux phases en diffusion X aux petits angles permet de comprendre les aspects les plus importants de l'interface $L_3 - L_\alpha$ et leurs évolutions en fonction de la dilution. En ce qui concerne les propriétés énergétiques de l'interface, je discuterai de différents modèles dont un modèle principal élaboré par O.D. LAVRENTOVICH et M.KLÉMAN. Les prédictions de ce modèle seront confrontées aux résultats expérimentaux obtenus et permettront d'expliquer certaines transitions d'interface observées dans les ferrolyotropes.

Première partie

Présentation du sujet

Rappels théoriques, diagrammes de phases ...

Chapitre 1

Études de formes dans les lyotropes

LES MOLÉCULES AMPHIPHILES sont les éléments de base des systèmes lyotropes. Ces molécules qui peuvent être chimiquement très différentes, présentent des caractéristiques communes. Ainsi, elles sont généralement de forme allongée et possèdent au moins deux parties ayant des affinités fortes pour des solvants différents (Fig. 1.1-a). Les molécules les plus courantes sont constituées d'une partie polaire hydrophile et d'une partie hydrophobe apolaire, généralement une chaîne carbonée. Mises en solution (par exemple dans un solvant polaire tel que l'eau), ces molécules se regroupent spontanément afin de diminuer le contact défavorable entre les chaînes carbonées et le solvant. Les structures supramoléculaires qui apparaissent (voir exemples FIG. 1.1) s'organisent également à plus grande échelle. Pour comprendre les propriétés physiques de ces phases, il est souvent nécessaire, en première approximation, de décrire la morphologie des agrégats et des structures supra-moléculaires. Cette approche géométrique ne concerne pas seulement la description microscopique des phases de surfactants. En effet, trois thèmes importants de la physique des lyotropes traitent de la forme d'objets:

- la description des agrégats donne les symétries des phases et permet une modélisation plus aisée de celles-ci en occultant les aspects moléculaires;
- les défauts des phases organisées ont un rôle d'autant plus important que des défauts macroscopiques sont présents en plus des défauts microscopiques. *A priori*, tous ces défauts jouent un rôle important dans la mécanique et la rhéologie de ces phases, qui sont des sujets florissants;
- l'observation des transitions de phases lyotropes sous microscope révèle des formes de gouttes complexes. Ces problèmes de croissance ont été peu étudiés dans les lyotropes¹, mais de nombreux problèmes voisins ont été abordés dans les

1. C'est ainsi que la formation des filaments myéliniques dont les premières observations datent de 1854 a été étudiée récemment [1].

cristaux liquides thermotropes et ont fourni un solide point de départ à notre étude.

Ces trois thèmes seront abordés dans l'étude de l'interface des phases lamellaire et éponge des systèmes lyotropes. Servant de trame à l'ensemble de l'exposé, ils sont précisés dans les sections suivantes et illustrés par l'exposition des principaux résultats utilisés dans la suite de l'exposé.

1.1 Auto-organisation des molécules amphiphiles

La séparation des régions hydrophiles et hydrophobes des amphiphiles est satisfaite dans des organisations supra-moléculaires de symétries très différentes (FIG. 1.1). Les systèmes (molécules + solvant) sont appelés lyotropes car, à la différence des cristaux liquides thermotropes, la température ne joue pas un rôle déterminant dans les transitions entre ces différentes mésophases. Ce sont les concentrations relatives des différents constituants (molécules amphiphiles, solvants...) qui déterminent la phase du système. Ainsi, le gonflement (fraction volumique de solvant) peut être le paramètre d'ordre des transitions (cas des systèmes lyotropes binaires). De même, lorsque plusieurs molécules amphiphiles sont présentes en solution, les transitions de phase peuvent être obtenues en modifiant la composition à gonflement constant.

L'étude de ces phases peut se faire par dynamique moléculaire, mais il est souvent avantageux de ne considérer que les agrégats pour modéliser les phénomènes physiques aux grandes échelles devant les tailles moléculaires. Seule cette dernière approche, appliquée aux phases micellaire, lamellaire et éponge, sera utilisée dans ce travail.

1.1.1 la phase micellaire L_1

Dans la plupart des systèmes, une concentration suffisante de surfactants² permet la formation de micelles. Ces objets (voir fig.1.1-b) sont sphériques ou allongés. Ils sont représentés ici en solution dans un solvant polaire mais on peut également les obtenir dans un milieu hydrophobe et apolaire, on parle alors de micelles inverses. Dans tous les cas, la phase micellaire peut se décrire par des agrégats de molécules amphiphiles se déplaçant librement dans le solvant. Le liquide obtenu est donc isotrope pour les phénomènes physiques caractérisés par des échelles grandes devant la taille

2. la concentration micellaire critique (c.m.c.) désigne la concentration en surfactants au-delà de laquelle les molécules ne sont plus isolées dans le solvant mais forment des micelles.

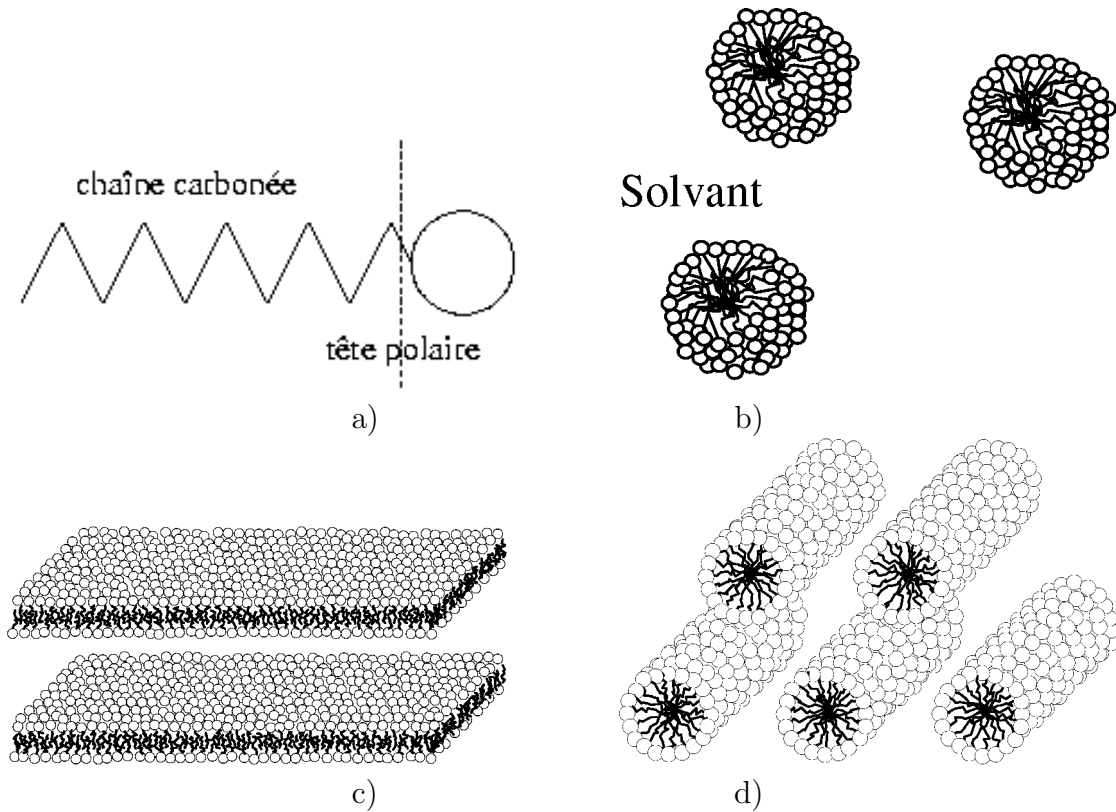


FIG. 1.1 – Les molécules amphiphiles (a) placées en solution donnent naissance à des structures supramoléculaires variées: micelles (b), phase lamellaire (c), phase hexagonale (d) ...

des micelles (typiquement quelques nanomètres). Ces phases ne présentent ainsi pas de biréfringence optique.

1.1.2 La phase lamellaire L_α

Présentation

La phase lamellaire a pour élément constitutif une bicouche plane ou membrane, formée de deux monocouches de molécules amphiphiles. Cette phase est représentée FIG. 1.2 et FIG. 1.1-c dans un solvant polaire, mais on peut également gonfler la bicouche en utilisant un second solvant apolaire. Chaque bicouche étant un liquide bi-dimensionnel, les lamelles présentent un ordre quasi-cristallin à une dimension dans la direction normale aux couches. La périodicité smectique d varie selon le gonflement: en première approximation $d = \delta / (1 - \phi_w) = \delta / \phi_s$ où ϕ_w et ϕ_s sont les fractions volumiques respectives de solvant et de membrane et δ l'épaisseur constante de la membrane.

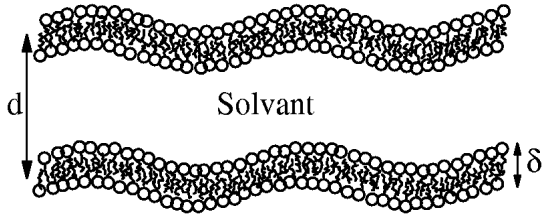


FIG. 1.2 – La phase lamellaire L_α dans un solvant unique est formée de bicouches, en moyenne planes, d'épaisseur δ . Un changement de gonflement se traduit par une variation du pas smectique d .

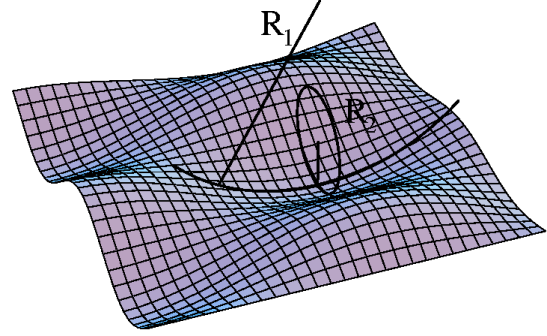


FIG. 1.3 – Les courbures principales c_1 et c_2 sont les inverses des rayons de courbures principaux R_1 et R_2 .

Phases lamellaires gonflées

Contrairement aux smectiques- A (Sm- A) thermotropes dont la périodicité est fixée par la taille des molécules, la périodicité lamellaire est donnée par la composition du mélange et non par la taille des molécules. Or des interactions attractives de VAN DER WALLS sont présentes entre ces surfaces parallèles. Les phases lamellaires sont donc stabilisées par des interactions répulsives entre les membranes. Une partie de ces interactions est généralement de nature électrostatique (surfactants ioniques chargés dans un solvant polaire), mais ces dernières n'expliquent pas la stabilité de phases lamellaires gonflées dont les distances caractéristiques peuvent atteindre le micron, ni la stabilité de phases lamellaires dans lesquelles les interactions électrostatiques entre membranes sont fortement écrantées par un sel en solution. En fait, il existe une interaction de nature entropique, due aux fluctuations thermiques des membranes.

Le milieu étudié n'est pas continu aux échelles mésoscopiques comme peut l'être un smectique thermotrope et les lamelles sont des objets individualisés que l'on peut prendre comme objets de base dans une description thermodynamique. En considérant les déformations d'une membrane plane, HELFRICH [2] a ainsi introduit un hamiltonien de déformation élastique des membranes:

$$H = \iint_S \left[\frac{\kappa}{2} (c_1 + c_2)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 \right] dS \quad (1.1)$$

où c_1 et c_2 sont les courbures principales de la surface représentant la membrane (FIG. 1.3). On appellera désormais $c = c_1 + c_2$ la quantité double de la courbure moyenne et $g = c_1 c_2$ la courbure gaussienne de la membrane, κ et $\bar{\kappa}$ étant les modules de rigidité de courbures moyenne et gaussienne. À partir de cet Hamiltonien et en utilisant des interactions de type surfaces dures, HELFRICH montra que la présence des lamelles voisines limitant l'amplitude des fluctuations d'origine thermique, se traduit par un

potentiel effectif *répulsif* valant par unité de surface³ [3]:

$$V(d) = \frac{3\pi^2(kT)^2}{128\kappa(d - \delta)^2} \quad (1.2)$$

qui traduit une énergie libre par unité de volume, lorsque $\delta/d \rightarrow 0$:

$$f_{Hel} = \frac{3\pi^2(kT)^2}{128\kappa d^3} \quad (1.3)$$

Cette description permet d'expliquer l'étonnante stabilité de phases dans lesquelles la distance interlamellaire est supérieure à 1000Å et où toutes les autres interactions peuvent être négligées.

Rôles des fluctuations

L'étude des fluctuations des membranes montre les limites de l'approximation géométrique des phases lamellaires gonflées. En effet, de grandes périodicités impliquent des amplitudes de fluctuations importantes et la loi de gonflement expérimentale s'écarte de la relation géométrique $d = \delta/\phi_s$. La surface réelle des membranes est en effet plus grande que l'aire du plan moyen utilisé pour décrire les membranes. On montre alors [4, 5, 6] que la loi de dilution des membranes fluctuantes est :

$$d = \frac{\delta}{\phi_s} \left[1 + \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(c \sqrt{\frac{\kappa}{kT}} \frac{\delta}{a\phi_s} \right) \right] \quad (1.4)$$

où a est une taille moléculaire et c une constante numérique voisine de l'unité.

Outre cette modification de la loi de gonflement, les fluctuations renormalisent les rigidités comme nous le verrons en section 1.2.2.

1.1.3 La phase éponge L_3

Présentation

La phase éponge est également une phase de membranes. Sa structure locale est une bicouche [8, 9], mais à grande distance elle se différencie de la phase lamellaire par sa topologie. La membrane, de courbure gaussienne négative, ne forme plus des plans distincts mais sépare le solvant en deux réseaux multi-connectés (FIG. 1.4). Cette phase isotrope ne possède pas d'ordre à grande distance. La distance caractéristique d_3 que l'on peut obtenir par diffusion X aux petits angles et qui est de l'ordre de la taille des pores varie avec le gonflement selon [9]:

$$d_3 = \beta \frac{\delta}{\phi_s} \quad (1.5)$$

3. Cette analyse s'applique bien sûr aux phases lamellaires dont le module κ est de l'ordre de kT

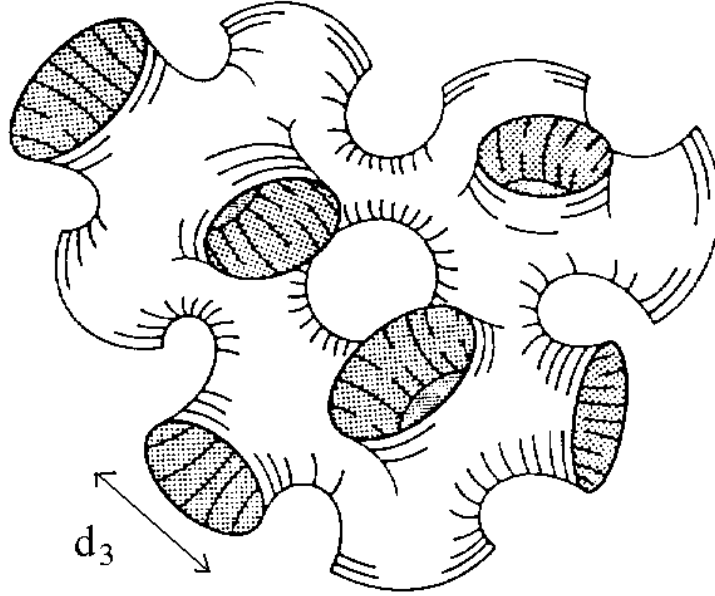


FIG. 1.4 – Représentation de la phase éponge, d'après [7]. La membrane divise le solvant en deux sous-volumes distincts et enchevêtrés. La phase éponge L_3 est désordonnée à aux échelles grandes devant d_3 .

où le préfacteur $\beta \approx 1,4$ provient de la géométrie de la phase éponge. Cette relation montre que la topologie de la phase éponge est quasi-indépendante du gonflement⁴. En fait pour les systèmes très dilués, il faut également prendre en compte les fluctuations et il a été proposé [10] une loi de dilution semblable à (1.4) :

$$d_3 = \beta \frac{\delta}{\phi_w} \left[1 + \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(\beta \frac{\delta}{c\phi_w} \right) \right] \quad (1.6)$$

où c est un facteur numérique proche de l'unité.

Thermodynamique des phases éponges

La structure locale de la phase éponge étant identique à celle de la phase lamellaire, l'hamiltonien de déformation de la membrane est donnée par l'expression (eq. 1.1). Notons toutefois que le terme $\bar{\kappa}g$ intégré sur une surface quelconque ne dépend que de la topologie de la surface selon le théorème de Gauss-Bonnet:

$$\iint \bar{\kappa}g dS = 4\pi\bar{\kappa}(1 - N) \quad (1.7)$$

où N est le nombre de pores de la surface⁵.

4. Ce point sera étudié plus précisément dans la 3^e partie de ce texte.

5. Rigoureusement, cette relation n'est exacte que pour une surface fermée. Pour une surface avec de nombreux pores comme la phase L_3 , elle est vérifiée asymptotiquement aux grands volumes.

Bien que le problème de physique statistique consistant à remonter aux propriétés thermodynamiques à partir de l'hamiltonien de déformation des membranes n'ait pas été résolu exactement, de nombreuses propriétés thermodynamiques ont été prédites et vérifiées, à partir de lois d'échelles [11] que je rappellerai p.213. Il a été ainsi montré que l'énergie libre de la phase éponge due aux fluctuations est en ϕ_s^3 . Si l'on tient compte d'un terme supplémentaire dû au potentiel chimique des membranes, la densité d'énergie libre totale de la phase L_3 s'écrit alors :

$$f_{3,tot} = \mu_3\phi_s + B(\kappa, \bar{\kappa}, T)\phi_s^3 \quad (1.8)$$

À partir de cette relation, éventuellement améliorée en tenant compte d'une renormalisation (terme logarithmique en $\ln \phi_s$) due aux fluctuations de petits vecteurs d'onde, PORTE [11] a dérivé les lois d'échelles des grandeurs thermodynamiques avec le gonflement: compressibilité osmotique, constante de Kerr, coefficient de diffusion, temps divers de relaxation...

1.2 Les défauts de la phase lamellaire

Dans cette section dédiée aux aspects géométriques des défauts des phases étudiées, je ne traiterai que la phase lamellaire. En effet, la notion de défaut dans la phase éponge n'a pas été étudiée et n'est sans doute pas très pertinente en l'absence d'un ordre à grande distance. Mentionnons toutefois la notion de phase éponge asymétrique développée par ROUX *et al.* [12]: aux grands gonflements, les deux sous-volumes de solvants ne sont plus équivalents. Il existe ainsi dans certains systèmes une transition phase éponge symétrique/Phase éponge asymétrique.

En ce qui concerne la phase lamellaire, l'ordre périodique smectique entraîne l'existence de défauts microscopiques semblables à ceux rencontrés dans les réseaux cristallins (dislocation coin et vis . . .), mais surtout de défauts macroscopiques caractéristiques des phases lamellaires flexibles. Il est vraisemblable que tous ces défauts jouent un rôle important dans la rhéologie des phases lamellaires, sujet largement étudié depuis une dizaine d'année et dans lequel de nombreuses questions restent ouvertes.

1.2.1 Défauts microscopiques des phases lamellaires

Comme pour les solides cristallins, l'existence d'une structure locale périodique s'accompagne naturellement de l'existence de défauts topologiques, caractérisés par une

région singulière (point ou ligne). Dans les phases lamellaires, comme dans les Sm-A thermotropes, on rencontre des dislocations coins ou vis (FIG. 1.5 et FIG. 1.6).

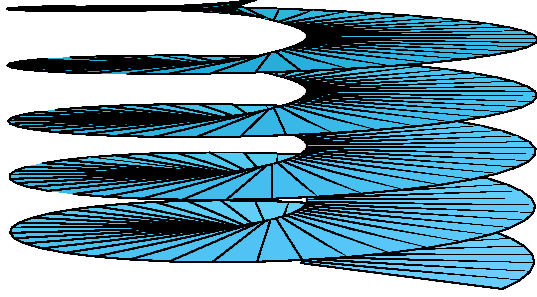


FIG. 1.5 – Dislocation vis dans une lamellaire.

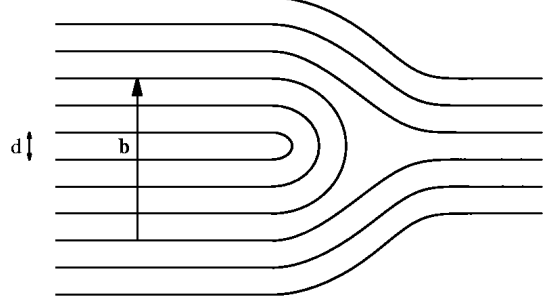


FIG. 1.6 – Les dislocation coins de grand vecteur de Burger (ici $\mathbf{b} = 6\mathbf{d}$) sont courbantes dans les lamellaires.

Ces illustrations géométriques ne représentent pas, bien sûr, l'exacte disposition des couches dans le lamellaire. En fait, pour calculer les déformations élastiques macroscopiques⁶ des lamelles, il est nécessaire d'utiliser la théorie de l'élasticité des smectiques.

1.2.2 Élasticité d'un smectique

Formalisme

L'élasticité des smectiques traite des déformations mécaniques d'un milieu lamellaire tel qu'un Sm-A ou un lamellaire lyotrope. Dans ces milieux, on peut décrire continûment l'empilement des lamelles par un champ de vecteurs \vec{n} unitaires et normaux aux couches, appelés directeurs du smectique. Dans son état fondamental, le smectique est constitué de couches planes parallèles et équidistantes (la périodicité à l'état fondamental sera notée d_0). Deux types de déformations indépendantes peuvent être envisagées (voir par ex. [13]) : la dilatation et la courbure des couches (FIG. 1.7). La densité d'énergie libre élastique de courbure f_c , associée aux déformations de \vec{n} est composée de deux termes semblables aux termes présents dans l'eq. 1.1:

$$f_c = \frac{K}{2}c^2 + \bar{K}g \quad (1.9)$$

$$f_c = \frac{K}{2}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \bar{K} \left(\frac{\partial n_x}{\partial x} \frac{\partial n_y}{\partial y} - \frac{\partial n_x}{\partial y} \frac{\partial n_y}{\partial x} \right)$$

6. «macroscopique» signifie que les fluctuations d'origine thermique ne sont pas explicitement prises en compte, mais seulement la courbure de la position moyenne des couches. Néanmoins, les ondulations d'origine thermiques seront introduites à travers une renormalisation des modules de déformation élastique.

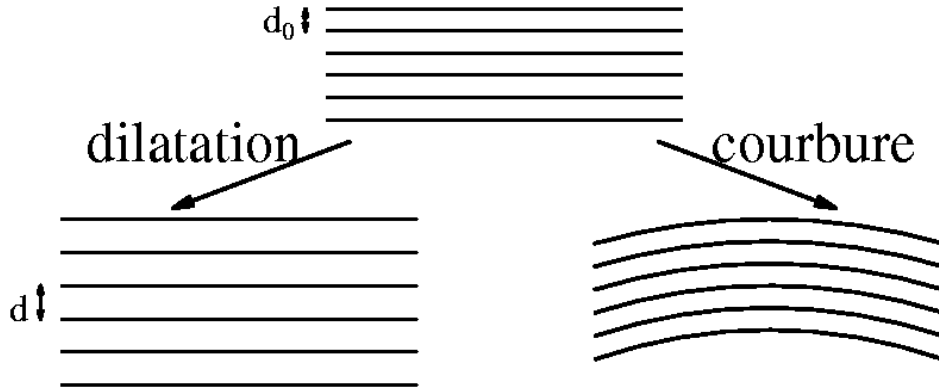


FIG. 1.7 – Les déformations élastiques des smectiques se décomposent en dilatation et courbure. La dilatation relative ε vaut $\varepsilon = 1 - d/d_0$.

où K et \bar{K} sont respectivement les modules élastiques des courbures moyennes (c) et gaussiennes (g) des couches au point P considéré et les composantes du directeur sont exprimées dans un repère local $(\vec{x}, \vec{y}, \vec{z})$ dans lequel \vec{z} coïncide avec \vec{n} en P . Le terme gaussien sera généralement omis car il n'est sensible qu'aux variations topologiques des couches.

Le second terme f_d à prendre en compte est la densité d'énergie de dilatation des couches et s'exprime à partir de la dilatation des couches $\varepsilon = 1 - d/d_0$:

$$f_d = \frac{\bar{B}}{2} \varepsilon^2 \quad (1.10)$$

Cette expression de type «hookienne» n'est bien sûr valable que pour des dilatations petites ($\varepsilon \ll 1$). De plus, la comparaison des différents termes fait apparaître la longueur de pénétration smectique $\lambda = \sqrt{K/\bar{B}}$ qui est de l'ordre du pas smectique d_0 . Cette longueur est une limite inférieure des rayons de courbure pour lesquelles l'utilisation de f_c est justifiée. Nous utiliserons donc par la suite une densité d'énergie libre f_e de déformation élastique des phases lamellaires :

$$f_e = \frac{K}{2} c^2 + \frac{\bar{B}}{2} \varepsilon^2 \quad (1.11)$$

La minimisation de cette énergie libre conduit à l'équation covariante [14, 15]:

$$\text{div} \left[\lambda^2 \vec{\nabla}_{//} c + \varepsilon \vec{n} \right] = 0 \quad (1.12)$$

où $\vec{\nabla}_{//} c$ est la composante parallèle aux couches du gradient de la courbure. Cette équation montre qu'une courbure des lamelles conduit généralement à une dilatation (ou compression) des couches. Les textures⁷ les plus simples à étudier sont obtenues

7. Ce terme désignera à la fois les organisations des couches et les images obtenues en observation sous microscope.

lorsque les conditions aux limites n'imposent que les orientations des couches et non leurs positions. Dans ces cas observables sous microscope, les rayons de courbure des couches ainsi que leurs longueurs caractéristiques de variation sont de l'ordre de L , la taille de l'échantillon [16, 17]. L'eq. 1.12 indique alors que $\varepsilon \approx \lambda^2/L^2$. Le déplacement relatif des couches sur l'échantillon est, lui aussi, de l'ordre de $\varepsilon \approx \lambda^2/L^2$ et reste donc très petit devant 1. De plus, l'eq. 1.11 montre que l'énergie de déformation a surtout la courbure pour origine car $\bar{B}\varepsilon^2 \ll Kc^2$. Ces deux arguments justifient l'approximation géométrique ($\varepsilon \equiv 0$), dans laquelle les couches smectiques sont courbées mais non dilatées. Cette approximation simplifie énormément l'étude des textures lamellaires car si l'existence de couches impose $\vec{n} \cdot \vec{\nabla} \times \vec{n} = \vec{0}$, l'approximation géométrique de couches parallèles équidistantes implique $\vec{\nabla} \times \vec{n} = \vec{0}$, *i.e.* le directeur \vec{n} dérive d'un potentiel φ_n .

L'utilisation de l'approximation géométrique est un sujet classique de l'étude des smectiques. Néanmoins, nous étudierons ses limites en seconde partie et montrerons comment on peut l'étendre pour prendre en compte la dilatation des couches.

Modules élastiques et théorie d'Helfrich

Contrairement aux Sm- A thermotropes, pour lesquels les modules élastiques K et \bar{B} sont intrinsèques, les phases lamellaires ont des modules élastiques variables avec la composition du système. Néanmoins, à composition de membrane constante, les modules élastiques *microscopiques* κ et $\bar{\kappa}$ étant constants, les modules *macroscopiques* ne dépendent donc que du gonflement. En première approximation, on peut négliger les fluctuations uniquement pour le calcul de la constante de courbure; il vient⁸ alors $K(\phi_s) = \kappa/d = \kappa\phi_s/\delta$. En effet, la stabilité des phases lamellaires gonflées étant assurée par les fluctuations thermiques, le module de compression est donnée par le potentiel effectif d'interaction selon [18]:

$$\bar{B}(\phi_s) = d_0 \frac{\partial^2 V(d)}{\partial d^2} \quad (1.13)$$

soit, lorsque $d \gg \delta$:

$$\bar{B} \approx \frac{9\pi^2 (kT)^2}{64 \kappa d_0^3} \quad (1.14)$$

Cette relation permet de s'assurer que λ est bien du même ordre de grandeur que d_0 pour les lyotropes gonflés :

$$\lambda \approx \frac{8}{3\pi} \frac{\kappa}{kT} d_0 \quad (1.15)$$

8. De même $\bar{K}(\phi_s) = \bar{\kappa}/d = \bar{\kappa}\phi_s/\delta$.

Une étude plus fine aux gonflements importants nécessite de tenir compte de la renormalisation de κ due aux fluctuations d'origine thermique. Les ondulations rendent en effet les courbure des couches plus aisées. Après plusieurs approches [19, 20], il a été montré [21, 22] que pour une membrane, κ et $\bar{\kappa}$ étaient renormalisés suivant les bornes des vecteurs d'onde q des fluctuations thermiques :

$$\kappa_{eff} = \kappa - \frac{3kT}{4\pi} \ln(q_{max}/q_{min}) \quad (1.16)$$

$$\bar{\kappa}_{eff} = \bar{\kappa} + \frac{5kT}{6\pi} \ln(q_{max}/q_{min}) \quad (1.17)$$

Dans les lamellaires lyotropes, les fluctuations de petites longueurs d'onde sont limitées par la taille a des molécules $q_{max} \sim a^{-1}$. De plus, les fluctuations ont une longueur d'onde maximale $\xi \sim d$ en raison de la présence des couches voisines: $q_{min} \sim \xi^{-1}$. Puisque $d \propto \phi_s^{-1}$, il vient alors:

$$\begin{aligned} \kappa(\phi_s) &= \kappa - \frac{3kT}{4\pi} \ln(\xi/a) \\ &= \kappa + \frac{3kT}{4\pi} \ln(\phi_s/\phi_0) \end{aligned} \quad (1.18)$$

$$\begin{aligned} \bar{\kappa}(\phi_s) &= \bar{\kappa} + \frac{5kT}{6\pi} \ln(\xi/a) \\ &= \bar{\kappa} - \frac{5kT}{6\pi} \ln(\phi_s/\phi_0) \end{aligned} \quad (1.19)$$

Remarquons que ces formules font apparaître «une longueur de persistance» $\xi_K = a \exp(4\pi\kappa/3kT)$ (ou de façon équivalente un gonflement critique), au-delà de laquelle la rigidité de la membrane est nulle. Ce phénomène a été utilisé [23] pour expliquer les transitions L_α/L_3 aux grands gonflements : au-delà de $d_0 \approx \xi_K$, la phase lamellaire est instable et les effets entropiques favorisent l'apparition de la phase L_3 .

1.2.3 Défauts macroscopiques de la phase lamellaire

Présentation des coniques focales

Les premières observations détaillées [24] de Sm-A montrèrent la présence de lignes singulières, très proches d'ellipses et d'hyperboles⁹ (voir FIG. 1.8). L'approximation géométrique présentée dans la section précédente permet de comprendre l'apparition de ces singularités dans les smectiques. En effet, dans l'approximation géométrique, la texture d'un smectique peut être obtenue à partir d'une couche quelconque, puisque les

9. Ces observations permirent même à G.FRIEDEL de déduire l'ordre lamellaire des smectiques bien avant que des expériences de diffraction des rayons X ne le prouvent.

normales des couches sont communes. Génériquement, le lieu des centres de courbures d'une surface quelconque est constitué de deux *surfaces* appelées surfaces focales. Ces surfaces focales communes à toutes les couches parallèles sont singulières puisque la courbure γ est infinie. Elles dégèrent donc spontanément en courbes d'énergie plus faible, dans des défauts appelés coniques focales. Dans ces défauts, les couches sont disposées en «Cyclides de Dupin» [24, 13, 25], surfaces dont les surfaces focales sont une ellipse et une hyperbole conjuguées (voir FIG. 1.9).

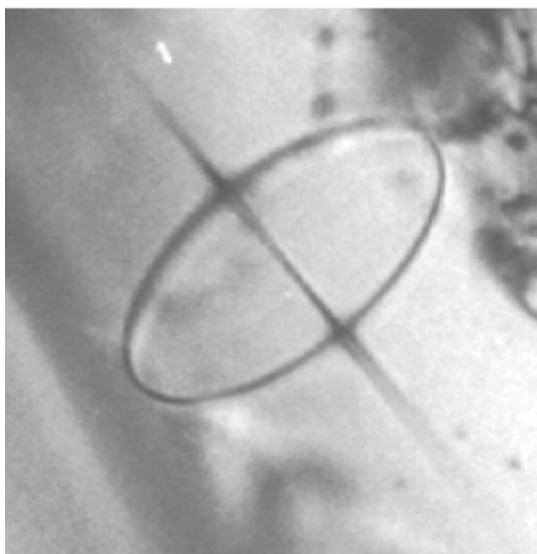


FIG. 1.8 – Les lignes singulières observées dans les Sm-A, sont des ellipses et hyperboles conjuguées (Observations réalisées dans le 4,4'-diéthyl azoxydibenzoate utilisé par G.FRIEDEL).

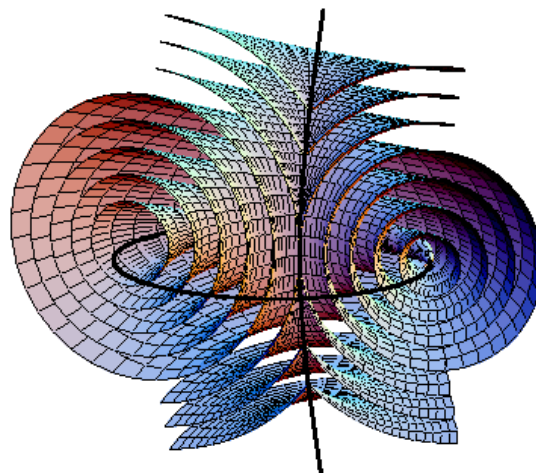


FIG. 1.9 – Conique focale de première espèce: les lieux des centres de courbures sont dégénérés en deux lignes singulières (ellipse et hyperbole). Dans les smectiques, seule la partie centrale est effectivement rencontrée (conique focale dite complète).

Empilements de coniques focales

Peu après la découverte de ces défauts, G.FRIEDEL décrivit leurs règles d'association [24]. Plusieurs auteurs (voir [26, 27, 28, 29, 30]) complétèrent ce travail, dont certains aspects fondamentaux n'ont été établis que récemment [31]. Rappelons ici les quelques règles élémentaires d'association qui seront utiles à la suite de l'exposé.

Les objets considérés ne sont plus des coniques focales complètes (voir définition FIG. 1.9), mais des domaines de coniques focales (*DCF*s) limités par un cône de révolution reposant sur l'ellipse et dont le sommet est situé sur l'hyperbole (voir FIG. 1.10). Les couches internes arrivant perpendiculairement sur le cône, il est possible d'associer les domaines le long des génératrices des cônes (les couches se raccordent

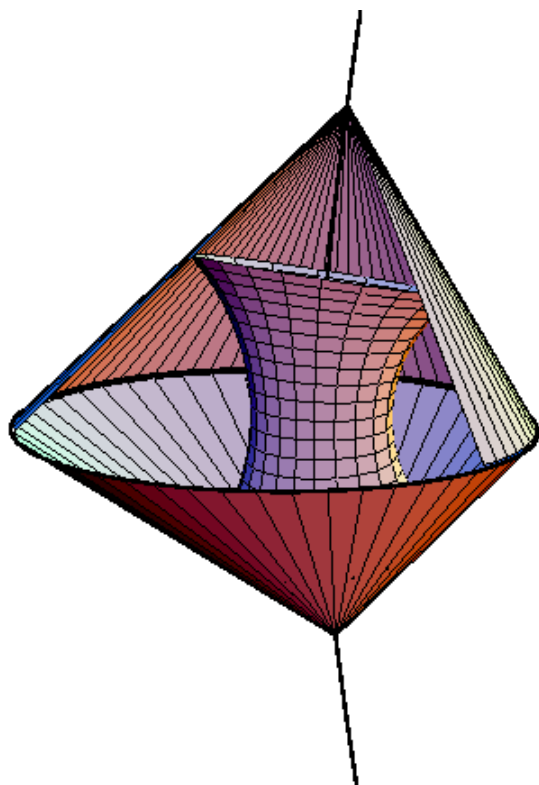


FIG. 1.10 – *Les coniques focales complètes ne sont que rarement observées dans les Sm-A. Les coniques focales sont limitées, en effet à des domaines dont les frontières sont deux cônes reposant sur l'ellipse.*

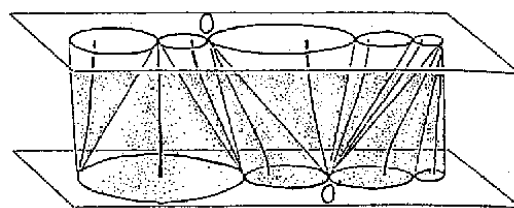


FIG. 1.11 – *Assemblages de coniques focales, les cônes sont tangents le long des génératrices OO' (d'après BOULIGAND [26]).*

alors naturellement le long de la génératrice: voir FIG. 1.11). Bien qu'en général, le raccord ne soit pas parfait en dehors de cette ligne de contact et que des interstices subsistent, peu d'études expérimentales ont permis de préciser le pavage de l'espace par des *DCF*s. Nous apporterons des éléments de réponse à ces questions dans le CHAP. 6 en complétant l'approximation géométrique classique.

Paramétrisation des couches smectiques

Si la description géométrique des coniques focales est connue depuis le début du siècle, leur nucléation et leurs aspects énergétiques sont toujours sujets d'études (voir par exemple [32, 33]). L'un des problèmes de base, non complètement résolu, est le calcul de l'énergie d'un *DCF*. Seul le calcul dans l'approximation géométrique a été obtenu analytiquement.

Dans l'approximation géométrique, les couches smectiques peuvent être paramétrisées de la façon suivante. On se place dans le repère dans lequel l'ellipse et l'hyperbole

sont représentées comme suit :

$$M' \begin{cases} x' = a \cos \theta \\ y' = b \sin \theta \end{cases} \quad 0 \leq \theta < 2\pi \quad (1.20)$$

$$M'' \begin{cases} x'' = c \cosh u \\ y'' = b \sinh u \end{cases} \quad -\infty \leq u \leq \infty$$

avec $c^2 = a^2 - b^2$. Un point P d'une couche, aligné avec M' et M'' sera représenté par les coordonnées (r, θ, u) où r est la distance $M'P$ ($r \in [0, a \cosh u - c \cos \theta]$) (FIG. 1.12). Avec cette paramétrisation, les coordonnées sont orthogonales. À partir d'un point quelconque $T(r_0, \theta_0, u_0)$, la couche contenant T est constituée de points P que l'on peut obtenir en se déplaçant à θ puis à u constants (voir FIG. 1.12). Notons T' le point intermédiaire; lors du premier déplacement $T \rightarrow T'$, $M' = S', \theta$ et r sont conservés. Lors du second déplacement à u constant, c'est le complémentaire de r (explicitement $M'M'' - r$) qui est conservé. Comme $M'M'' = a \cosh u - c \cos \theta$, il vient:

$$\begin{aligned} (S', T, S'') &\rightarrow (S', T', M'') \rightarrow (M', P, M'') \\ T(r_0, \theta_0, u_0) &\rightarrow T'(r_0, \theta_0, u) \rightarrow P(r_0 + c \cos \theta_0 - c \cos \theta, \theta, u) \end{aligned} \quad (1.21)$$

ce qui fournit une paramétrisation des couches dans la conique focale. Remarquons que dans le système de coordonnées $(\rho = r + c \cos \theta, \theta, u)$ ¹⁰, les couches sont les lieux des points vérifiant $\rho = cste$.

Énergie élastique des coniques focales

La paramétrisation précédente permet de calculer facilement l'énergie de courbure de la conique focale, car les courbures s'y expriment simplement:

$$c_1 = -\frac{1}{r} = \frac{1}{c \cos \theta - \rho} < 0; \quad c_2 = \frac{1}{M'M'' - r} = \frac{1}{a \cosh u - \rho} > 0 \quad (1.22)$$

L'intégration¹¹ de f_c (eq.1.9) dans le volume d'une conique focale complète vaut [34]:

$$\mathcal{E}_{cf} = 4\pi a(1 - e^2) \mathbf{K}(e^2) \left[K \ln \frac{2a\sqrt{1 - e^2}}{r_c} - \Lambda \right] \quad (1.23)$$

où l'excentricité e de l'ellipse est définie par $e = \sqrt{1 - b^2/a^2}$, r_c est une longueur de coupure de l'ordre de d_0 , $\Lambda = \bar{K} + 2K$ et $\mathbf{K}(x)$ est l'intégrale elliptique complète de

10. $\rho \in [c \cos \theta, a \cosh u]$

11. le volume élémentaire d'intégration est $d\rho \frac{b^2 |c_1 c_2|}{(c_1 - c_2)^2} d\theta du$

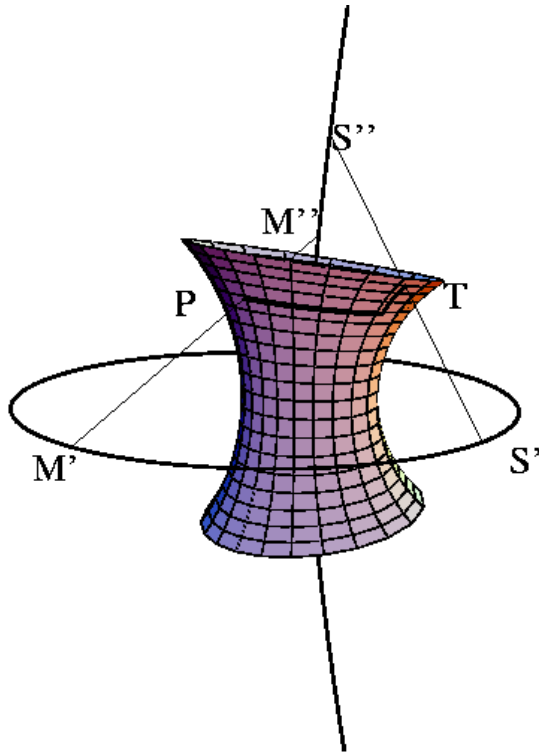


FIG. 1.12 – Paramétrisation d'une cyclide de Dupin, à partir des points de l'ellipse et de l'hyperbole.

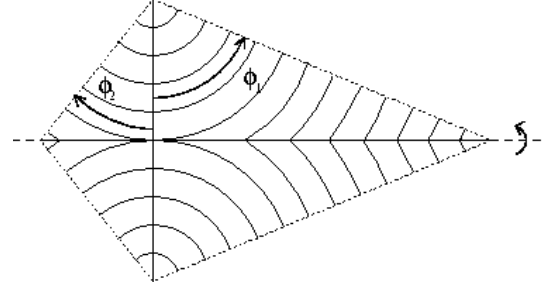


FIG. 1.13 – Les courbes singulières sont dégénérées en cercle et en droite dans les coniques focales toriques.

première espèce définie par:

$$\mathbf{K}(x) = \int_0^1 \frac{dt}{\sqrt{(1-t^2)(1-xt^2)}}$$

Dans le cas particulier des domaines de coniques focales toriques *DCFTs* (voir FIG. 1.13), l'énergie d'un domaine vaut:

$$\mathcal{E}_{DCFT} = 2\pi K a \left[\ln \frac{a}{r_c} - 2 - \frac{\bar{K}}{K} \right] (\phi_1 - \phi_2) - 2\pi K a \int_{\phi_1}^{\phi_2} \ln \cos \phi d\phi \quad (1.24)$$

Mentionnons enfin que l'approximation géométrique n'est plus valable au voisinage des lignes focales, où la dilatation devrait être prise en compte. Ce point a été discuté par FOURNIER dans [35] mais n'a pas donné lieu à un résultat analytique général.

1.3 Formes des gouttes de phase smectique

Les défauts macroscopiques présentés dans la section précédente furent observés de façon détaillée par G.FRIEDEL dans des gouttes de thermotrope lors de la transition Sm-A-Isotrope, mais l'explication de leur abondance dans ces gouttes appelées

« bâtonnets » ne fut donnée que bien plus tard [27, 28]. Contrairement aux solides où les déformations du réseau cristallins ne se font qu'à des coûts énergétiques importants, les défauts macroscopiques des smectiques permettent un changement rapide de l'orientation des couches. Ainsi, des sollicitations faibles comme l'anisotropie de tension interfaciale sont suffisantes, dans ces systèmes, pour introduire des défauts en volume à partir d'efforts exercés aux interfaces. C'est le « facettage volumique » des smectiques, notion introduite par J.B. FOURNIER [36]. À partir des études faites sur les smectiques thermotropes ou les lamellaires lyotropes, on peut distinguer deux grands types de comportements. Les germes smectiques peuvent être, soit des bâtonnets présentant des formes complexes, avec de nombreuses saillies décorées de coniques focales (FIG. 1.14), soit des gouttes sans coniques focales se présentant sous la forme de sphères ou de tubes cylindriques allongés (appelés formes « myélines » dans les lyotropes) (FIG. 1.15).

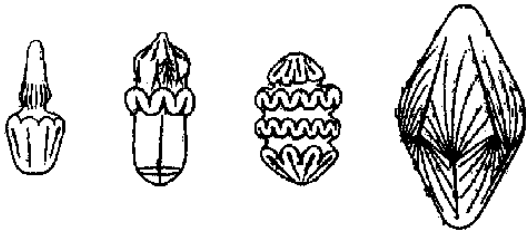


FIG. 1.14 – Représentation schématique des bâtonnets observés par G.FRIEDEL lors de la transition $Isotrope \rightarrow Sm-A$ du 4,4'-diéthyl azoxydibenzoate (d'après [24]).

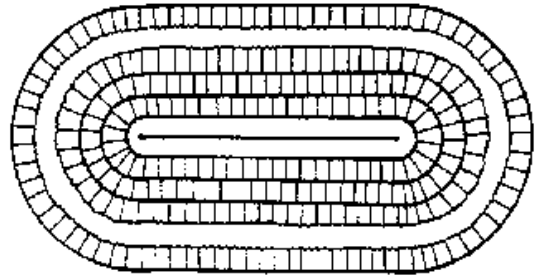


FIG. 1.15 – Dans le mélange 8OCB/DODA, les germes lamellaires apparaissent sous forme de sphères et de structures cylindriques (d'après [37]).

Comme nous rencontrerons de façon récurrente ces deux types de formes dans le domaine de coexistence lamellaire-éponge, cette section est destinée à présenter les principales approches du problème de la forme d'une goutte lamellaire dans une phase isotrope.

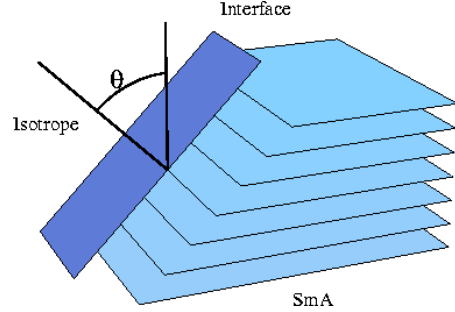
1.3.1 Approche générale *statique*

Le plus souvent, une approche simple *statique* consiste à rechercher les textures et formes minimisant l'énergie libre de la goutte à volume fixé¹²:

$$\iint_S \sigma(\theta) dS + \iiint_V f_e d\tau + \alpha \iiint_V d\tau \quad (1.25)$$

12. Cette formulation peut être exprimée plus précisément en utilisant une équation de Gibbs-Thomson généralisée (voir seconde partie).

où $\sigma(\theta)$ est la densité surfacique d'énergie de l'interface Smectique-Isotrope et f_e est la densité d'énergie élastique du smectique. Dans le cas d'un cristal quelconque, σ dépend de deux paramètres décrivant l'orientation relative du cristal par rapport à l'interface. Ici, les couches smectiques étant des fluides bidimensionnels (symétrie uniaxiale), l'énergie interfaciale ne dépend que de l'angle zénithal θ et l'interface est caractérisée par l'angle de contact θ entre la normale des lamelles et celle de l'interface (voir ci-contre).



Le problème général est difficile à résoudre (mentionnons une approche théorique de FOURNIER [38] permettant d'expliquer différentes instabilités dans les SmC [39]). Il se simplifie lorsque certaines approximations sont possibles. La première approximation généralement utilisée consiste à négliger f_d (seule l'énergie de courbure des couches est prise en compte: $f_e \approx f_c$) en utilisant les justifications de la section précédente. Nous reviendrons sur ce point en seconde partie. Les autres approximations varient selon les systèmes et les conditions expérimentales utilisées.

1.3.2 Construction de Wulff

Si les couches smectiques sont orientées dans une direction définie (étude de gouttes 2D dans des échantillons minces entre deux surfaces traitées ou encore champ orientant les couches), le problème se ramène à celui de la forme d'un cristal (f_e est en effet nul). La solution de ce problème est bien connue sous le nom de «construction de WULFF» [40]. En 2D, il s'agit de la solution graphique de l'équation de LAPLACE généralisée (voir par exemple [41, 42]):

$$\frac{\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)}{R} = cste \quad (1.26)$$

où R est le rayon de courbure de l'interface et $\tilde{\sigma}(\theta) = \sigma(\theta) + \sigma''(\theta)$ la raideur de surface. Mentionnons que la *cste* peut être exprimée plus précisément en fonction des variables thermodynamiques dans l'équation de Gibbs-Thomson (cf p. 79) et que cette équation se généralise à 3D. On montre ainsi que la forme d'équilibre du cristal est la podaire¹³ de la représentation polaire $\sigma(\theta)$ (voir FIG. 1.16).

13. *i.e.* l'enveloppe des droites (ou plans en 3D) d'orientation θ dont la distance à l'origine est $\sigma(\theta)$.

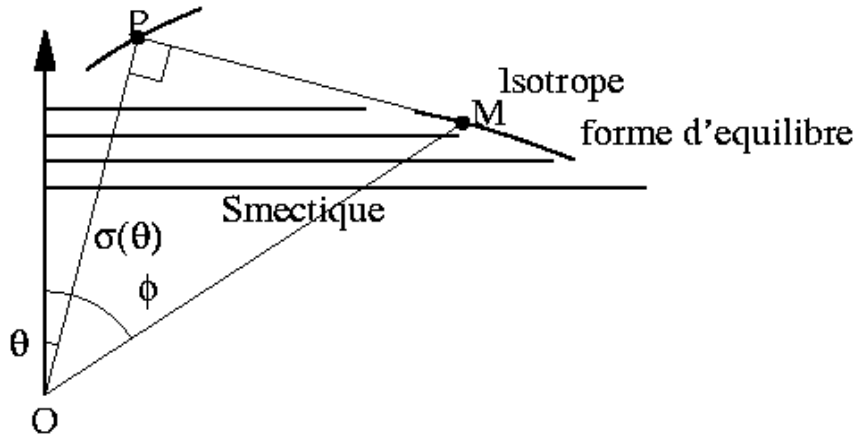


FIG. 1.16 – Construction de Wulff en 2D. Connaissant la représentation polaire $OP = \sigma(\theta)$, la forme d'équilibre est l'enveloppe des perpendiculaires PM .

Lorsque l'orientation imposée des lamelles n'est plus plane mais que l'on peut néanmoins négliger les énergies de courbure des couches, le problème est plus complexe mais peut néanmoins se résoudre dans des cas simples. Ainsi, nous expliciterons la forme des gouttes lorsque les couches smectiques sont disposées selon des cylindres concentriques dans le CHAP. 5.

1.3.3 Ancrage tangentiel.

En-dehors de ces conditions expérimentales particulières, les couches sont courbées et il n'existe pas de méthode générale permettant de déterminer la forme des gouttes. Dans de nombreux systèmes expérimentaux (surtout dans les lyotropes où les couches sont des membranes), l'anisotropie de tension interfaciale est suffisamment importante pour considérer que seule une orientation θ_0 d'énergie minimale est présente. Lorsque cette orientation correspond à $\theta_0 = 0$ (couches parallèles à l'interface), le problème 1.25 peut se résoudre en tenant compte du caractère discret des couches [43]. Dans ce cas très particulier et dans l'approximation géométrique, la forme des germes smectiques est due à la compétition entre les termes de courbures et les termes de surface. Nous renvoyons aux références [43, 33, 44] pour un traitement plus détaillé de cette approche brièvement rappelée ci-dessous.

Soit un noyau smectique en équilibre avec l'isotrope. Supposons qu'une couche d'épaisseur d petite lui soit ajoutée sur sa surface extérieure. En utilisant nos notations¹⁴ et en orientant la surface vers l'extérieur, l'augmentation de l'énergie interfaciale

14. c a été défini ici par $c = c_1 + c_2$ et g par $c_1 c_2$.

est de :

$$\delta F_A = \sigma \delta A = \sigma \oint (-dc + d^2g) dA \quad (1.27)$$

alors que les augmentations respectives de l'énergie libre de volume et de l'énergie de courbure sont:

$$\delta F_V = -g_0 \delta V = -g_0 \oint \left(d - \frac{d^2c}{2} + \frac{d^3g}{3} \right) dA \quad (1.28)$$

$$\delta F_C = d \oint \left(\frac{Kc^2}{2} + \bar{K}g \right) dA \quad (1.29)$$

À l'équilibre, la variation de l'énergie totale doit être nulle en $d = 0$, la condition d'équilibre porte donc sur les courbures de la forme extérieure du germe:

$$\oint \left[\frac{Kc^2}{2} + \bar{K}g - \sigma c - g_0 \right] dA = 0 \quad (1.30)$$

Les surfaces vérifiant:

$$\frac{Kc^2}{2} + \bar{K}g - \sigma c - g_0 = 0 \quad (1.31)$$

qui sont des surfaces de Weingarten¹⁵ satisfont, même localement, la condition d'équilibre. Plusieurs faits expérimentaux ont été expliqués à partir de ce formalisme, incluant la formation de cylindres de smectiques et sphères [37], la nucléation de *DCF*s dans ces systèmes [33] ou encore la déformation de domaines toriques sous champ électrique [46].

1.3.4 Le facettage volumique smectique

Dans tous les autres cas, l'approche est plus difficile. En effet, si l'orientation des lamelles à l'interface n'est plus tangentielle, le caractère discret de l'approche précédente n'est plus applicable et l'approche devient plus qualitative. Ainsi, LAVRENTOVICH [27], puis FOURNIER [36] montrèrent que dans un smectique dont les couches sont préférentiellement orientées perpendiculairement à l'interface Sm-A-Isotrope, des défauts de type coniques focales apparaissent spontanément afin de diminuer *localement* l'énergie interfaciale (voir FIG. 1.17 et FIG. 1.18).

En effet, au-delà d'une taille caractéristique $l_0 = K/\Delta\sigma$, l'énergie d'une conique focale ($\approx Kl_0$) est plus faible que le terme énergétique dû à l'anisotropie ($\approx \Delta\sigma l_0^2$). Cette longueur est microscopique pour les thermotropes ($l_0 \approx 0,1 - 1\mu\text{m}$) et l'approche

15. Il existe une relation entre c et g [45]

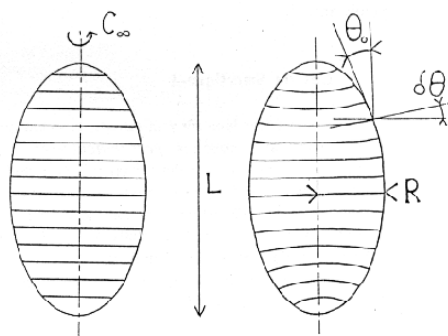


FIG. 1.17 – Construction de WULFF d'un Sm-A, pour lequel l'ancrage perpendiculaire est préféré ($-\Delta\sigma = \sigma_{\perp} - \sigma_{\parallel} < 0$). La dilatation des couches peut toujours être négligée lorsque la taille de la goutte L est macroscopique (d'après FOURNIER[36]).

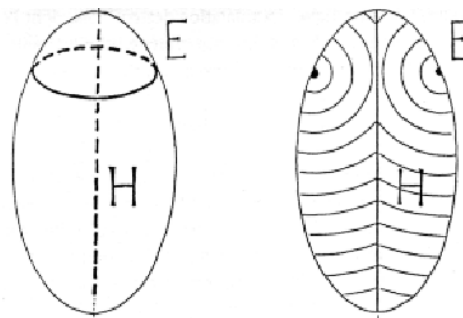


FIG. 1.18 – L'introduction de coniques focales abaisse l'énergie interfaciale de $-\Delta\sigma L^2$ pour un coût énergétique de KL . Les coniques focales apparaissent donc spontanément pour des tailles plus grandes que $l_0 = K/\Delta\sigma$ (d'après FOURNIER[36]).

est restée très qualitative car la faible valeur de l_0 ne permet pas une étude sous microscope optique de la nucléation des coniques focales. Les lamellaires étudiés permettront de compléter cette étude. Ils permettront de plus d'étudier les formes de germes pour lesquels l'orientation préférentielle des couches à l'interface n'est ni tangentielle, ni perpendiculaire, cas de figure jamais observé avant la présente étude.

1.3.5 Aspects dynamiques

Ces différentes approches font l'hypothèse que les gouttes observées sont bien à l'équilibre thermodynamique. Or, comme pour la solidification des solides dans leur liquide, la croissance des cristaux liquides s'accompagne généralement de structures de croissance¹⁶ (instabilités dynamiques, croissance dendritique...). En fait, la mise en équilibre d'un germe de cristal liquide de petite taille caractéristique $\approx 10\mu\text{m}$ prend un temps caractéristique de plusieurs heures (voir par exemple [50]) et les cristaux solides observés sont toujours hors équilibre. Dans le cas général, on doit donc tenir compte des aspects dynamiques dans la formation des germes lamellaires et bien vérifier si les textures étudiées sont transitoires ou non.

Il faut noter ici que si de nombreux travaux expérimentaux précis (groupes de LIBCHABER, OSWALD et BUKA) ont trait aux structures de croissance dans les cristaux liquides, ces expériences quantitatives sont généralement destinées à vérifier les prédictions théoriques de la croissance des solides « loin de l'équilibre » et évitent la

16. Voir les revues [47, 48, 49]

déformation des matériaux étudiés. Ainsi il n'existe pas d'étude systématique de la formation des bâtonnets smectiques. Seuls les filaments cylindriques précédemment décrits (filaments thermotropes et forme myélines lyotropes) ont fait l'objet d'études dynamiques un peu poussées. Nous verrons CHAP. 8 que la forme des bâtonnets qui seront étudiés ne peut pas être considérée comme étant à l'équilibre, mais qu'elle conserve partiellement «la trace» des instabilités de leur croissance.

Sous le thème «études de formes dans les lyotropes», ce chapitre nous a permis d'introduire les principales notions qui nous seront utiles dans l'étude du domaine de coexistence lamellaire-éponge. Avant d'étudier expérimentalement les textures et formes observées dans la deuxième partie, les chapitres suivants vont permettre de présenter les aspects expérimentaux de l'étude.

Chapitre 2

Aspects expérimentaux de l'étude

LE SYSTÈME EXPÉRIMENTAL principal CPCI/hexanol/eau salée et sa transition lamellaire-éponge sont présentés dans ce chapitre. Nous décrirons également les méthodes et outils expérimentaux qui seront utilisés.

2.1 Le quasi-ternaire CPCI/hexanol/saumure

Ce système a été préféré en raison des nombreuses études expérimentales de la phase éponge et de la phase lamellaire (groupes de PORTE et KLÉMAN). D'autre part, il est caractéristique des systèmes lyotropes de type solvant/surfactant/cosurfactant dans lequel les lois d'échelles sont bien respectées.

2.1.1 Composants et notations

La molécule tensio-active est le chlorure de cétypyridinium (abrégé en CPCI) constitué d'une chaîne alkyle de 16 carbones terminée par un groupement chlorure de pyridinium (FIG. 2.1). Placée dans un solvant polaire tel que l'eau, elle s'ionise en perdant l'ion Cl^- . Le cosurfactant à courte chaîne (hexanol) a également un comportement amphiphile. Les géométries des deux molécules différant notablement, les variations des concentrations relatives de CPCI et d'hexanol permettent de modifier la géométrie des agrégats et donc de changer de phase. Nous noterons h/c le rapport des fractions massiques de l'hexanol et du CPCI.

Le solvant est de l'eau salée (1% en masse de NaCl) et sera traité comme un composant unique. Le sel permet d'écranter les interactions électrostatiques en solution et privilégie les interactions stériques. Nous noterons ϕ_m et ϕ les fractions massique et

volumique de molécules amphiphiles (respectivement $\phi_{w,m}$ et ϕ_w pour le solvant). Les composants chimiques proviennent de la firme Sigma et sont utilisés tels quel.

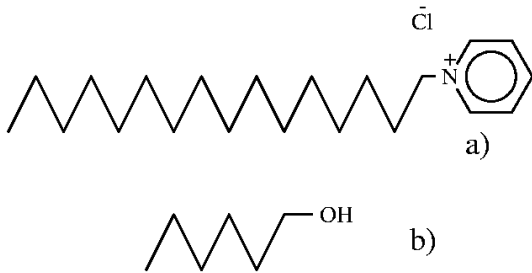


FIG. 2.1 – a) Molécule de Chlorure de Cétypyridinium – b) molécule d'hexanol

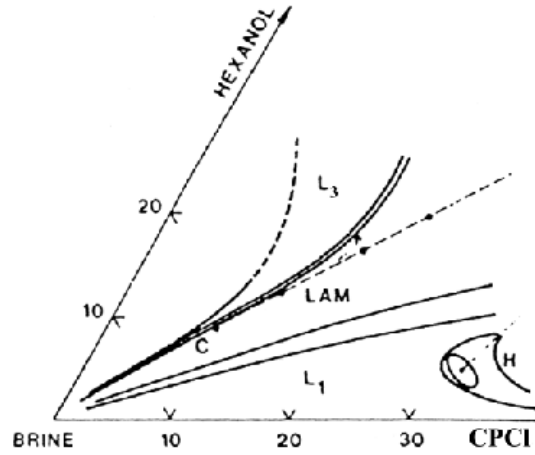


FIG. 2.2 – Diagramme de phase (d'après [51]) du système quasi-ternaire CPCI/hexanol/saumure (NaCl 0,2M).

2.1.2 Diagramme des phases et transition L_{α} - L_3

Le diagramme de phase général de ce système est présenté FIG. 2.2. Dans la région de grande dilution (ϕ petit), l'augmentation du rapport h/c conduit aux transitions successives $L_1 \rightarrow L_{\alpha} \rightarrow L_3$. On doit noter que les phases sont limitées par des frontières proches de droite de dilution. À partir de ce constat et de la variation de la courbure gaussienne dans ces trois agrégats (de positive pour les micelles à négative pour la phase éponge), PORTE [52] a fait l'hypothèse de transitions provoquées principalement par les modifications de la constante de courbure gaussienne $\bar{\kappa}$. Une augmentation de h/c favorise ainsi une augmentation de cette constante et la transition $L_{\alpha} - L_3$ serait donc située au voisinage de $\bar{\kappa} = 0$. Plus précisément, la zone de stabilité de la phase lamellaire impose des conditions sur les modules de courbure κ et $\bar{\kappa}$. L'Hamiltonien de courbure de la membrane par unité de surface $H = \kappa c^2/2 + \bar{\kappa}g$ favorise en effet d'autres phases lorsque les modules de courbures κ et $\bar{\kappa}$ varient comme le montre la table 2.1.

Notons que cette description «élastique» ne rend pas compte de la formation de la phase éponge obtenue par gonflement important de la phase lamellaire dans d'autres systèmes. Dans ces situations expérimentales, CATES *et al.* [23] ont évoqué une perte de l'ordre lamellaire de nature entropique lorsque les distances interlamellaires dépassent la longueur de persistance ξ_K . Plus récemment, d'autres auteurs ont proposé de concilier

| Phase | Vésicules, micelles | Lamellaire | Éponge |
|-----------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| Courbures | $c = 2r^{-1} > 0^a; g = r^{-2} > 0$ | $c^2 = g = 0$ | $c \approx 0; g < 0$ |
| Stabilité | $2\kappa + \bar{\kappa} < 0$ | $-2\kappa < \bar{\kappa} < 0$ | $\bar{\kappa} > 0$ |

TABLE 2.1 – Estimation de la stabilité des phases de membrane en fonction de la valeur des modules de courbure κ et $\bar{\kappa}$.

^a r est le rayon des vésicules.

les deux approches en établissant des diagrammes de phases dans lesquels $\bar{\kappa}$ et ϕ varient simultanément [53, 54, 55].

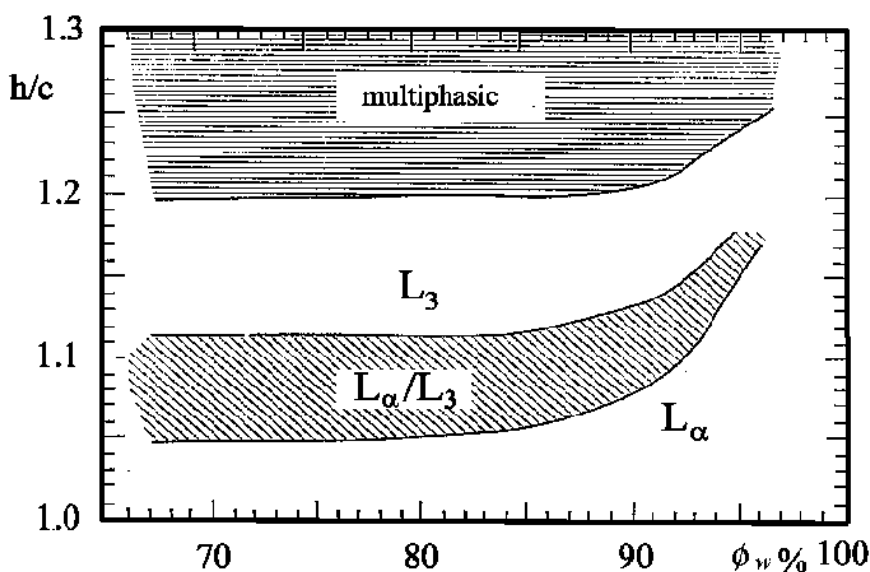


FIG. 2.3 – Diagramme des phases détaillé au voisinage du domaine de coexistence $L_\alpha - L_3$.

2.1.3 Domaine de coexistence $L_3 - L_\alpha$

La région qui nous intéressera plus particulièrement est le domaine de coexistence des deux phases de membrane dans la région gonflée ($\phi < 0,3$). Il faut noter qu'une observation détaillée de cette région (FIG. 2.3) montre que les frontières ne sont pas tout à fait des droites de dilutions. NASTISCHIN [56] a néanmoins montré qu'on pouvait supposer que la transition se faisait à composition chimique de la membrane constante. En effet la faible solubilité de l'hexanol (0,59g pour 100ml d'eau) suffit à expliquer l'écart observé¹. Dans le cadre de notre étude, dans les régions pas trop gonflées, le

1. Remarquons de plus que la déviation des frontières par rapport aux droites de dilution est opposée à celle qui résulterait d'une déstabilisation de la phase lamellaire due à un gonflement important.

paramètre d'ordre de la transition L_α - L_3 est donc h/c et la dilution a peu d'influence sur la transition.

Dans la zone de coexistence, il y a séparation spontanée de la préparation en deux phases. Nous verrons² que la séparation des phases se fait à gonflement quasi constant. Néanmoins le faible écart de gonflement ($\Delta\phi < 0,01$ pour $\phi \approx 0,3$)² facilitera grandement notre étude. En effet la phase L_3 est plus riche en solvant (composant le plus dense), ce qui compense la plus grande concentration d'alcool dans la membrane (composant le moins dense). Les densités des deux phases en présence sont ainsi très voisines (expérimentalement l'égalité est obtenue au voisinage de $\phi = 0,41$). Cette propriété fortuite nous permettra d'observer des germes 3D d'une phase flottant dans l'autre phase sur des temps longs.

2.1.4 Effets de la température

Bien que les transitions de phases des lyotropes s'obtiennent généralement en modifiant la composition du système, les effets thermiques au voisinage des frontières ne sont pas négligeables et celles-ci se déplacent continûment avec la température (voir par exemple FIG. 2.4). Il est donc possible d'observer la transition L_α - L_3 en modifiant la température du mélange. Ce phénomène nous sera très utile car la modification des concentrations (par exemple en expériences de contact) est beaucoup plus malaisée sous microscope et est irréversible, au contraire du chauffage de l'échantillon.

En dehors de la région très diluée présentée FIG. 2.4, plus confuse, la transition par chauffage se fait de la phase éponge vers la phase lamellaire (FIG. 2.5). Elle n'est possible, dans ce système, qu'au voisinage immédiat du domaine de coexistence à température ambiante. Remarquons que le domaine de coexistence, dont les bornes du domaine évoluent rapidement avec h/c en température, est large de quelques dizaines de degrés. Ceci permettra une bonne stabilisation des germes lamellaire ou éponge. Notons enfin, qu'il n'existe pas, pour ce système³, de point de type azéotrope qui permettrait une étude extrêmement précise des phénomènes de croissance (comme cela a été le cas pour la transition hexagonale-micellaire du système $C_{12}EO_6$ -eau [58]). Nous reviendrons sur ce point CHAP. 8 dans lequel un diagramme des phases en température plus précis est établi p. 145.

2. *via* des expériences de diffraction X aux petits angles cf. détails en 3^e partie.

3. comme dans tout autre comportant une transition L_α - L_3 , à notre connaissance.

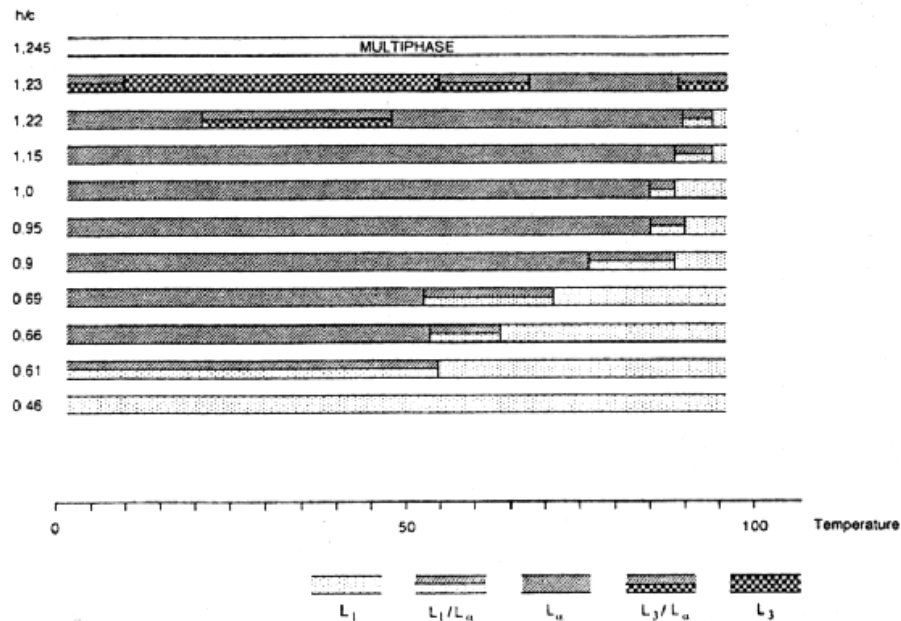


FIG. 2.4 – Diagramme de phase du système CPCI/hexanol/saumure à concentration en saumure de 95% (d'après [57]).

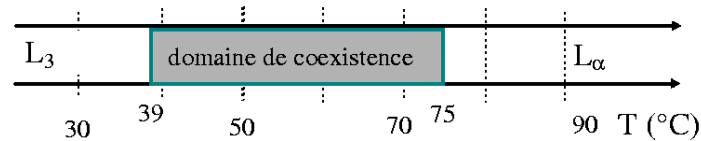


FIG. 2.5 – Au voisinage du domaine de coexistence, la phase éponge transite vers la phase lamellaire lorsque la température augmente. $h/c \approx 1,12$ et $\phi_{w,m} = 0,65$.

2.2 Étude expérimentale de la transition

2.2.1 Préparation des échantillons

Les composants sont pesés puis mélangés et centrifugés à 3000tr.min^{-1} afin de séparer les phases éventuellement présentes. Avant toute utilisation, les échantillons reposent au moins une journée. La correspondance entre les fractions massiques et volumiques est faite en utilisant les densités en solution de la table 2.2 (source [59]), ce qui assure une excellente précision (à 0,1mg près) même pour des échantillons de quelques grammes.

| Produits | Hexanol | CPCI | Eau salée |
|----------|---------|-------|-----------|
| Densité | 0,818 | 0,982 | 1,007 |

TAB. 2.2 – Densité en solution des composants.

Selon la nature des expériences, les échantillons seront étudiés dans des tubes à essai, des capillaires ou cellules diverses. Dans tous les cas, l'évaporation du solvant doit être évitée. Les tubes à essai soigneusement fermés peuvent contenir un échantillon sur plusieurs années. Lorsque cela est possible, les capillaires (Vitrodynamics pour l'observation et Glas pour les expériences de diffusions des rayons X) sont scellés par la flamme après avoir été remplis par capillarité. Ces capillaires peuvent être conservés plusieurs années. Enfin, certaines expériences ont nécessité l'utilisation de cellules, fabriquées à partir de deux éléments transparents (par exemple 2 lames de verres) séparées par un espaceur (mylar généralement). Dans ce cas, les éléments sont collés en laissant deux ouvertures permettant l'introduction de l'échantillon par capillarité après séchage. Après obturation à la colle de ces ouvertures, l'échantillon peut être conservé de plusieurs jours à une semaine sans évolution notable.

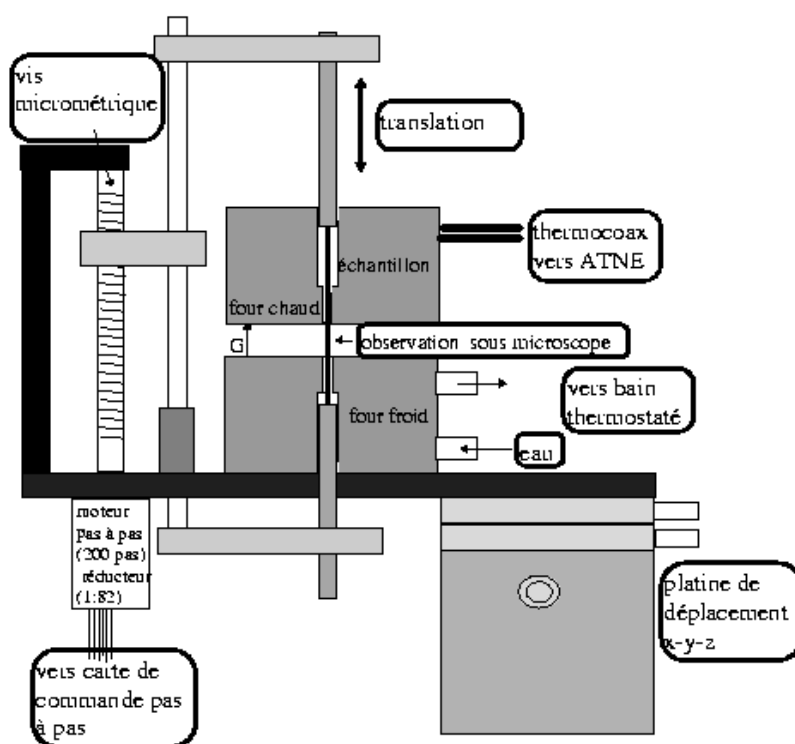


FIG. 2.6 – Four de croissance directionnelle.

2.2.2 Étude en microscopie optique

Les observations optiques ont été faites sous microscope optique (Leitz DM XRP) entre polariseur et analyseur. La biréfringence des phases lamellaires gonflées étant faible, une chaîne d'acquisition numérique sur PC complète l'acquisition vidéo (dont

l'intégration maximale est de 4s). L'enregistrement des observations se fait à l'aide d'un appareil photo, d'une imprimante vidéo, d'un magnétoscope ou sur fichiers de type images.

Deux fours permettent de suivre la transition $L_3 - L_\alpha$ sous microscope :

- une platine chauffante FP82HT contrôlée par son module FP90 (Mettler), réglée à $0,1^\circ\text{C}$. La transition se produisant sur une vingtaine de degrés, cette régulation grossière est suffisante pour stabiliser les gouttes.
- un four à croissance directionnelle (FIG. 2.6) composé de deux blocs de cuivre et d'un système de déplacement à vitesse variable. La température du four chaud T_c est réglée à $0,1^\circ\text{C}$ près par une boucle composée d'une résistance chauffante, un système de rétroaction ATNE et un capteur (résistance Pt). Le four froid est contrôlé de l'extérieur, par un bain thermostaté⁴ circulant dans le four. La température d'un échantillon (capillaire cylindrique ou rectangulaire) dont les extrémités sont en contact avec les deux fours varie linéairement avec la position (FIG. 2.7). Le four est complété par un système de déplacement rigide le long d'une vis micrométrique dont la rotation est assurée par un moteur pas à pas 200 pas surmonté d'un réducteur 82:1 et commandé par une carte extérieure.

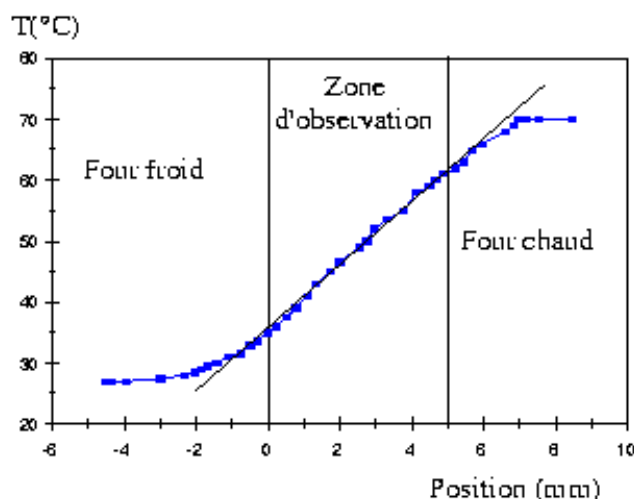


FIG. 2.7 – Variation spatiale de la température dans le four. La mesure est réalisée en déplaçant un échantillon de solvant dans lequel un thermocouple a été introduit. La variation est linéaire dans la zone d'observation.

4. Une seconde résistance de Pt mesure la température T_f du four froid qui diffère légèrement de celle du bain.

2.2.3 Diffusion X aux petits angles

Dans certaines expériences, il sera nécessaire de mesurer les caractéristiques microscopiques des différentes phases. Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles, que nous abrègerons en DXPA, ont été réalisées au laboratoire de matière condensée du Collège de France avec le dispositif de DXPA de Raymond Ober (voir FIG. 2.8).

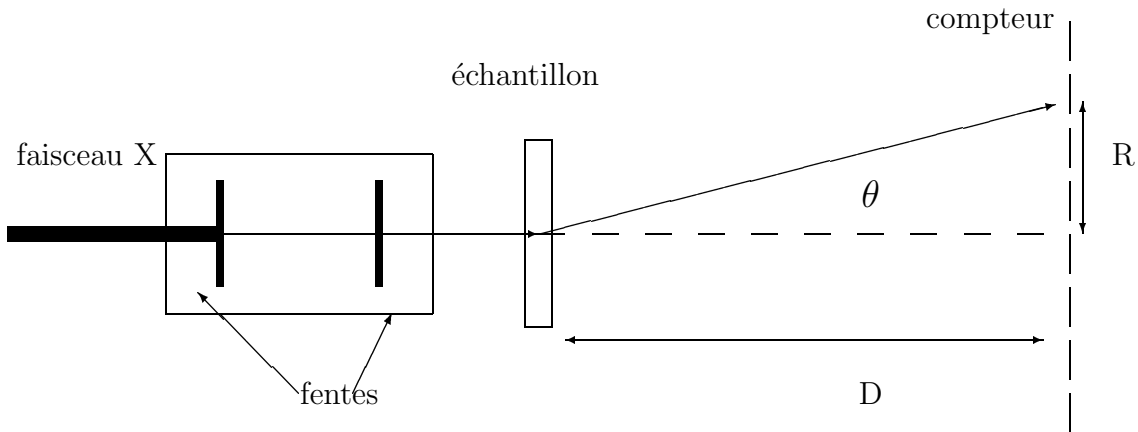


FIG. 2.8 – Dispositif de DXPA

Le faisceau incident (raie K_α du cuivre: $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) est obtenu à partir d'une anode tournante de cuivre. Après réflexion sur un miroir Au et atténuation de la raie K_β à l'aide d'un filtre Ni, le faisceau est collimaté par des fentes. Le faisceau diffuse alors sur l'échantillon placé sur son trajet et est recueilli par un compteur linéaire de 512 canaux placé à la distance D de l'échantillon. Le module du vecteur de diffusion est donné par:

$$\|\vec{q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \approx \frac{2\pi R}{\lambda D} \quad (2.1)$$

Avec des valeurs caractéristique de $D = 80\text{cm}$, la gamme accessible de vecteurs d'onde est comprise entre 10^{-2}\AA^{-1} et $0,15\text{\AA}^{-1}$ avec une résolution de l'ordre de 2.10^{-3}\AA^{-1} . Notons enfin que le porte-échantillon peut être chauffé à l'aide d'un bain thermostaté externe, ce qui permettra de se placer dans des conditions comparables aux observations en microscopie optique.

En plus de ces principaux outils expérimentaux, des expériences ponctuelles seront décrites tout au long du texte.

Chapitre 3

Métastabilité des textures dans les phases de membranes

LES DIAGRAMMES DE PHASE du chapitre précédent suffiront, pour l'instant, à la poursuite de notre exposé. Néanmoins, il est nécessaire de mentionner que des diagrammes de phase plus détaillés ont été proposés [60, 61, 62], parfois contradictoires entre eux. Les auteurs proposent une description plus fine et des phases supplémentaires à l'intérieur des domaines lamellaire et éponge. Ainsi l'observation des textures de la phase lamellaire a conduit certains auteurs [60] à proposer des transitions entre phases lamellaires distinctes en évoquant l'observation de textures différentes lorsque l'on se déplace dans le diagramme des phases. Toutefois, on sait que l'un des sujets de recherche les plus actifs sur les phases lamellaires concernent la formation de textures *métastables* sous cisaillement: les sphérolites ou «oignons». Il convient donc de séparer les comportements thermodynamiques des effets dynamiques dans ces phases (inévitables lors de la préparation des échantillons) et de s'assurer de l'origine des textures observées.

La seconde partie de ce mémoire reposant sur l'hypothèse de l'existence de textures à l'équilibre, ce chapitre est destiné à apporter quelque éclairage sur ces différents problèmes et à délimiter les zones d'étude des textures.

3.1 La phase éponge: un simple liquide isotrope?

Avant d'aborder le problème des textures lamellaires, signalons que dans le système étudié, sous cisaillement, la phase L_3 transite¹ vers la phase L_α [64]. Cette transition

1. Cette transition doit être distinguée du phénomène bien connue de biréfringence sous écoulement car une véritable séparation de phase subsistant après le cisaillement est observée. Elle a été observée dans d'autres systèmes (voir par ex. [63]).

a été caractérisée par des études de rhéo-optique [65], de DXPA et des observations directes sous microscope [66, 67]. Elle se produit au-delà d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_a$ qui dépend de la géométrie de la cellule du rhéomètre utilisée et du gonflement. Ce taux de cisaillement est généralement peu élevé, de l'ordre de quelques dizaines de s^{-1} pour des temps de cisaillement de l'ordre de quelques minutes. Tant que la totalité de la phase éponge n'a pas transité complètement, la phase lamellaire disparaît lentement à l'arrêt du cisaillement. Si les taux de cisaillements sont de valeur et de durée importantes, la phase éponge disparaît complètement et la phase lamellaire ainsi créée subsiste plusieurs jours (voir l'étude complète et les détails expérimentaux dans [64]).

D'un point de vue expérimental, cette transition ne sera guère gênante pour notre étude; le temps d'attente de quelques jours après la préparation des échantillons suffit en effet pour s'affranchir de cet éventuel problème.

En ce qui concerne le diagramme des phases, l'étude de H.F.MAHJOUR [64] montre que la phase éponge possède des comportements différents selon la dilution. Ainsi, il est reporté dans [65] que la transition n'est pas observée dans les régions concentrées (pour des valeurs de $\phi > 15\%$). De même, divers propriétés rhéo-optiques de la phase éponge évoluent différemment dans les régions diluées et concentrées (coefficient d'écoulement ou divers temps de relaxation...). Il est difficile néanmoins de traduire ces phénomènes par l'existence d'une transition de phase de 1^{er} ordre entre deux phases éponge. En effet, aucun paramètre décrivant la structure de la phase éponge au repos ne possède de propriétés remarquables au voisinage de $\phi \approx 0,15$ (voir l'étude de DXPA en partie III) et aucun domaine de coexistence $L_{3,1} - L_{3,2}$ n'a été mis en évidence. De plus, il a été montré récemment que la transition pouvait être obtenue dans les régions concentrées pour des taux de cisaillement importants et des échantillons L_3 proches du domaine de coexistence [68]. Toutes les différences de comportement apparaissant lors d'expériences hors équilibre, il se pourrait que ce soit un autre exemple de bifurcation d'une transition dynamique (sous cisaillement), similaire à celles des lamellaires, décrites plus en détail ci-dessous. À ce jour, de nombreuses questions restent ouvertes sur la rhéologie des phases L_3 et je n'aborderai pas plus précisément ce problème.

Nous considérerons donc, par la suite, qu'au repos, la phase éponge est bien isotrope à grande échelle et que sa structure évolue continûment avec le gonflement². D'autre part, la transition éponge-lamellaire sous cisaillement pourra être ignorée.

2. Aucune transition symétrique-asymétrique n'a été observée dans ce système, dans lequel nous n'étudierons pas les zones ultra-diluées $\phi < 1\%$ dans lesquelles ces transitions (ou d'autres comme un déchirement des membranes proposé dans [69]) sont observées.

3.2 Textures métastables des lamellaires

Le cas de la phase lamellaire est plus intéressant car plus complexe. Il est bien connu [70, 71] que les phases lamellaires soumises à cisaillement peuvent donner naissance à des objets de type «oignons»³ de taille généralement proche du micron. Les «oignons» ne sont pas créés pour tous taux de cisaillement et dilutions mais on peut représenter les arrangements lamellaires obtenus en régime stationnaire, en fonction des paramètres rhéologiques (par exemple les taux de cisaillements $\dot{\gamma}$). Les diagrammes dynamiques ainsi construits sont souvent complexes (FIG. 3.1) et présentent des points de bifurcation autour desquels aucun régime stationnaire ne peut être obtenu en raison d'oscillations, voire même de comportements chaotiques des mesures rhéologiques [70].

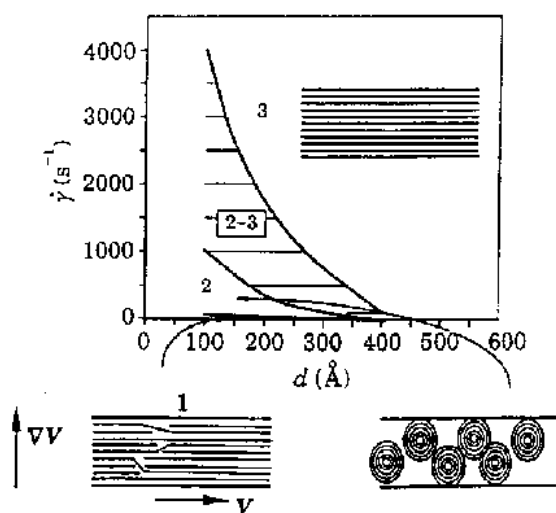


FIG. 3.1 – Exemple de diagramme d'orientation des lamellaires dans le quaternaire dodecyl sulfate de sodium (SDS), pentanol, eau et dodecane (d'après ROUX [70]).

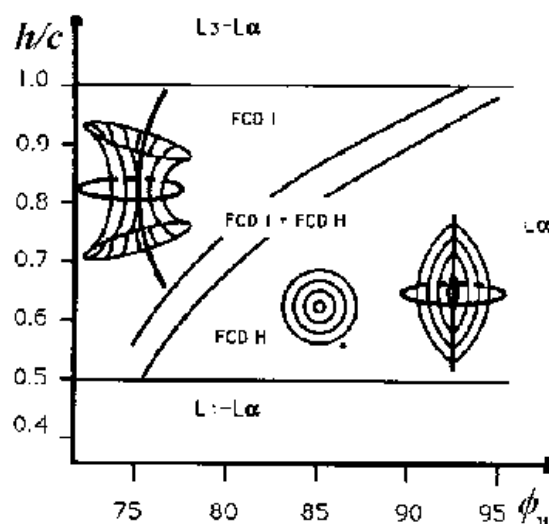


FIG. 3.2 – Domaines d'existence des deux textures rencontrées dans le système CPCL hexanol saumure (d'après [72]).

Il ne sera pas discuté ici de la formation de telles structures (dont le mécanisme de formation est encore inconnu). Néanmoins, ce processus doit être pris en compte lors de l'étude des textures. En effet, il a été montré [71, 73] qu'un arrêt brutal du cisaillement après avoir atteint le régime stationnaire pouvait «geler» les sphérolites qui n'évoluaient plus ensuite sur des temps très longs. Il est donc légitime de se poser la question suivante : lors de l'étude des textures, doit-on tenir compte de ce mécanisme si les conditions de préparation, où un cisaillement est toujours présent, sont à l'origine des textures ? Cette question est d'autant plus importante que les textures observées

3. Empilement concentriques de couches sphériques encore appelés sphérolites.

dans le système principal CPCL/hexanol/saumure évoluent à travers le diagramme des phases.

3.2.1 Défauts de courbure gaussienne positive

L'observation d'échantillons de CPCL/hexanol/saumure par BOLTENHAGEN [74] a montré que la texture changeait selon la position occupée dans le diagramme de phase. BOLTENHAGEN a observé que des échantillons dilués, ou à faible h/c présentaient des défauts caractéristiques dont la courbure gaussienne était positive [72, 62] alors que le haut de la phase lamellaire (h/c proche de 1) était semblable aux Sm-*A* thermotropes et présentait les textures habituelles que sont les coniques focales de 1^{re} espèce et les stries huileuses [75] (voir FIG. 3.3). Ces arrangements lamellaires de courbure gaussienne positive ont été modélisés, de manière générale, par des coniques focales de 2^e espèce (FIG. 3.4) correspondant aux régions des cyclides de Dupin manquantes des coniques focales de 1^{re} espèce (voir FIG. 1.9).

Pour clore la présentation expérimentale de ces travaux, je ferai deux remarques. Tout d'abord, l'observation des défauts sous microscope montre l'existence de striations (voir l'image fortement grossie dans le coin supérieur droit de la FIG. 3.3): les couches des défauts observables sous microscope ne sont donc pas exactement sphériques ou toriques. L'autre point, théorique, consiste à remarquer qu'il n'y a pas de justification évidente pour décrire exactement ces défauts par des coniques focales de 2^e espèce, même dans l'approximation géométrique et même si l'on ne tient pas compte des striations. En effet, en dehors du cas de l'empilement de couches sphériques, l'ellipse est virtuelle. L'argument usuel de dégénérescence des surfaces focales en courbes n'est donc plus déterminant et il me semble nécessaire de considérer l'ensemble des empilements voisins possédant une surface focale virtuelle (FIG. 3.5) pour modéliser ces défauts à courbure gaussienne positive.

En ce qui concerne l'interprétation théorique de ces observations, l'évolution des textures a été attribuée à la variation du module de courbure $\bar{\kappa}$ en adaptant l'idée, déjà évoquée, de PORTE (la succession des phases $L_1-L_\alpha-L_3$ s'explique par une augmentation de $\bar{\kappa}$ qui se traduit par des agrégats présentant des courbures gaussiennes décroissantes: voir chapitre précédent). L'évolution des textures ne serait donc qu'une traduction macroscopique des variations de \bar{K} .

Si cette idée est séduisante, il n'en reste pas moins que l'aspect rhéologique des phases lamellaires étudiées n'avait pas été pris en compte à cette époque. Or les travaux de DIAT, concomitants à ceux de BOLTENHAGEN, montrent que les cisaillements ont

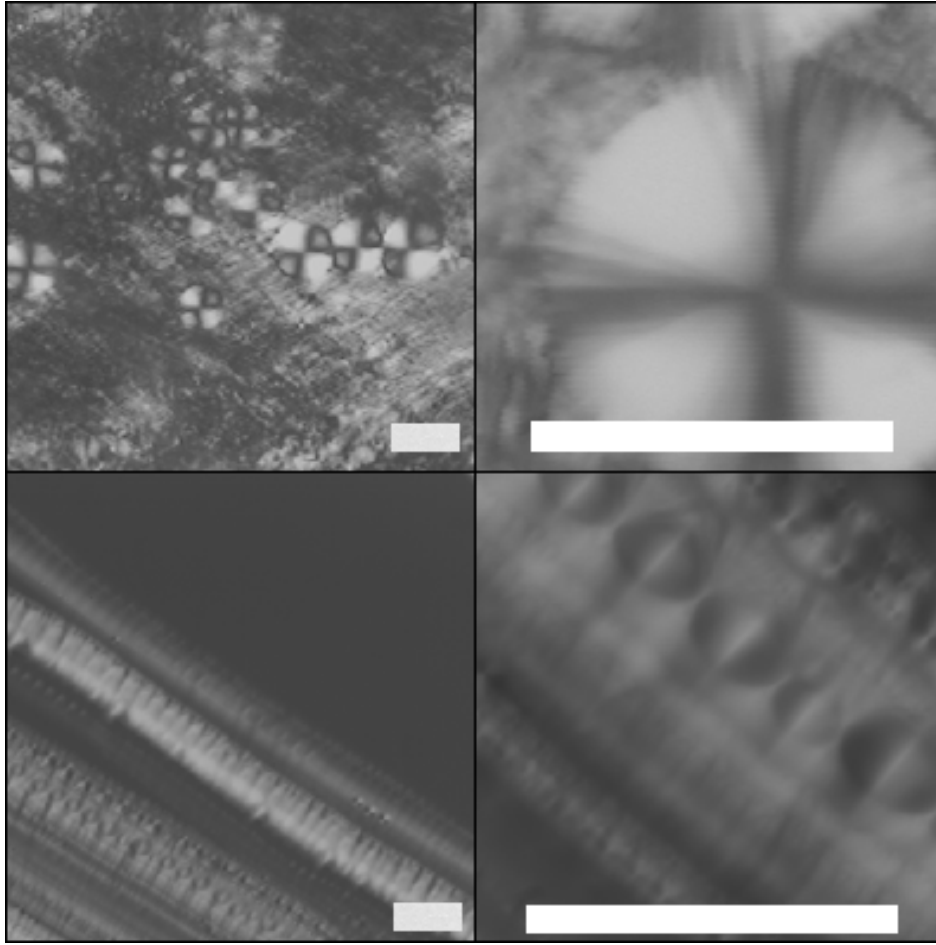


FIG. 3.3 – Les différents textures observées dans la phase L_α . En haut : défauts de courbure gaussienne positive ($\phi = 0,2$ et $h/c \approx 0,6$), le fond grisâtre est vraisemblablement composé d’«oignons» de taille proche du micron. En bas : défauts de courbure gaussienne négatives ($\phi = 0,25$ et $h/c = 1,01$), stries huileuses composées de coniques focales (agrandissement de droite). Barre $100\mu m$.

une influence déterminante sur les textures observées des phases lamellaires. Une étude rhéologique, en cours, de la phase L_α du système CPCl permettra sans doute d’apporter des éléments de réponse à ces questions. Néanmoins certaines observations déjà acquises laissent penser que les cisaillements jouent également un rôle important dans la texture de la phase lamellaire.

3.2.2 Rhéologie de la phase L_α du système étudié.

Le long d’une droite de dilution traversant les deux domaines ($h/c \approx 1$), il a été montré [76] que les mesures rhéologiques (faites en cellule Couette équipant un rhéomètre DSR500 de Rhéométrics) de la phase L_α variaient selon la dilution. Ainsi,

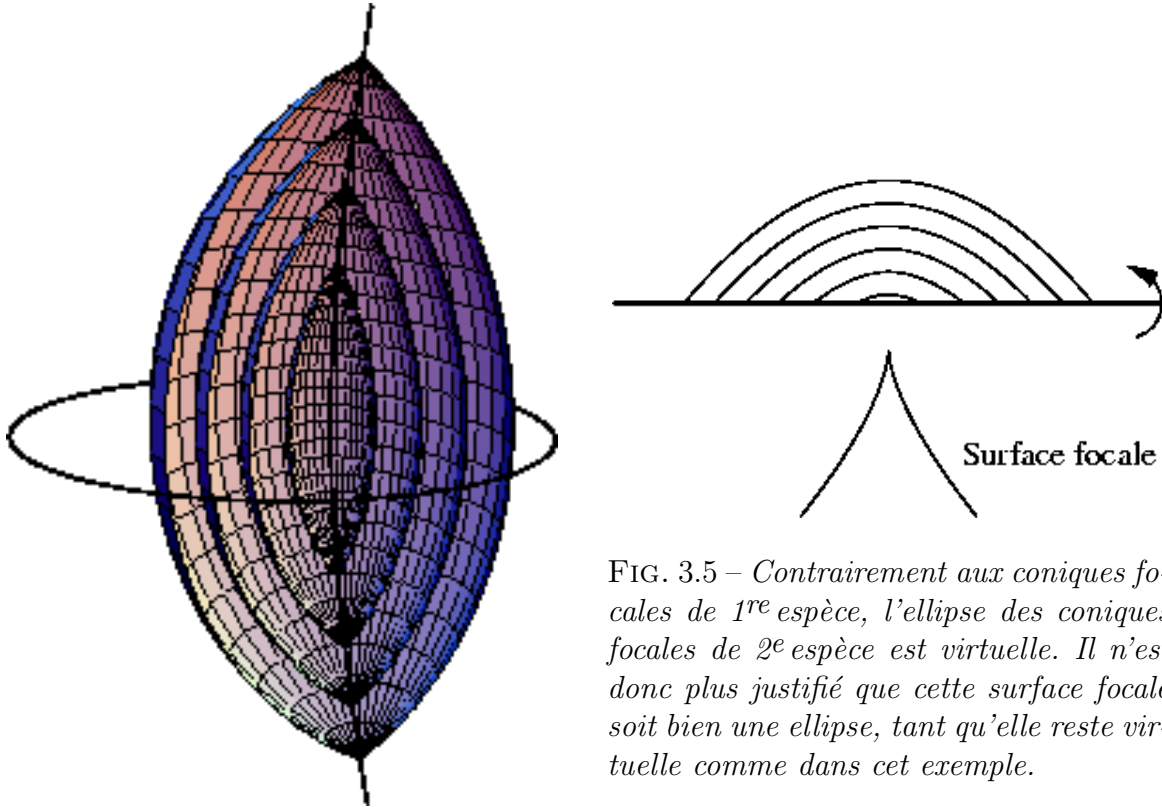


FIG. 3.4 – Modélisation des défauts de courbure gaussienne positive par des coniques focales de 2^e espèce, selon [62, 72].

FIG. 3.5 – Contrairement aux coniques focales de 1^{re} espèce, l'ellipse des coniques focales de 2^e espèce est virtuelle. Il n'est donc plus justifié que cette surface focale soit bien une ellipse, tant qu'elle reste virtuelle comme dans cet exemple.

dans les régions les plus diluées ($\phi_w > 0,78$), la viscosité en régime stationnaire η vérifie $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,4}$ en dessous d'un taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_0$ et $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,8}$ au-dessus de $\dot{\gamma}_0$, un saut de viscosité séparant ces deux régimes. Par contre, dans la région plus concentrée ($\phi_w < 0,77$) un seul régime $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,45}$ est observé. D'autre part, des observations optiques menées en parallèle montrent que le régime $\eta \sim \dot{\gamma}^{-0,8}$ est caractérisé par la formation de sphérolites alors que des coniques focales et stries huileuses sont observées dans les régions concentrées.

Il est donc établi que, dans ce système également, les textures peuvent être modifiées par un cisaillement. D'autre part, les deux remarques expérimentales suivantes montrent que les défauts de courbure gaussienne positive ne sont pas toujours présents dans la phase lamellaire de bas h/c , et que les textures observées sous microscope sont très sensibles aux méthodes de préparation.

3.2.3 Textures et méthodes de préparation

La préparation des échantillons décrite dans le chapitre précédent comporte certaines étapes dans lesquelles le cisaillement que subit l'échantillon est important (mélanges, remplissage des capillaires...). Pour savoir si les défauts de courbure gaussienne positive apparaissent spontanément, il faut supprimer ces cisaillements parasites. Je propose ici deux approches permettent d'obtenir des échantillons lamellaires non cisailés.

Utilisation de la transition de phase $L_\alpha-L_1$

La phase lamellaire proche de la phase micellaire L_1 ($h/c \approx 0,48$) transite vers cette phase lorsque la température s'élève[57]. Il est donc possible en chauffant l'échantillon de transiter vers la phase micellaire puis de revenir vers la phase lamellaire en abaissant la température. En croissance directionnelle (vitesse de tirage $0,1\mu.m.s^{-1}$), la phase lamellaire ainsi créée est orientée homéotropiquement et les défauts caractéristiques qui la traversent sont des stries huileuses et des domaines focaux de 1^{re} espèce ! Par contre si l'échantillon est ramené brutalement à température ambiante, la nucléation de phase lamellaire dans l'isotrope se traduit par la formation de sphérolites monodisperses. Ces deux types de textures sont stables, peuvent coexister dans un même échantillon, et n'évoluent pas sur plusieurs mois (voir FIG. 3.6).

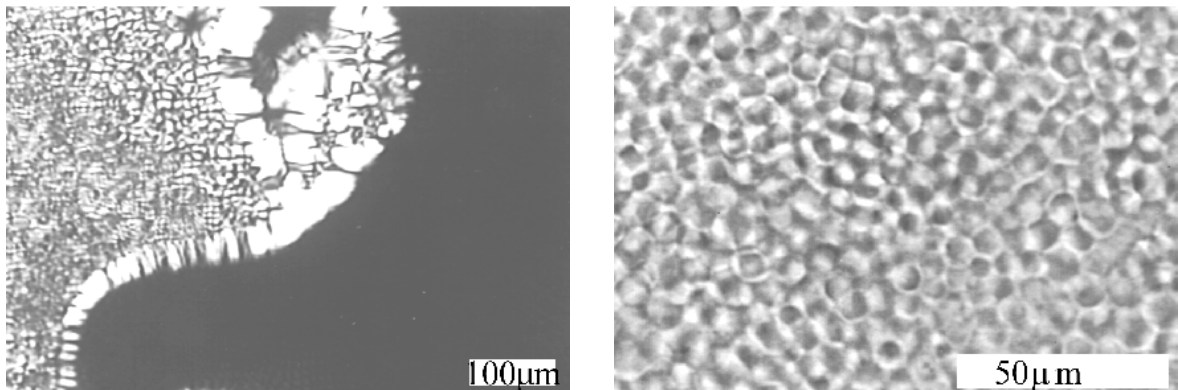


FIG. 3.6 – À gauche : l'obtention de la phase lamellaire par refroidissement de la phase micellaire en croissance directionnelle lente ($0,1\mu.m.s^{-1}$) donne une phase homéotrope (fond noire) présentant des stries huileuses, alors que le reste de l'échantillon qui a subi une trempe est constitué d'objets de taille homogène (vraisemblablement des sphérolites : voir agrandissement à droite). Les textures sont stables et conservent leur apparence au cours du temps. $\phi = 0.25$, $h/c = 0.49$, épaisseur $50\mu.m$.

Expériences de contact

Il est également possible de créer une phase lamellaire de composition quelconque en mettant en contact les phases L_3 et L_1 . Par simple diffusion du surfactant et du cosurfactant, une phase lamellaire est créée entre ces deux phases. La composition de l'échantillon final varie selon les quantités respectives de chacune des phases.

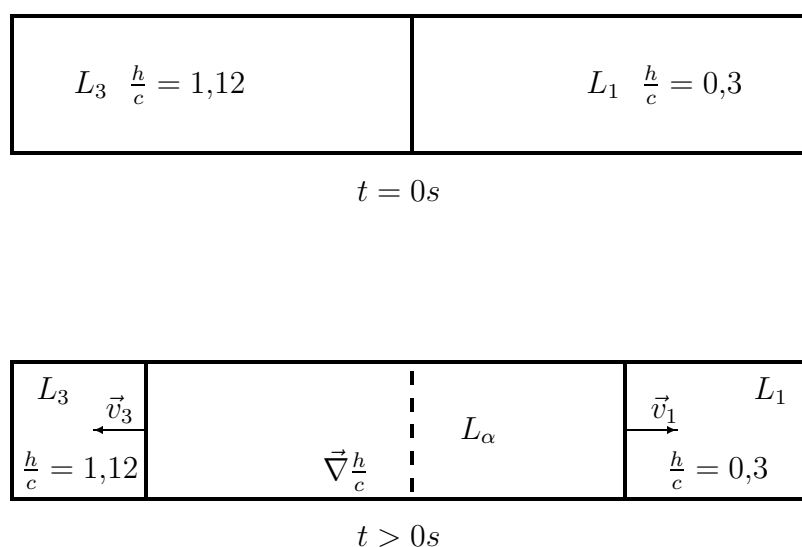


FIG. 3.7 – Formation de phase L_α entre une phase L_3 et une phase L_1 .

À l'interface L_α - L_3 , la phase lamellaire qui apparaît ($h/c \approx 1,05$) est homéotrope et s'oriente spontanément parallèlement aux parois du capillaire. Par contre, à l'interface L_1 - L_α , la texture lamellaire ($h/c \approx 0,5$) est moins bien orientée et les défauts visibles sont également des stries huileuses et des coniques focales (FIG. 3.8). La texture de la phase lamellaire n'évolue guère ensuite.

Ces simples remarques doivent être interprétées avec précaution. Faites ponctuellement au cours de ma thèse, elles n'ont pas donné lieu à des expériences systématiques dans tout le diagramme de phase. En particulier, il faut bien comprendre qu'on ne peut pas conclure, pour les échantillons étudiés, que les arrangements à courbure gaussienne positive sont ou ne sont pas des textures plus basse en énergie élastique. Par contre, elles montrent que dans ces systèmes, les textures évoluent très lentement et varient fortement selon le mode de préparation de la phase lamellaire. Comme on sait maintenant

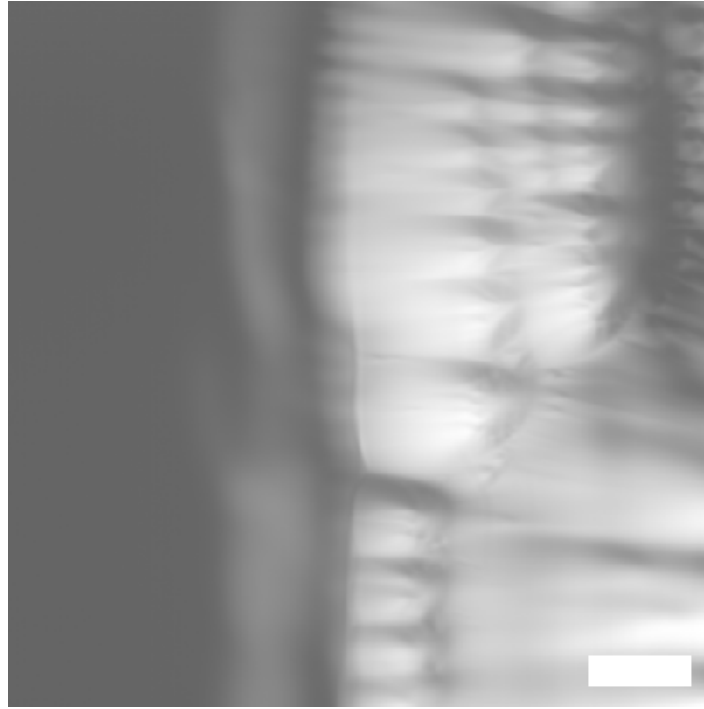


FIG. 3.8 – *La phase lamellaire provenant de la phase L_1 par croissance lente (en température ou en concentration) ne présente pas de défauts de courbure gaussienne positive. Barre $100\mu\text{m}$, $\phi \approx 0,2$.*

que les cisaillements modifient les arrangements des couches, cette remarque incite fortement à la prudence lors de l'étude des textures. Il est vraisemblable que les textures à courbure gaussienne positive observées dans un échantillon lamellaire préparé sans attention particulière, soient en partie dues aux écoulements pendant sa préparation, même si cet effet peut être renforcé, selon les valeurs de \bar{K} .

3.3 Textures au voisinage de la phase éponge

Ces problèmes de métastabilité pourraient gêner la poursuite de notre étude qui traite des défauts macroscopiques et des effets interfaciaux, si la situation n'était pas extrêmement différente au voisinage de la phase éponge ($h/c \approx 1,05$). En effet, l'observation des textures dans cette région montre que leur évolution rapide conduit à des réarrangements de tout l'échantillon en quelques heures. Cet effet, nous le verrons, est encore plus rapide dans le domaine de coexistence L_3-L_α où la réorientation de petits germes de phase lamellaire est quasi-instantanée. Pour illustrer ce processus, déjà remarqué et utilisé par le groupe de PORTE pour orienter les échantillons lamellaires destinés à la DXPA [51], la FIG. 3.9 montre l'évolution de la texture d'un lamellaire

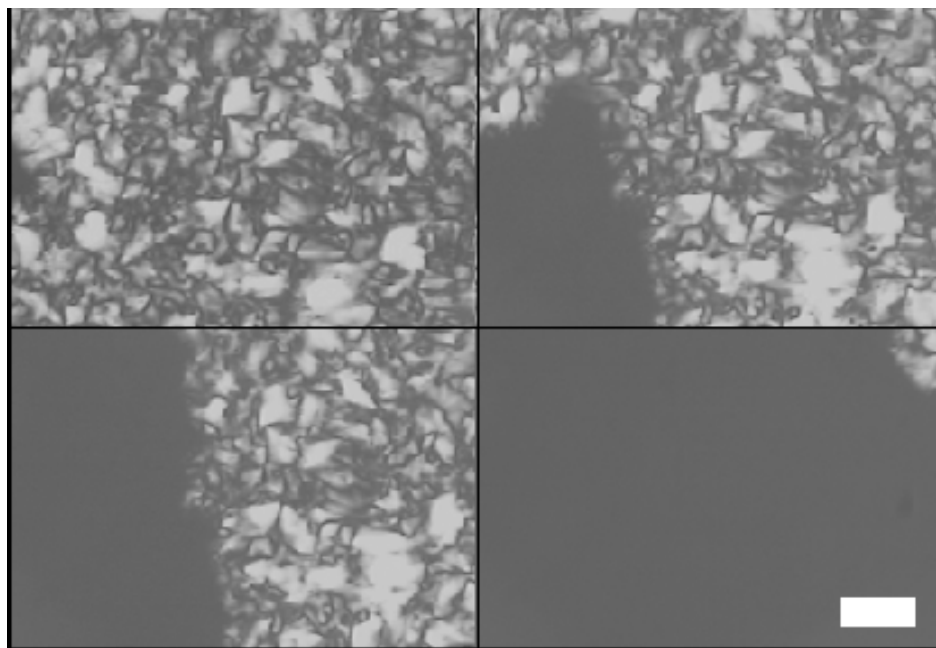


FIG. 3.9 – Au voisinage du domaine de coexistence $L_\alpha-L_3$ ($h/c \approx 1,06$), la texture de la phase lamellaire au repos peut changer rapidement. Ici, orientation homéotrope d'une région d'un capillaire d'épaisseur $200\mu\text{m}$; les images sont prises approximativement toutes les 30mn. Barre $100\mu\text{m}$.

situé sur la frontière du domaine de coexistence. Prises approximativement toutes les 30mn à partir du remplissage d'un capillaire, ces images montrent que la zone choisie devient homéotrope en deux heures à partir d'un point de nucléation. Un échantillon épais de plusieurs centaines de microns s'oriente ainsi en quelques heures (nous verrons également l'exemple de phase lamellaire épaisse de quelques mm s'orientant en 24h). Nous retiendrons donc, que dans le domaine de coexistence, la texture de la phase lamellaire peut s'orienter spontanément afin de répondre aux sollicitations externes (ancrage parallèle à la surface du verre dans l'exemple précédent) et que l'effet éventuel du cisaillement est rapidement oublié.

Ce chapitre n'apporte aucune réponse définitive au problème complexe de la formation des défauts dans les phases lamellaires lyotropes. Néanmoins, il a l'intérêt de souligner les limites de l'étude des textures, si l'on ne tient pas compte des modes d'obtention et de préparation de la phase lamellaire étudiée. En-dehors de la plage restreinte du voisinage lamellaire-éponge dans laquelle le système est capable de se réarranger sur des temps courts (typiquement quelques heures pour des épaisseurs de quelques centaines de μm), les textures doivent être étudiées soigneusement car le rôle du cisaillement

lors de la préparation peut être déterminant. Si l'évolution de la courbure gaussienne moyenne avec l'augmentation de h/c ne peut être ignorée, il n'en reste pas moins que la formation de textures à membranes fermées⁴, sphérolites ou domaines de coniques focales de 2^e espèce est liée à la présence de cisaillement dans la zone étudiée.

Dans l'étude qui suit, la phase lamellaire sera étudiée exclusivement dans le domaine de coexistence L_α - L_3 , aussi nous ne parlerons plus des effets du cisaillement sur la texture des phases lamellaires.

4. au sens géométrique de surfaces fermées.

Deuxième partie

Aspects macroscopiques de l'interface L_α - L_3

Textures, défauts, formes de gouttes ...

Introduction de la 2^e partie

Cette partie est consacrée aux aspects macroscopiques liés à l'interface L_α - L_3 , c'est-à-dire les aspects observables en microscopie optique.

Le premier chapitre, volontairement général et descriptif, nous permettra de rappeler quelques observations antérieures de bâtonnets lamellaires dues à C.QUILLIET, de soulever les problèmes posés et de dégager les thèmes-clés qui seront étudiés séparément dans les chapitres suivants :

- anisotropie de la tension interfaciale et formes des gouttes;
- défauts macroscopiques et «facettage volumique» de la phase lamellaire;
- rôle des instabilités et phénomènes de croissance;
- estimation expérimentale de la tension interfaciale.

Deux remarques éclaireront cette partie :

- Le lecteur attentif sera peut-être surpris de ne trouver que peu de modèles microscopiques des phénomènes mis en évidence. En fait, par souci de clarté, ils seront discutés dans la troisième partie en les confrontant aux résultats expérimentaux de cette 2^e partie.
- Les textures étudiées sont très proches, et par de nombreux aspects, des textures observées dans les Sm-*A* au contact de l'isotrope. Pour cette raison, des comparaisons avec un Sm-*A* seront faites assez systématiquement. Le Sm-*A* étudié est le diéthyl-4,4' azoxydibenzoate utilisé par G. FRIEDEL dans son article de revue de 1922 [24] qui présente une transition Sm-*A*-Isotrope au voisinage de 120°C. Nous renvoyons à cette référence, ainsi qu'au travail de thèse de FOURNIER pour plus de détails sur les instabilités et textures observées dans l'étude de l'interface Sm-*A*-Isotrope.

Chapitre 4

Textures et formes dans le domaine de coexistence L_α - L_3

LES PREMIÈRES OBSERVATIONS reportées de germes de phase lamellaire dans la phase éponge sont de C.QUILLIET[77]. Dès ce premier travail, la caractéristique principale de l'interface lamellaire-éponge était détectée : l'orientation macroscopique préférentielle des couches lamellaires avec l'interface n'est ni perpendiculaire, ni tangentielle mais correspond à un angle intermédiaire que nous noterons θ_0 . Nous avons ensuite confirmé cette propriété par des expériences sur des temps longs dans la réf.[78]. Il s'agit bien d'une propriété à l'équilibre de l'interface $L_\alpha - L_3$. Cette propriété, nouvelle pour un smectique, suffit comme nous le verrons, à la création de formes inobservées dans les Sm-A. En-dehors de cette observation fondamentale mais très qualitative, la caractérisation quantitative des propriétés de l'interface, la présence de défauts différents des défauts habituellement rencontrés dans les Sm-A thermotropes, les aspects dynamiques de la formation des bâtonnets étaient inexplorés. Le présent chapitre est destiné à donner un aperçu de la richesse de ces thèmes que nous caractériserons l'un après l'autre dans les chapitres suivants.

4.1 Les bâtonnets L_α : étude expérimentale.

Les observations présentées ci-dessous se voulant être qualitatives, les conditions expérimentales seront reprises et détaillées dans le chapitre consacré à la croissance.

D'une manière générale, les bâtonnets lamellaires sont obtenus en chauffant une phase éponge proche du domaine de coexistence $h/c \approx 1,12$. Les frontières en température

de la région biphasique varient rapidement avec le rapport h/c . Aussi, l'entrée dans le domaine de coexistence doit-elle être caractérisée pour chaque échantillon. La phase éponge, à température ambiante, est introduite dans un capillaire (capillaires Vitrodynamics de section rectangulaire et d'épaisseur 50,100,200,300 ou 400 μm) qui est scellé par la flamme. L'échantillon est observé sous microscope optique dans la platine chauffante. L'entrée dans le domaine de coexistence peut se faire soit en appliquant un saut de température δT à partir de la frontière du domaine de coexistence (typiquement 40°C pour $h/c \approx 1,12$ et $\phi_{w,m} \approx 0,7$), soit en appliquant une rampe de valeur déterminée (à partir de $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Une fois obtenus, les bâtonnets sont caractérisés, lorsque cela est possible, par leur forme extérieure et leur texture (arrangement intérieur des couches). Rappelons à ce propos, que la phase lamellaire est un milieu biréfringent uniaxe. À la sortie du polariseur, le faisceau lumineux polarisé qui traverse le bâtonnet voit sa polarisation modifiée au contraire de celui qui traverse la phase éponge isotrope. Si les directions du polariseur et de l'analyseur sont perpendiculaires¹ le bâtonnet apparaît lumineux sur le fond sombre donné par la phase éponge. De plus, lorsque la projection du directeur dans le plan d'étude est parallèle à la direction de l'un des polariseurs, il y a également extinction. Les lignes d'extinctions fournissent donc une indication de l'arrangement des couches par rapport aux directions des polariseurs. La texture peut donc être reconstruite dans les cas les plus simples en recherchant les textures compatibles avec l'approximation géométrique des couches lamellaires parallèles.

4.2 Principales caractéristiques des bâtonnets

4.2.1 Généralités sur les bâtonnets

Prenons pour objet d'étude un bâtonnet quelconque obtenu après un saut en température de 3°C à partir de la limite du domaine de coexistence pour une phase éponge de composition ($h/c = 1,12$ et $\phi_{w,m} = 0,7$) et après attente d'une vingtaine de minutes. Ce bâtonnet quelconque, présenté FIG. 4.1, possède des caractéristiques communes à la plupart des germes lamellaires de cette région concentrée. Il possède un axe de révolution² qui coïncide avec la direction de plus grande taille. D'autre part, il présente des défauts dont certains sont parfaitement reconnaissables comme étant des *DCF*s. Ainsi, la large croix centrale correspond-elle à un cercle vu de côté et à

1. on utilisera également l'expression «polariseur et analyseur croisés».

2. Ce n'est pas exact pour tous les bâtonnets mais la tendance est toujours présente.

une droite conjuguée qui est superposée à l'axe de révolution. Néanmoins, ces défauts sont peu nombreux et la texture beaucoup moins «chahutée» que ne l'est celle des vrais bâtonnets thermotropes de même taille (FIG. 4.2). Les bâtonnets L_α sont donc des outils de choix pour explorer, comme nous le ferons, les aspects dynamiques de la nucléation des défauts dans les bâtonnets et les phénomènes de croissance.



FIG. 4.1 – Germe de phase L_α immergé dans la phase L_3 . Ce bâtonnet de révolution est caractéristique de la région concentrée $\phi_{w,m} \approx 0,7$. Barre $50\mu\text{m}$.

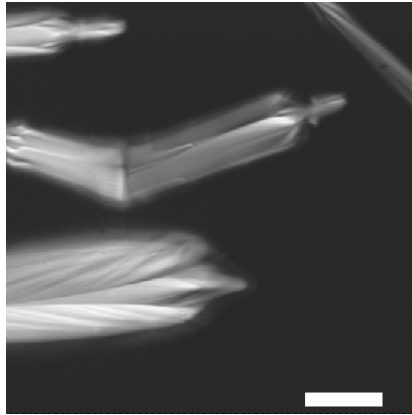


FIG. 4.2 – Dans les bâtonnets de Sm-A thermotrope, les défauts sont nombreux et présents jusqu'à la résolution optique. Bâtonnet de 4,4'-diéthyl d'azoxydibenzoate. Barre : $50\mu\text{m}$.

Détaillons maintenant les principales propriétés des bâtonnets, propriétés qui seront reprises dans les prochains chapitres.

4.2.2 Ancrage des couches à l'interface $L_\alpha - L_3$

L'ancrage des couches des phases lamellaires à l'interface $L_\alpha - L_3$ a été étudié qualitativement dès les premières observations de bâtonnets [77, 78]. Le principal résultat, utile pour toute la suite de l'exposé, est l'existence d'un angle de contact non-trivial θ_0 des couches smectiques à l'interface. Par exemple, les bâtonnets les plus simples, de

symétrie de révolution et pouvant être résolus par observation en microscopie optique sont les suivants:

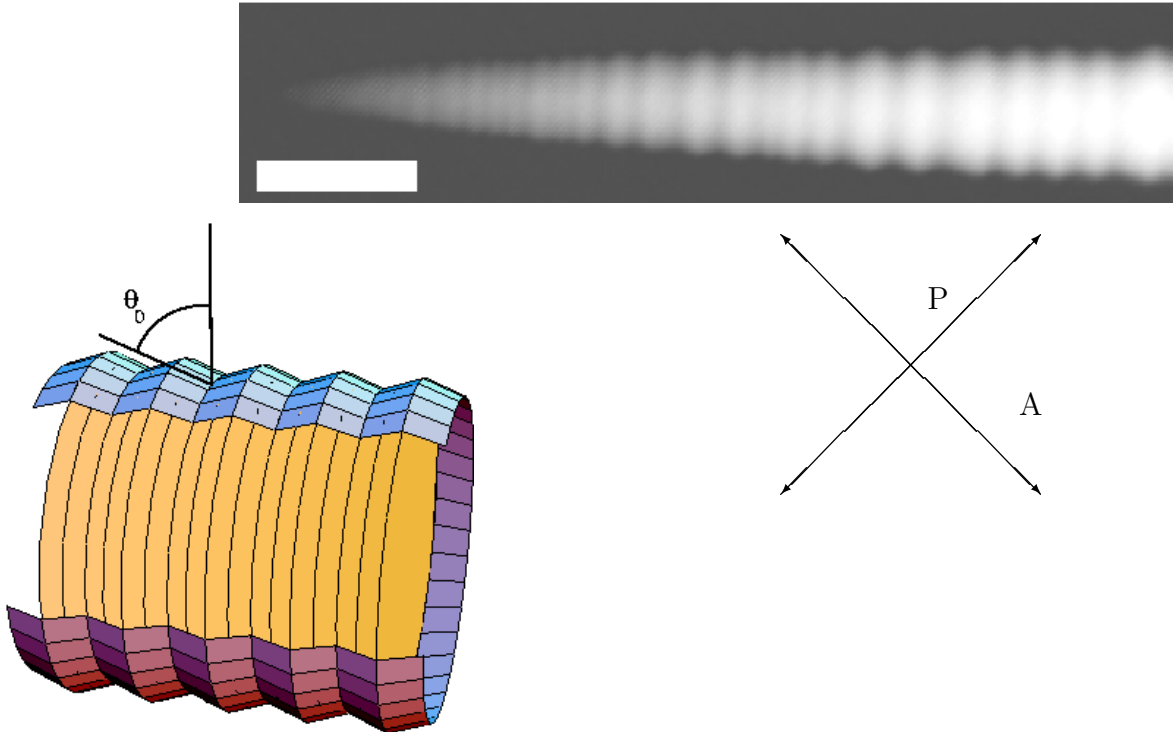


FIG. 4.3 – Bâtonnet dont les couches sont planes et perpendiculaires à l'axe de révolution. Les couches font un angle θ_0 constant avec l'interface, ce qui implique des discontinuités marquées de l'interface. Barre $20\mu\text{m}$.

- bâtonnets dans lesquels les couches sont planes et perpendiculaires à l'axe. Ce bâtonnet s'éteint uniformément entre polariseurs croisés. L'interface est une surface très irrégulière formée d'une succession de parties coniques (FIG. 4.3).
- bâtonnets dans lesquels les couches forment des empilements coniques. Ces bâtonnets, également très allongés présentent une surface lisse et des extinctions uniformes de chacune des branches (FIG. 4.4).
- germes plus compacts formés d'un empilement de couches sphériques, caractérisés par une ligne d'extinction centrée sur un point singularité FIG. 4.5.

Dans les deux premier cas, il est aisé de se rendre compte que les normales aux couches et la normale de l'interface font un angle constant θ_0 (ici proche de 70° pour $\phi_{w,m} = 0,7$). Dans le dernier cas, il suffit d'écrire cette condition locale dans un plan contenant l'axe de révolution (FIG. 4.5) et dans lequel la forme extérieure est représentée par l'équation polaire $r(\theta)$:

$$\frac{dr}{rd\theta} = \tan \theta_0 \quad (4.1)$$

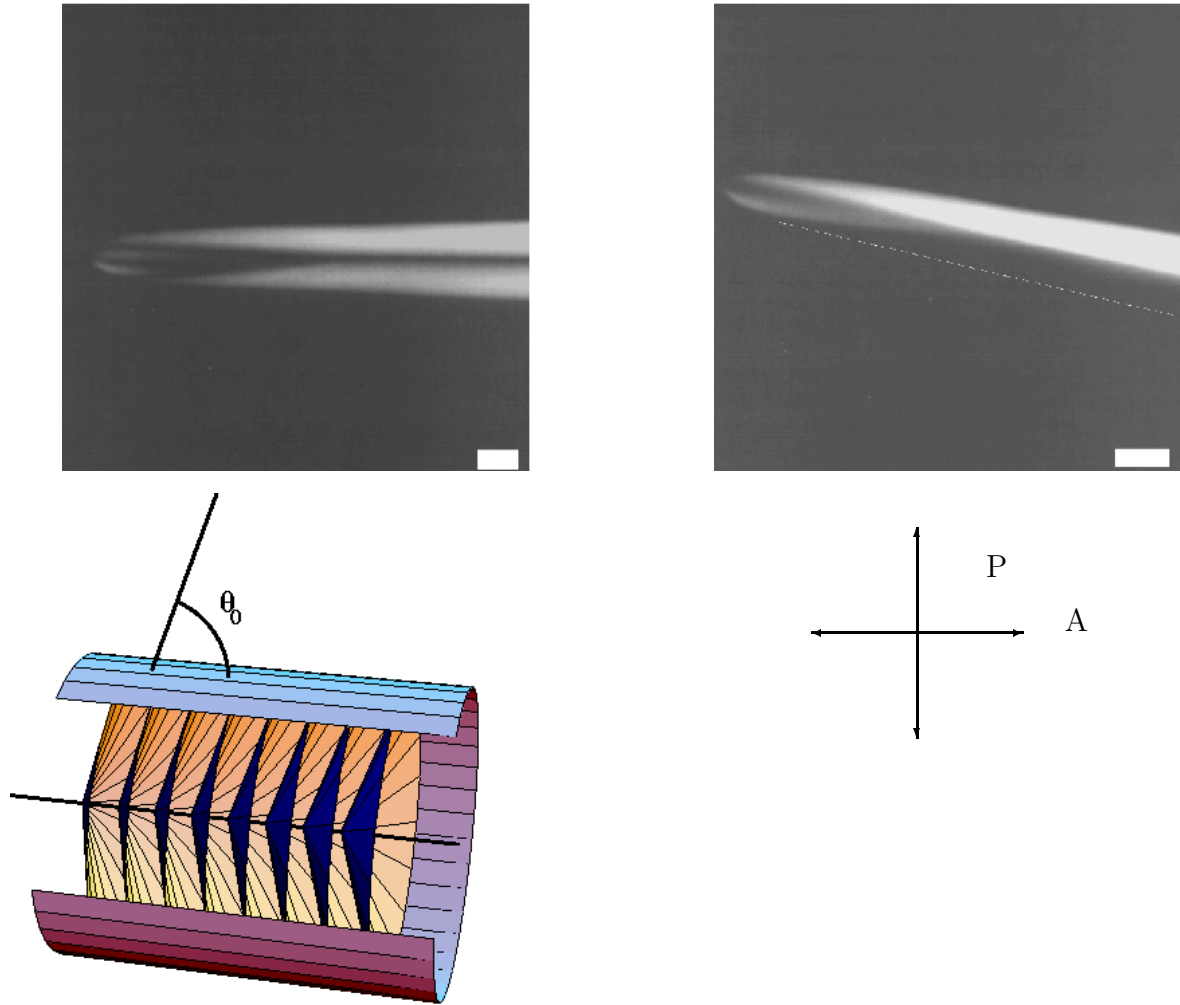


FIG. 4.4 – *Bâtonnet dont les couches sont en forme de cône et dont la surface quasi-cylindrique est lisse. Barre 20 μ m.*

$$r(\theta) = r_0 e^{\theta \tan \theta_0} \quad (4.2)$$

Cette dernière équation est l'équation d'une spirale logarithmique. La forme de ces petits germes est donc décrite en première approximation par l'équation $r(\theta) = r_0 e^{|\theta| \tan \theta_0}$.

Le fait le plus remarquable dévoilé dans ces observations est donc l'existence d'une orientation préférentielle des couches par rapport à l'interface selon un angle θ_0 non trivial. En fait, les remarques suivantes montrent la nécessité de préciser ce résultat en caractérisant précisément l'anisotropie de tension interfaciale :

- Peut-on réellement parler de facettage de l'interface L_α - L_3 ? Notons à ce propos, que l'utilisation du terme «facettage» est souvent abusive, puisque cette notion correspond à l'existence d'un minimum, de type point de rebroussement, de la tension interfaciale dans la direction angulaire θ_0 . Le fait de trouver préférentiellement

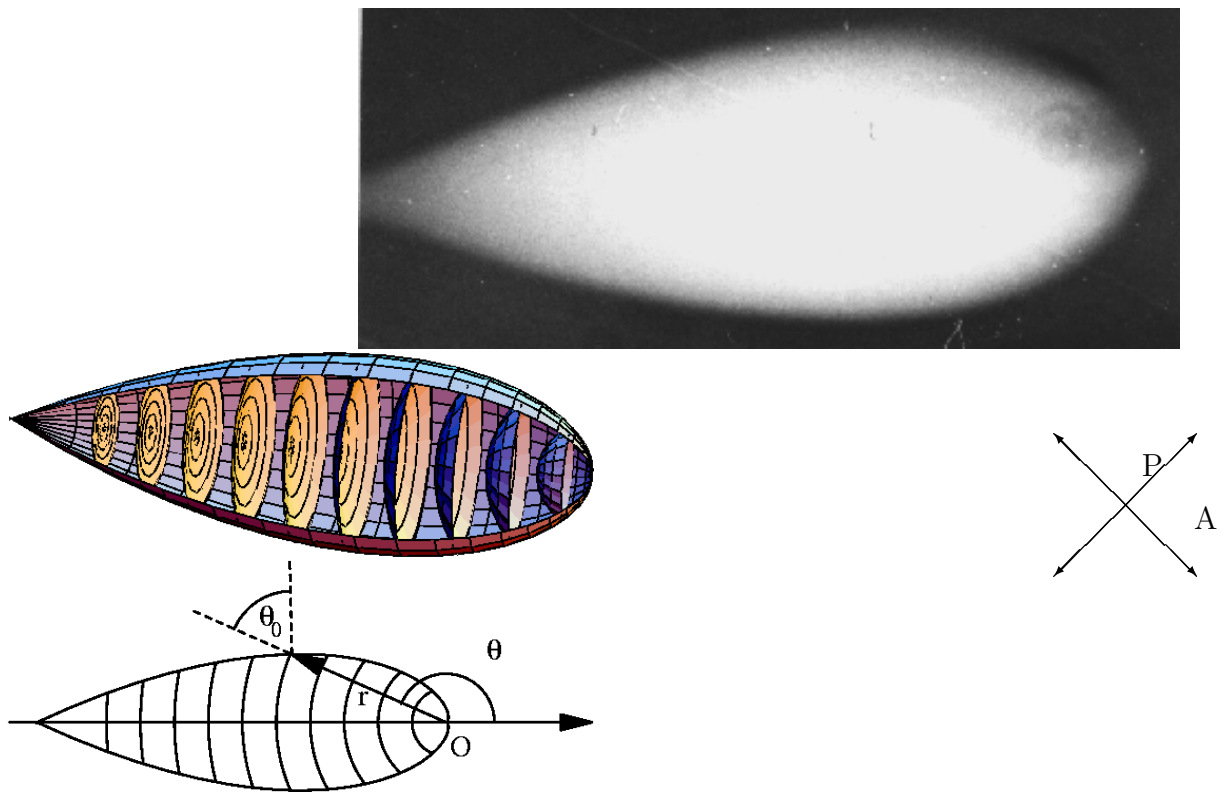


FIG. 4.5 – Bâtonnet dont les couches sont sphériques et centrées autour d'un point singulier. Les couches font localement un angle θ_0 constant avec l'interface. Barre $20\mu\text{m}$.

l'angle de contact dans un smectique n'est pas une preuve de l'existence d'un facettage. Par exemple, le contact Sm-A-isotrope décrit par FOURNIER (cf FIG. 1.18) ne correspond sans doute pas à un véritable facettage pour la direction perpendiculaire des couches à l'interface. Ce sont les propriétés élastiques du smectique qui permettent cette orientation préférentielle sur toute la surface d'une goutte.

- En-dehors de ce problème de terminologie, il faut s'assurer que l'angle θ_0 préférentiel ne provient pas de mécanismes dynamiques lors de la croissance, mais provient de la forme de la fonction $\sigma(\theta)$.
- Des observations plus soignées montrent que l'orientation préférentielle est moins marquée dans les régions les plus diluées [78]. Il n'est plus possible de mettre en évidence un seul angle de contact des lamelles à l'interface, mais une plage d'angles au voisinage de θ_0 . D'autre part des orientations très éloignées de θ_0 peuvent être obtenues. Ainsi, une mince couche de lamellaire possède une interface parallèle au plan des couches (FIG. 4.6). Il n'y apparaît pas de facettes d'orientation θ_0 , contrairement à l'orientation perpendiculaire décrite dans la FIG. 4.3,

ce qui suggère un comportement très différent pour ces deux orientations.

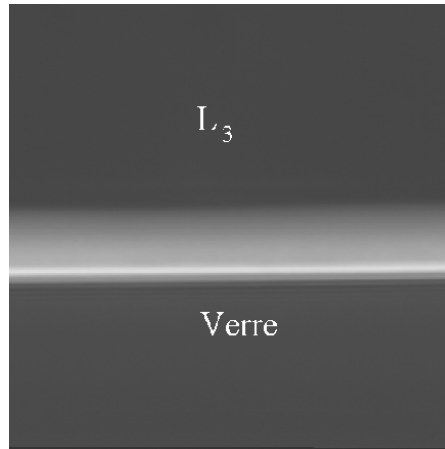


FIG. 4.6 – Une mince couche de phase L_α (épaisseur $30\mu\text{m}$) est prise en « sandwich » entre la phase L_3 et le substrat de verre qui l’a orientée (région centrale de la paroi latérale d’un capillaire de $400\mu\text{m}$ d’épaisseur). Dans cette géométrie, les couches sont parallèles à l’interface et l’angle de contact θ_0 n’est pas observé. Remarquons la différence de comportement avec la FIG. 4.3.

Le chapitre suivant (CHAP. 5) sera donc consacré à la caractérisation de l’anisotropie de la tension interfaciale L_α - L_3 et l’étude des gouttes dont la forme est à l’équilibre thermodynamique (ou proche de l’équilibre).

4.2.3 Les défauts de la phase lamellaire

Il est évident, d’après les exemples précédents que la forme des bâtonnets dépend non seulement des caractéristiques de l’interface L_α - L_3 , mais aussi de l’organisation des couches lamellaires et des textures internes. Rappelons que les bâtonnets Sm-A sont habituellement décrits en termes de *DCF*s associés (voir CHAP. 1). Les seules singularités du champ directeur sont alors des courbes de singularités. Ici, les bâtonnets de phase L_α présentent plusieurs différences remarquables :

- Contrairement aux bâtonnets de Sm-A, les bâtonnets de petite taille (10 - $30\mu\text{m}$) ne présentent que fort peu de domaines de coniques focales. Les exemples précédents possèdent ainsi une texture assez simple.
- Par contre, d’autres défauts sont présents dans ces bâtonnets. Ces défauts sont caractérisés par des surfaces de discontinuité du directeur et se traduisent expérimentalement par une brutale variation des lignes d’extinction sur cette surface, comme on peut le voir sur les bâtonnets de la FIG. 4.4 ou encore en FIG. 4.7.

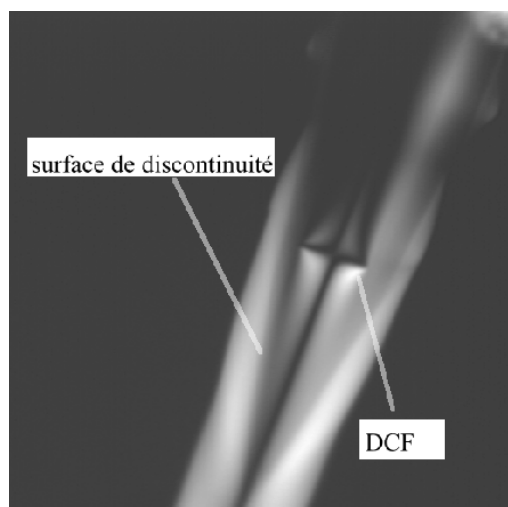


FIG. 4.7 – Les bâtonnets L_α ne présentent pas uniquement des DCFs mais également des discontinuités du directeur sur des surfaces (ici un cône de révolution).

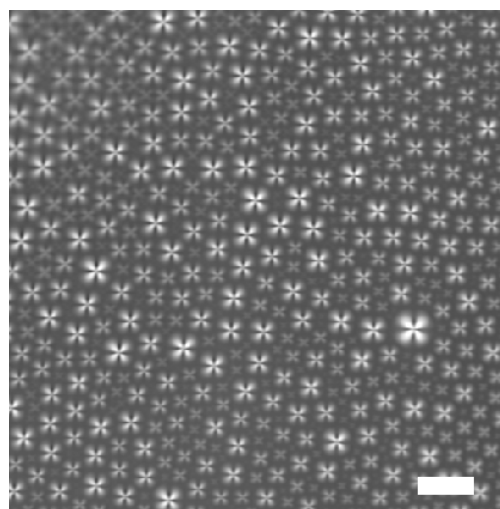


FIG. 4.8 – Lorsque les bâtonnets entrent en contact avec le substrat de verre, ils disparaissent en formant un réseau de coniques focales toriques. Ce réseau évolue ensuite vers une organisation plus régulière (voir CHAP. 6. Barre $100\mu\text{m}$ (hauteur variable de l'ordre de $150\mu\text{m}$)).

Le chapitre 6 se consacre à l'étude de ces défauts, à leur relation avec les coniques focales et détaille leur rôle dans la formation des réseaux de défauts apparaissant dans la couche lamellaire au contact du substrat de verre FIG. 4.8. Cette texture assez régulière se forme lorsque les bâtonnets entrent en contact avec le substrat.

Elle s'apparente aux «radeaux à bulles» de FRIEDEL, qui se forment lorsqu'une couche mince de Sm-A est au contact de l'air et de l'isotrope [36]. Dans le système étudié, la facilité d'obtention de ces structures m'a amené à étudier ce phénomène pour de grandes épaisseurs de couches lamellaires. Ce travail sera exposé dans une section particulière CHAP. 7.

4.2.4 Aspects dynamiques

L'étude des bâtonnets L_α ne saurait être complète sans la prise en compte des effets dynamiques lors de la croissance. Les exemples présentés précédemment révèlent en effet la diversité morphologique des bâtonnets obtenus. Cette caractéristique se retrouve également dans les Sm-A (FIG. 4.2), mais peu dans les filaments thermotropes et lyotropes où seuls des sphères et cylindres sont presque exclusivement observés.

Un rôle principal, déjà évoqué dans la réf. [77], est celui du régime de croissance.

Les bâtonnets obtenus en croissance rapide, $\delta T > 3 - 5^\circ\text{C}$ ou rampe de température importante (de l'ordre de plusieurs degrés par minute) sont généralement de forme allongés telles celles des FIG. 4.3, 4.4 et présentent peu de défauts alors qu'un régime plus lent (par ex. une rampe de $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) conduit à des formes plus compactes avec de nombreux défauts (FIG. 4.9).

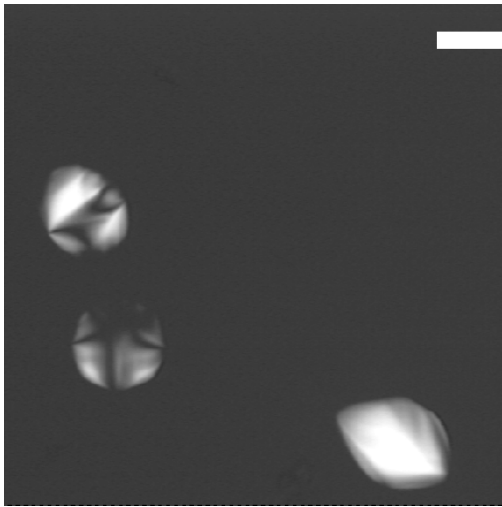


FIG. 4.9 – En croissance lente (ici $0,2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), les bâtonnets sont quasi-sphériques et présentent de nombreux défauts. Barre $100\mu\text{m}$.

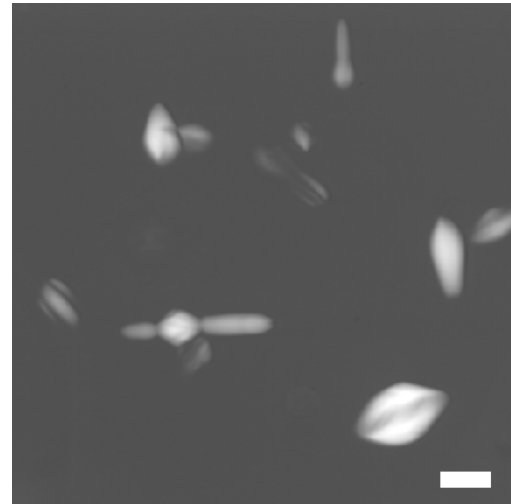


FIG. 4.10 – La forme et la texture des bâtonnets change avec leurs mode de croissance, mais ce polymorphisme peut être intrinsèque à certains régimes. Soumis à des conditions expérimentales communes, ces bâtonnets présentent des formes et textures finales variées. Barre $100\mu\text{m}$.

Nous nous attacherons donc dans le CHAP. 8 à caractériser ces différents régimes et à les rattacher aux nombreuses études des instabilités de formes des cristaux (liquides ou solides), ce qui permettra d'expliquer qualitativement une partie des instabilités de l'interface.

En plus de ces grandes tendances, le rôle très particulier des défauts lors de la croissance sera abordé. Nous montrerons, en effet, que le polymorphisme des bâtonnets est intrinsèque dans certains régimes (voir légende de la FIG. 4.10) et est dû à un couplage instabilités de front / nucléation de défauts.

Ce chapitre nous a permis de présenter succinctement les principales caractéristiques des bâtonnets L_α . Nous allons maintenant traiter plus précisément chacun des points évoqués.

Chapitre 5

Anisotropie de l'énergie interfaciale et formes d'équilibre.

L'ANALYSE DES BÂTONNETS requiert la connaissance de l'énergie interfaciale et sa dépendance angulaire $\sigma(\theta)$ où θ , défini dans le CHAP. 1, est l'angle que font les couches avec l'interface. Cette grandeur thermodynamique est, en effet, nécessaire pour comprendre les formes d'équilibre et les instabilités de croissance. Mais elle n'est suffisante que dans les cas les plus simples, proches de l'équilibre, que nous traitons dans ce chapitre.

La mesure d'une anisotropie d'énergie interfaciale est classique dans les cristaux liquides (voir par exemple [79, 80]). Elle consiste à étudier des gouttes à l'équilibre de petites tailles et après un temps d'attente le plus long possible. Ces gouttes doivent être monocristallines; dans le cas d'un smectique, cela peut être réalisé facilement en travaillant avec des échantillons minces et des substrats favorisant un ancrage planaire (voir par exemple le cas de l'interface Sm-*A*/Sm-*B* dans [79]). L'application de la construction de WULFF (rappelée CHAP. 1 et en annexe) permet alors de connaître, à une homothétie près, la fonction recherchée $\sigma(\theta)$.

Dans le cadre de cette étude, cette méthode n'a pu être appliquée directement pour des raisons expérimentales. Aussi, je présenterai tout d'abord une méthode dérivée de la construction de WULFF permettant la mesure de $\sigma(\theta)$. Dans une seconde partie, je montrerai comment cette unique grandeur permet d'expliquer les formes les plus simples, proches de l'équilibre et certaines caractéristiques de l'interface.

5.1 Obtention de gouttes à l'équilibre

5.1.1 Échantillons minces

Nous l'avons vu dans le CHAP. 3, les couches lamellaires sont orientés homéotropiquement par les parois de verre du capillaire. À ma connaissance, il n'existe pas de traitement de surface permettant une bonne orientation planaire d'un lyotrope, contrairement au cas des smectiques thermotropes¹. Aussi, l'obtention classique de germes à deux dimensions n'est-elle pas une méthode directement utilisable. Elle permet néanmoins de vérifier que σ ne dépend que de l'angle zénithal θ . La forme des gouttes L_3 dans la phase L_α (ou l'inverse) sont en effet circulaires (voir FIG. 5.1), ce qui montre que σ est indépendant de l'angle azimuthal φ . Les formes circulaires observées traduisent en effet une minimisation de l'énergie de ligne à surface de goutte constante (voir fin de l'annexe 5A).

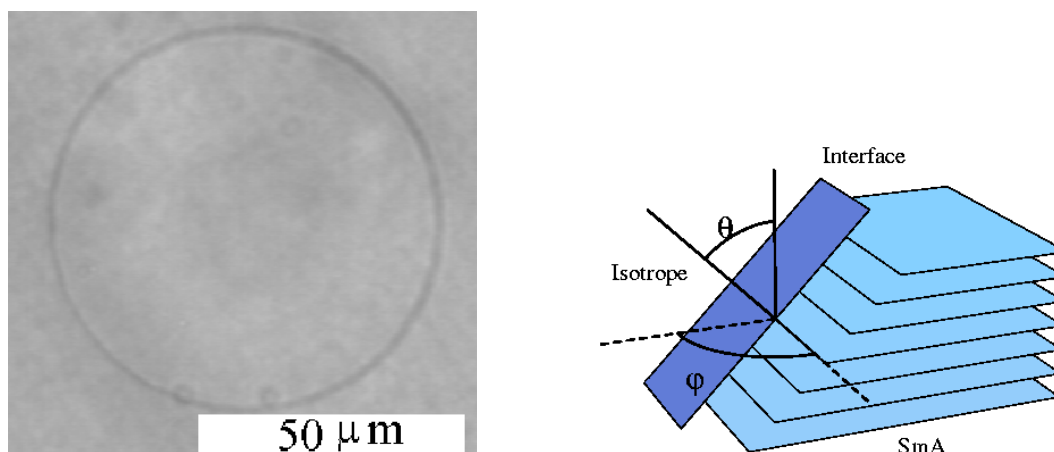


FIG. 5.1 – Goutte de phase éponge dans la phase L_α homéotrope en échantillon mince (épaisseur $50\mu\text{m}$). Au bout de quelques heures sa forme est celle d'un disque circulaire, ce qui montre que l'énergie interfaciale ne dépend que de l'angle zénithal θ et non de l'angle azimuthal φ (figure de droite). Elle est homogène dans le plan des couches car le caractère liquide 2D des couches ne privilégie pas de direction particulière.

5.1.2 Cristaux inverses

De même que pour les échantillons minces, l'observation de bâtonnets à l'équilibre n'est pas une solution satisfaisante. En effet, les exemples du chapitre précédent montrent que, même de petite taille, les bâtonnets présentent des textures déformées. Seules

1. Nous verrons le cas particulier des ferrosmeectiques qui peuvent être orientés à l'aide d'un champ magnétique dans le dernier chapitre.

les régions très diluées ($\phi_w > 0,9$) permettent parfois l'observation de gouttes lamellaires dont les couches restent planes. La FIG. 5.2 montre la forme d'un tel germe, obtenu en croissance lente (rampe de $0,2^\circ\text{C}$ sur 2°C). Ce germe a pour axe de révolution la normale aux couches et sa surface présente une ligne équatoriale singulière. Nous préciserons la forme de cette goutte plus loin.

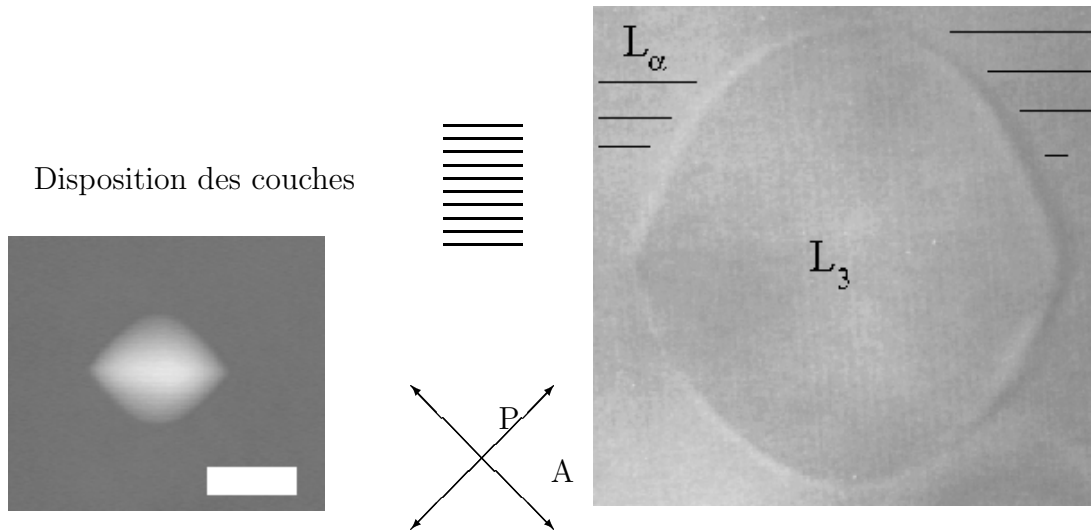


FIG. 5.2 – Dans les régions diluées, il est possible d'obtenir en croissance lente des germes lamellaires dont les couches sont planes. Ces gouttes présentent une ligne équatoriale singulière ($\phi_w = 0,91$). Barre $20\mu\text{m}$.

FIG. 5.3 – Goutte de phase éponge dans la phase lamellaire imparfaitement orientée (les traits représentent l'orientation des couches). Cette géométrie ne peut être utilisée pour obtenir des gouttes à l'équilibre car, aux temps longs, l'orientation devient homéotrope. On peut néanmoins s'apercevoir qu'une arête équatoriale est, ici aussi, présente. Taille $\approx 50\mu\text{m}$.

Des formes semblables se retrouvent également dans les cristaux inverses de phase L_3 dans la phase L_α orientée. Ainsi, la phase lamellaire d'un mélange biphasique de la région diluée ($\phi_w > 0,8$) est parfois fortuitement orientée pendant le remplissage des capillaires par capillarité. Lorsque l'orientation des couches est localement planaire, les gouttes de phase éponge prennent des formes proches de celles de la FIG. 5.2 (voir FIG. 5.3). Dans ces deux cas, ces formes ne peuvent être étudiées quantitativement car l'homéotropie se produit bien avant la mise à l'équilibre des gouttes.

Une seule géométrie simple permet d'obtenir des gouttes à l'équilibre tout en explorant une gamme de valeur de θ . Il s'agit de germes lamellaires inverses (gouttes de phase L_3 dans la phase L_α orientée) obtenus lorsque la phase L_α est orientée dans un capillaire cylindrique. Les gouttes situées sur l'axe du capillaire ont une forme de

révolution dont l'axe est confondu avec celui du capillaire (voir FIG. 5.4). La forme finale est reproductible, s'obtient en quelques heures et se conserve plusieurs semaines.

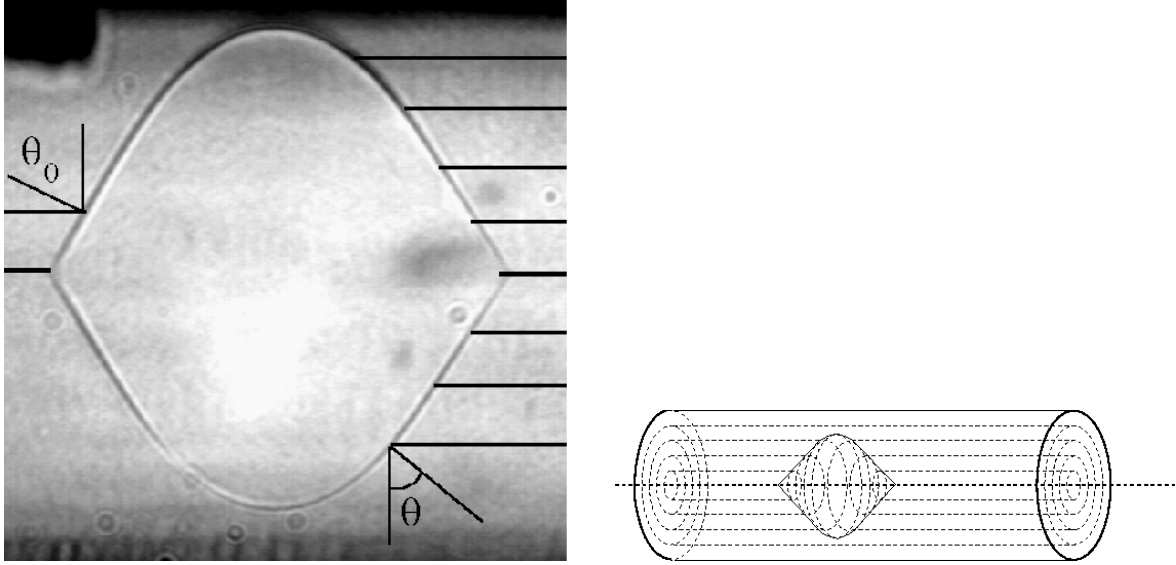


FIG. 5.4 – Goutte de phase L_3 située au centre d'un capillaire cylindrique de phase L_α orientée par le substrat. Son axe de révolution est l'axe du capillaire et elle présente deux points singuliers à ses pôles. Gonflement: $\phi_w = 0,85$.

La forme de ces gouttes possède des points communs évidents avec les formes précédentes proches de l'équilibre. Montrons que l'on peut obtenir la grandeur $\sigma(\theta)$ à partir de son étude.

5.2 Analyse de la forme des gouttes

5.2.1 Solution exacte

Remarquons que FOURNIER a dérivé[38] une généralisation de l'équation de GIBBS-THOMSON (équation décrivant la forme d'une interface à l'équilibre) adaptée, entre autres, aux formes de gouttes Sm-A-Isotrope en 2D en tenant compte des énergies de courbure du smectique. La géométrie étant ici différente, il est nécessaire de l'établir de nouveau dans la géométrie cylindrique de la FIG. 5.4.

Soit une goutte de symétrie de révolution, située au centre d'un empilement de couches cylindriques. Nous utiliserons les notations de la figure FIG. 5.5 dans laquelle les variables s, ρ, θ sont définies. À partir de l'équilibre, un petit déplacement $\delta h(s)$ de l'interface de la goutte L_3 respectant la symétrie de révolution augmente l'énergie libre

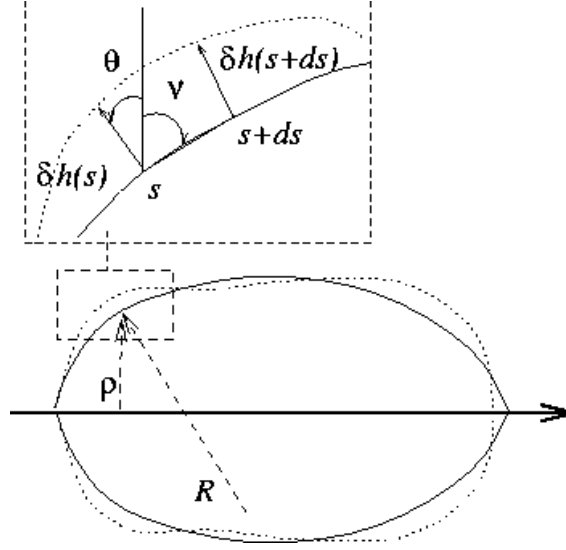


FIG. 5.5 – Notations correspondant à l'analyse de la forme de goutte de la FIG. 5.4. Les variations considérées conservent la symétrie de révolution autour de l'axe.

de volume d'un montant de :

$$\delta\mathcal{F}_V = - \oint 2\pi\rho(\Delta f + f_{el.})\delta h ds \quad (5.1)$$

où $f_{el.} = K/2\rho^2$ est l'énergie libre de courbure des couches lamellaires et Δf l'excès d'énergie libre de la phase L_α par rapport à la phase L_3 .

La variation de l'énergie libre de l'interface provient d'un changement de l'élément de surface ($[2\pi\rho ds]$ devient $[2\pi(\rho + \delta h \cos \theta)(1 + \delta h/R)ds]$) mais aussi de la variation de l'orientation ($\sigma(\theta)$ devient $\sigma(\theta + \delta\theta)$ avec $\delta\theta = \frac{d\delta h}{ds}$):

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}_S &= \oint 2\pi\sigma(\theta + \delta\theta)\left(1 + \frac{\delta h}{R}\right)(\rho + \delta h \cos \theta) ds - \oint 2\pi\sigma(\theta)\rho ds \\ &\approx 2\pi \oint \left(\rho \left[\sigma(\theta) \frac{\delta h}{R} + \frac{d\sigma}{d\theta} \frac{d\delta h}{ds} \right] + \sigma(\theta) \delta h \cos \theta \right) ds \end{aligned} \quad (5.2)$$

En intégrant par partie, et en utilisant les relations $\frac{d}{ds} = -\frac{1}{R} \frac{d}{d\theta}$ et $\frac{d\rho}{ds} = \sin \theta$, l'eq. 5.2 conduit au premier ordre à:

$$\delta\mathcal{F}_S = 2\pi \oint ds \left\{ \rho \left[\sigma(\theta) \frac{\delta h}{R} + \frac{\sigma''(\theta)}{R} \delta h \right] - \sin \theta \sigma'(\theta) \delta h + \sigma(\theta) \delta h \cos \theta \right\} \quad (5.3)$$

À l'équilibre, $\delta\mathcal{F}_S + \delta\mathcal{F}_V$ s'annulant pour tout $\delta h(s)$, l'équation de la surface de la goutte vérifie :

$$\frac{\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)}{R} + \frac{\sigma(\theta) \cos \theta - \sigma'(\theta) \sin \theta}{\rho} = (\Delta f + f_{el.}) \quad (5.4)$$

2. R est le rayon de courbure de la génératrice : voir FIG. 5.5.

5.2.2 Une construction de Wulff modifiée.

Pour l'instant, examinons l'équation précédente et négligeons le terme d'énergie de courbure f_{el} . Il est facile de vérifier que $\sigma(\theta) \cos(\theta) - \sigma'(\theta) \sin(\theta) = A\rho$ est solution de cette équation avec $A = \Delta f/2$. Pour cela, dérivons cette expression par rapport à θ , nous obtenons :

$$-(\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)) \sin(\theta) = A \frac{\partial \rho}{\partial \theta} \quad (5.5)$$

$$= A \frac{\partial \rho}{\partial s} \frac{\partial s}{\partial \theta} \quad (5.6)$$

$$= -A \sin(\theta) R \quad (5.7)$$

L'éq. 5.4 se simplifie alors en :

$$\frac{\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)}{R} = \Delta f/2 \quad (5.8)$$

Ce dernier résultat montre qu'il est possible d'utiliser une construction de WULFF à 2D pour obtenir $\sigma(\theta)$ (voir CHAP. 1 et le rappel en Annexe 5A). La construction de WULFF est néanmoins modifiée car seule la projection de la forme dans le plan est identique à la construction classique. La forme de la goutte dans l'espace est obtenue ici par rotation autour de l'axe.

5.2.3 Pertinence du terme de courbure

Il serait intéressant de trouver la solution générale de l'éq. 5.4. Mais l'estimation des ordres de grandeurs des différents termes montrent que, sous certaines conditions, l'énergie élastique peut effectivement être négligée. Nous verrons en effet CHAP. 9 et 11 que σ a pour ordre de grandeur $\kappa/d^2 \approx kT/d^2$ où d est la distance interlamellaire. Le premier terme de l'éq. 5.4 est donc, loin de l'axe, de l'ordre de $\sigma(\theta) + \sigma''(\theta)/R \approx kT/\mathcal{R}d^2$ où \mathcal{R} est la taille caractéristique de la goutte. Le terme de courbure étant de l'ordre de $K/\rho^2 \approx kT/d\rho^2$, ce terme est négligeable devant le terme précédent dès que $\rho \gg \sqrt{\mathcal{R}d}$, soit avec les grandeurs typiques $d \approx 10^{-8}$ et $\mathcal{R} \approx 50\mu\text{m}$, $\rho \gg 0,7\mu\text{m}$. Les observations étant faites en microscopie optique, il suffit d'introduire un terme de coupure $\rho_c \approx 1\mu\text{m}$ et d'étudier des gouttes de taille importantes (typiquement $\mathcal{R} \approx 50 \sim 100\mu\text{m}$).

En conclusion, la géométrie utilisée impose de modifier la construction de WULFF pour deux raisons. D'une part, la géométrie des couches n'est plus plane et cette modification géométrique a des conséquences importantes sur la forme des gouttes en 3D. D'autre part, un terme supplémentaire d'énergie intervient dans l'équation de GIBBS-THOMSON. Ce terme, rendant compte de la courbure des couches, peut être

négligé en dehors d'une région de cœur très proche de l'axe. Nous pouvons donc étudier systématiquement la forme de ces gouttes pour obtenir l'allure de $\sigma(\theta)$.

5.3 Étude expérimentale

5.3.1 Protocole expérimental

Les échantillons sont préparés dans le domaine de coexistence $L_\alpha-L_3$ pour différentes dilutions, puis placés dans des capillaires cylindriques Glas de diamètre $300\mu\text{m}$ utilisés habituellement pour les expériences de *DXPA*. Ces capillaires scellés sont placés dans la platine chauffante sous microscope et laissés au repos quelques heures, ce qui permet l'orientation de la phase lamellaire parallèlement à la paroi cylindrique. En chauffant lentement ($0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), il est possible d'isoler le long de l'axe une goutte de phase éponge dans la phase lamellaire. La température est alors stabilisée pendant plusieurs heures. Après vérification de la symétrie de révolution de la goutte en tournant le capillaire cylindrique sous microscope, la forme de la goutte est enregistrée sur PC. Le profil de la goutte est ensuite relevé point par point et extrapolé par un polynôme P_6 de degré 6, $\rho = P_6(z)$ où z est l'abscisse le long de l'axe du capillaire. À partir de ce profil, la construction de Wulff permet de remonter au graphe $\sigma(\theta)$ (voir méthode Annexe 5B).

Pour chaque dilution, il est vérifié que le profil des gouttes est bien reproductible et n'évolue pas avec leur taille ou avec la température d'observation (qui varie avec le rapport h/c de la préparation initiale). En fait, il est possible de travailler à température ambiante en utilisant un mélange possédant très peu de phase éponge. Les gouttes ainsi isolées sont stables plusieurs semaines.

Notons enfin que la mesure est plus difficile dans les régions concentrées en raison de l'apparition de réseaux de défauts dans les régions où l'interface est parallèle aux couches. Ainsi, il ne m'a pas été possible d'obtenir des formes d'équilibre aux dilutions inférieures à $\phi_w = 0,75$, car ces défauts apparaissent lorsque la couche lamellaire extérieure est plus grande que quelques dizaines de microns -voir FIG. 5.6 et l'explication de ce phénomène dans le CHAP. 6.

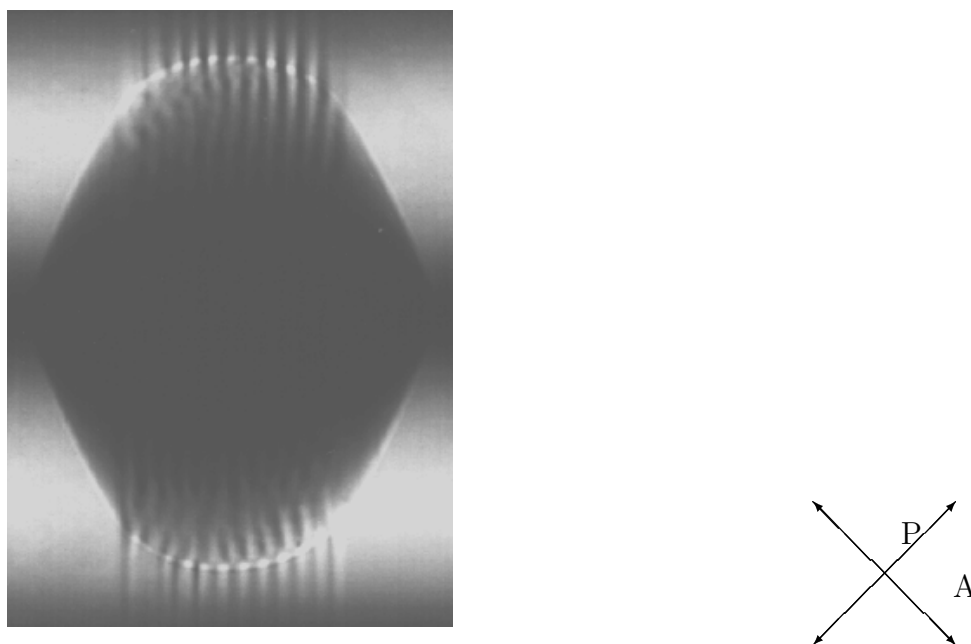


FIG. 5.6 – Dans les régions concentrées, il est plus difficile d’obtenir des formes d’équilibre car des réseaux de défauts apparaissent dans la phase lamellaire orientées par le capillaire (ici goutte observée entre polariseur et analyseur pour une dilution de $\phi_{w,m} = 0.7$).

5.3.2 Résultats

Propriétés générales

Pour toute dilution, les formes d’équilibres, dont le profil est donné FIG. 5.7 et Annexe 5B, vérifient les propriétés suivantes :

- On retrouve l’angle θ_0 précédemment observé. Les gouttes présentent en effet deux facettes coniques correspondant à cette orientation; ces facettes occupent une partie croissante de l’aire totale de l’interface lorsqu’on se dirige vers les régions concentrées du diagramme de phase.
- Certaines orientations, appelées interdites, n’apparaissent pas dans la forme d’équilibre. Elles correspondent à des orientations angulaires des couches plus grandes que θ_0 .
- Au contraire, les régions correspondant aux orientations $\theta < \theta_0$ sont présentes et se raccordent tangentiellement avec les facettes.
- Les formes d’équilibre évoluent nettement avec la dilution mais sont insensibles aux variations de température.

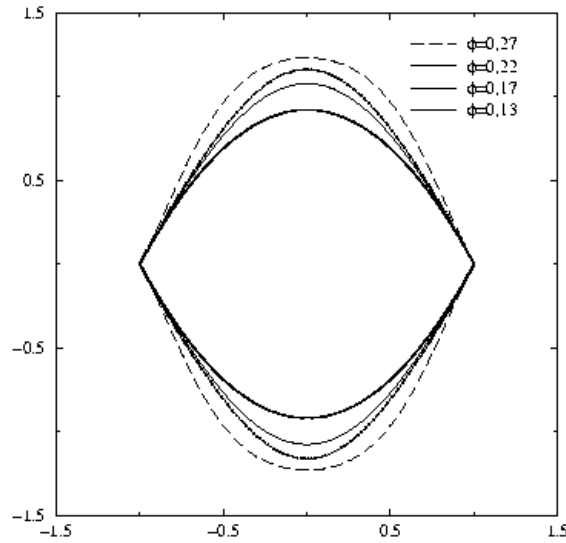


FIG. 5.7 – Évolution des profils de gouttes avec la fraction volumique de membrane $\phi = \phi_s = 1 - \phi_w$.

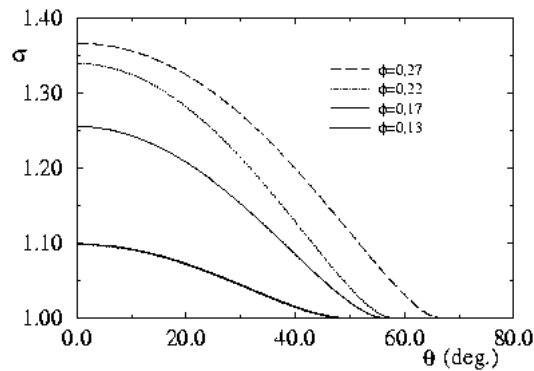


FIG. 5.8 – Évolution de la fonction $\sigma(\theta)$ (à une homothétie près) avec ϕ , obtenue à partir du profil des gouttes de la FIG. 5.7.

Le facettage de l'interface L_3 - L_α

L'étude des profils (cf annexe 5B) permet de rendre quantitatives les constatations précédentes. L'évolution de $\sigma(\theta)$, définie ici à une homothétie près, avec la dilution est donnée FIG. 5.8. Pour en faciliter la lecture, sa représentation est donnée en coordonnées cartésiennes. L'étude de ces courbes conduit aux conclusions suivantes:

- Le minimum de l'énergie interfaciale est bien au voisinage de θ_0 . Nous noterons $\sigma_{min} = \sigma(\theta_0)$.
- Le maximum σ_{max} correspond à une organisation tangentielle des couches par rapport à l'interface, *i.e.* $\sigma_{max} = \sigma(0)$. Ainsi qu'il est montré FIG. 5.9, l'anisotropie que je caractérise par le rapport $\sigma_{max}/\sigma_{min}$ croît dans les régions plus

concentrées.

- La méthode utilisée ne permet pas d'explorer les régions correspondant à une orientation $\theta > \theta_0$.

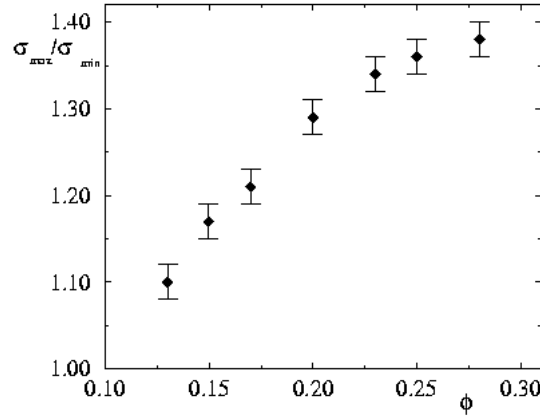


FIG. 5.9 – L'anisotropie de l'énergie interfaciale, définie par le rapport $\sigma(0)/\sigma(\theta_0)$, croît dans les régions concentrées .

En fait, ce dernier point est inexact et nous pouvons tirer de l'étude des formes de gouttes une information sur $\sigma(\theta > \theta_0)$. Bien que les valeurs de $\sigma(\theta > \theta_0)$ n'aient pas de réelle signification physique³ puisqu'elle ne correspondent pas à des orientations observées sur les formes d'équilibre, nous les utiliserons formellement. Le fait que ces orientations ne soient pas présentes dans les formes d'équilibre permet, grâce à la construction de WULFF, de trouver une limite inférieure de $\sigma(\theta)$ en recherchant la valeur limite ne donnant pas de régions d'orientation θ sur la forme d'équilibre (voir explication graphique annexe 5B). La courbe $\sigma(\theta < \theta_0)$ connue, ainsi complétée, est donnée FIG. 5.10 à titre d'exemple pour $\phi_w = 0,82$.

Cette figure montre bien que $\sigma(\theta)$ présente bien un «creux» prononcé et de dérivée discontinue à la valeur θ_0 . Réciproquement, une fonction quelconque $\sigma(\theta)$ présentant un minimum suffisamment prononcé à un angle intermédiaire entre $\pi/4$ et $\pi/2$ rad. donnera des formes proches des gouttes observées. On peut donc bien parler ici de facettage de l'interface L_α - L_3 . Cet angle de facettage varie avec la dilution; son évolution est donnée FIG. 5.11 et sera discutée plus en détail CHAP. 10.

Cette section nous a permis de caractériser la forme de $\sigma(\theta)$ mais pas sa valeur absolue. Le problème étant un peu plus délicat en raison de sa faible valeur, nous utiliserons l'ordre de grandeur : $\sigma \approx kT/d^2$ déjà utilisé, avant d'en faire son estimation

3. Voir une discussion de ce point dans [81].

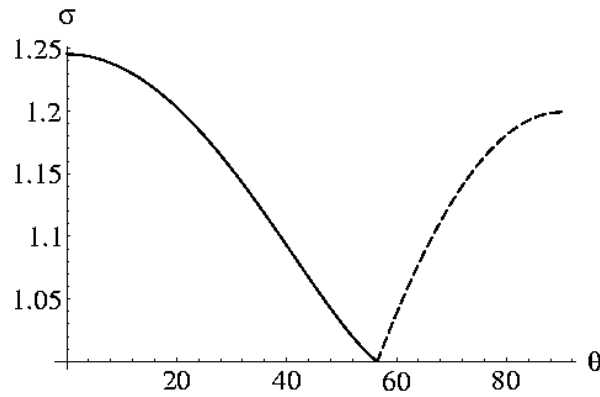


FIG. 5.10 – La courbe $\sigma(\theta)$ peut être formellement complétée au-delà de θ_0 , ce qui met en évidence le point de rebroussement de l'énergie interfaciale à l'angle θ_0 .

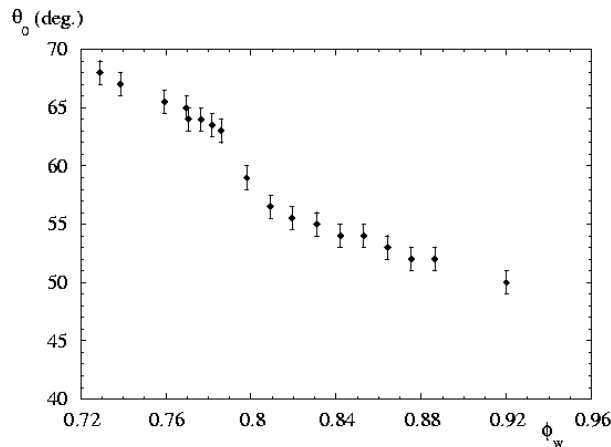


FIG. 5.11 – Évolution de l'angle de facettage θ_0 avec la dilution $\phi_w = 1 - \phi$.

expérimentale dans le CHAP. 9.

5.4 Les formes simples d'équilibre

Nous pouvons maintenant expliquer la plupart des observations qui ne relèvent que des propriétés de l'interface à l'équilibre, c'est-à-dire la forme des petites gouttes aux temps longs.

5.4.1 Formes des gouttes proches de l'équilibre

Nous nous intéressons ici à la forme de gouttes dans le domaine de coexistence L_α - L_3 , de petite taille et observées sur typiquement une heure. Leur forme caractéristique peut être expliquée par la seule donnée de $\sigma(\theta)$.

La grandeur obtenue $\sigma(\theta)$ permet de construire la «vraie»⁴ forme d'équilibre. La construction en deux dimensions est identique, mais l'axe de révolution 3D correspond maintenant à la direction $\theta = 0$. Les gouttes présentent donc une ligne équatoriale singulière, ainsi que nous l'observons dans les cristaux directs et inverses des régions diluées (voir FIG. 5.2 et FIG. 5.12).

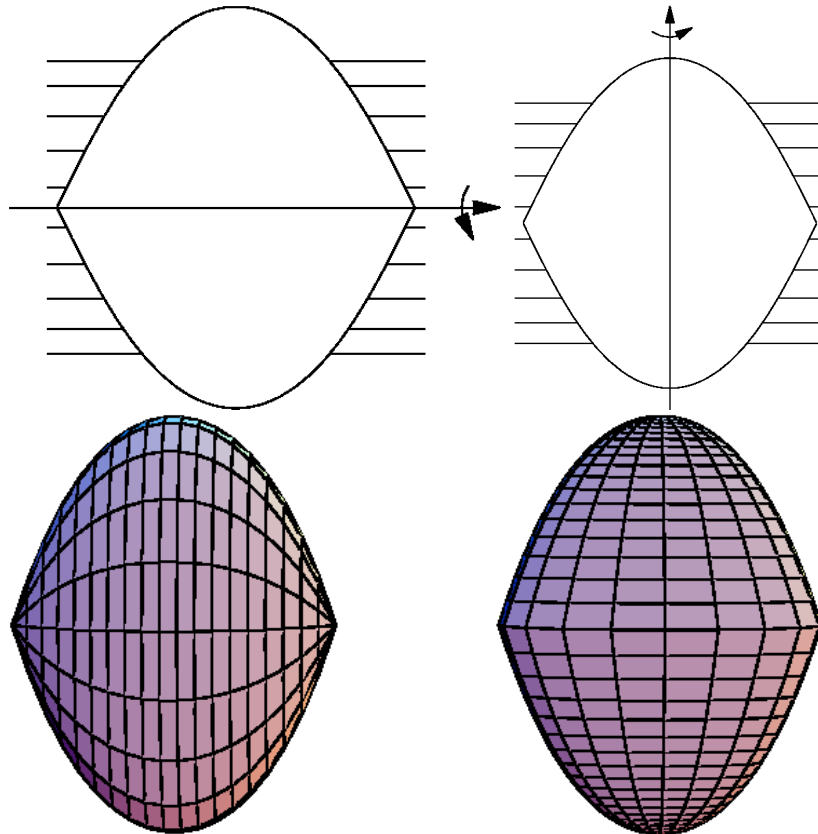


FIG. 5.12 – Si la construction de Wulff est identique en deux dimensions, la forme tridimensionnelle des gouttes diffère selon l'organisation des lamelles en plan ou en cylindres. Les gouttes 3D présentent soit deux points singuliers (lamelles empilées en cylindres : FIG. 5.4 et 5.19), soit une ligne équatoriale singulière (lamelles planes : FIG. 5.2).

Les autres empilements de lamelles sont plus difficiles à interpréter et nécessitent une étude particulière pour chacun d'entre eux. Nous survolons simplement le cas de l'empilement sphérique à titre d'exemple.

On recherche les formes d'équilibre des gouttes de phase L_α dont les couches smectiques restent centrées autour d'un point singularité et ne présentent pas d'autres défauts. On fait l'hypothèse que le terme de courbure peut être négligé dans l'équation de GIBBS-THOMSON associée à ce problème⁵. Il faut donc minimiser l'énergie interfaciale

4. La construction correspondant à des lamelles planes.

5. ce point est déjà litigieux car ces empilements ne sont observés que dans des gouttes de petite

de la goutte tout en respectant l'empilement sphérique. Ce problème n'a pas été résolu analytiquement. Aussi je présenterai les deux cas limite des fortes et faibles dilutions.

Aux faibles dilutions ($\phi_w < 0,75$), la forte anisotropie de l'énergie interfaciale impose pour seul angle de contact θ_0 sur presque toute l'interface. On retrouve la forme de la FIG. 4.5 dont le profil est celui d'une spirale logarithmique. Aux fortes dilutions ($\phi_w > 0,9$), l'anisotropie est faible au-dessous de θ_0 , les formes minimisant l'énergie interfaciale tendent alors vers des sphères (solution du problème à anisotropie nulle) dont le centre n'est pas nécessairement le centre de l'empilement⁶ (centre de la croix de Malte entre polariseur et analyseur dans la FIG. 5.13). Enfin, entre ces deux situations extrêmes, le profil en spirale logarithmique ajuste de moins en moins bien la forme du germe qui présente toute une plage d'orientations différentes de θ_0 (FIG. 5.14).

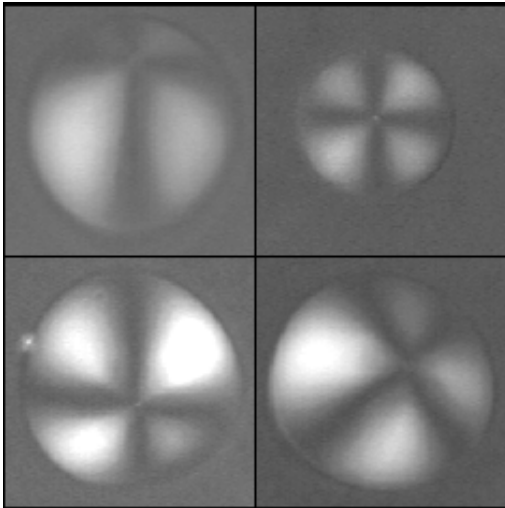


FIG. 5.13 – Dans les régions diluées ($\phi_w > 0,91$), l'anisotropie est faible et la forme des gouttes à empilement lamellaire sphérique est proche d'une sphère. Les centres de l'empilement et de la goutte ne coïncident pas nécessairement. Diamètres des gouttes voisins de $20 - 30\mu\text{m}$.

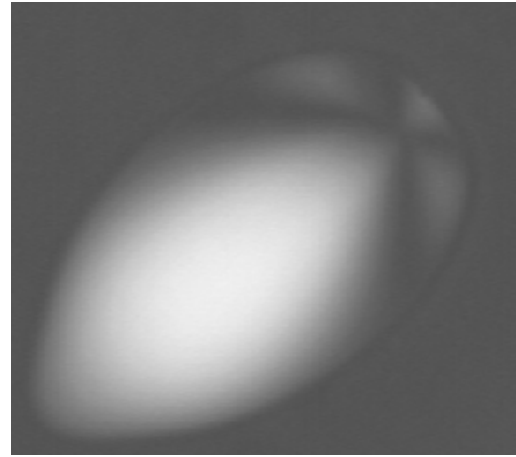


FIG. 5.14 – Dans les régions moyennement dilués ($\phi_w = 80 - 90\%$), l'angle des lamelles à l'interface n'est plus égal à θ_0 partout. Le profil d'une goutte à empilement sphérique, n'est plus parfaitement ajusté par une spirale logarithmique mais est plus compact.

5.4.2 Interface L_α - L_3 libre

Dans les capillaires cylindriques précédents (diamètre $300\mu\text{m}$), lorsque les deux phases sont en quantités voisines (ce qui peut être obtenu soit en augmentant h/c , soit taille et l'on a vu que cette approximation n'était plus valable aux grandes courbures.

6. Nous verrons un cas différent en 3^e partie: lorsque l'orientation $\theta = 0$ est préférée, les gouttes sont également des sphères mais les deux centres coïncident.

en diminuant la température), les deux phases se séparent et une interface libre est alors créée. Sa forme au voisinage de l'axe, déjà remarquée dans [78], est un cône de révolution (voir FIG. 5.15). D'après ce qui précède, il est trivial de vérifier qu'il s'agit bien de la surface d'énergie interfaciale minimale lorsque l'orientation de l'interface est θ_0 . En effet, cette géométrie minimise à la fois l'aire de l'interface (avec la contrainte $\theta < \theta_0$) et l'énergie interfaciale σ et donc minimise l'énergie interfaciale totale. L'utilisation de cette géométrie permet donc de prolonger la mesure de θ_0 dans les régions concentrées.

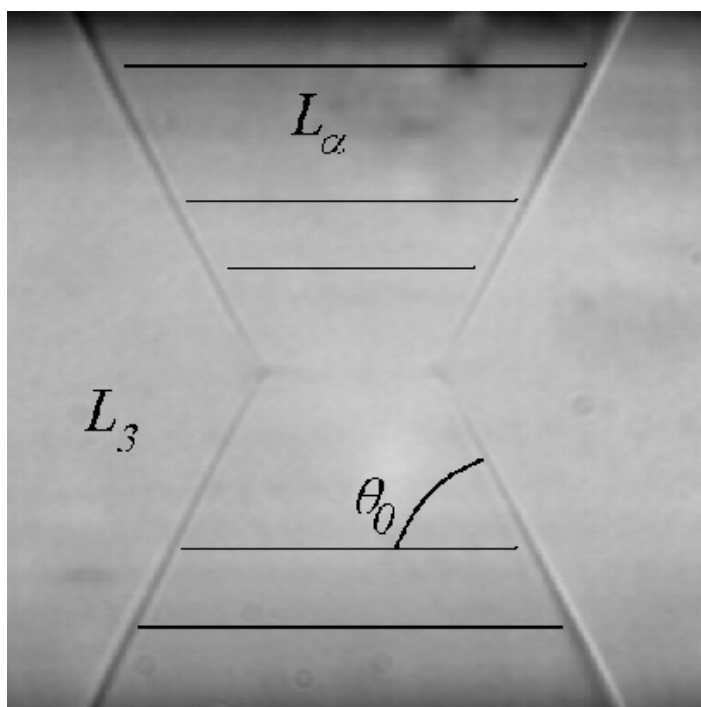


FIG. 5.15 – En capillaire cylindrique, les interfaces libres entre les phases L_α et L_3 sont des cônes d'orientation θ_0 . Ici, une région lamellaire d'empilement cylindrique est prise en sandwich entre deux domaines L_3 .

5.4.3 Facettage surfacique et volumique

Que se passe-t-il lorsque l'on force un cristal à adopter une orientation interdite? Il est bien connu depuis le travail de HERRING [82], qu'une telle interface est déstabilisée localement par l'apparition d'une structure en vallées et collines («hill-and-valley instability»). En effet, l'énergie d'une telle instabilité, FIG. 5.16, sera plus basse que la surface plane dès que ces orientations n'apparaissent pas sur la forme d'équilibre. De telles instabilités ont été observées expérimentalement et étudiées à l'interface Sm-A/Sm-B dans [79, 50].

Dans le cas présent, ce phénomène concerne toutes les orientations globales d'angle plus grand que θ_0 , soit les situations où les lamelles sont orientées quasi-perpendiculairement à l'interface. L'angle de l'instabilité est l'angle le plus proche des orientations interdites, c'est à dire θ_0 (voir FIG. 5.16). Les aspects dynamiques liés à cette propriété (par exemple la formation du bâtonnet de la FIG. 4.3) seront étudiés plus en détail CHAP. 8, mais ce qu'il doit être retenu ici est la conséquence suivante. La phase lamellaire présentant une orientation de ses couches perpendiculaires à l'interface (que ce soit imposé ou obtenu spontanément pendant sa croissance) voit cette interface facettée par l'instabilité de HERRING. Cette instabilité n'étant pas d'origine dynamique, elle subsiste notamment dans les bâtonnets au temps longs (voir FIG. 5.17).

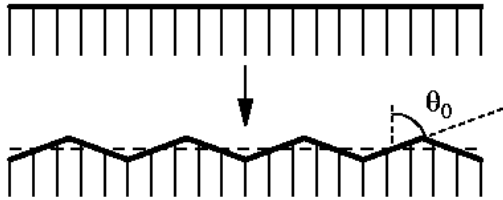


FIG. 5.16 – L'instabilité de Herring se produit lorsque l'orientation globale d'une interface n'apparaît pas dans la forme d'équilibre. L'interface se désabilise spontanément en vallées et collines en créant des orientations non-interdites. Dans le cas étudié, cette orientation est θ_0 , l'orientation la plus proche du domaine d'orientations interdites.

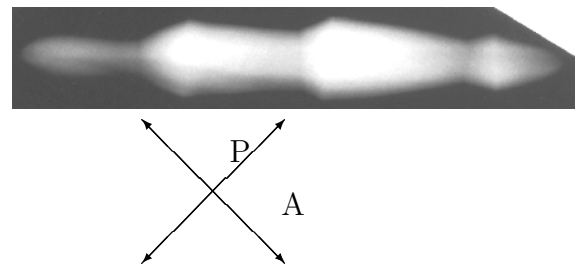


FIG. 5.17 – Les bâtonnets ayant formé, au cours de leur croissance, des orientations globales interdites présentent des lignes anguleuses qui ne disparaissent pas au cours du temps.

L'interface L_α - L_3 présente donc deux types de facettage :

- Le facettage en surface concerne les orientations proches de $\pi/2$. L'instabilité en « vallées et collines » fait apparaître l'orientation préférentielle θ_0 . Elle est d'origine locale et donc est présente à toutes les tailles caractéristiques.
- Les orientations proches de $\theta = 0$ (orientation parallèle des couches à l'interface de la FIG. 4.6) ne sont pas déstabilisées en surface mais, dans les régions de forte anisotropie, elles sont déformées par un « facettage volumique », se traduisant par la création de défauts (FIG. 4.8 et 5.6). Ce phénomène résultant d'une compétition entre les énergies de courbure et les effets de surface, dépend de l'épaisseur de la phase lamellaire, comme nous le verrons CHAP. 6.

5.5 Conclusion

L'analyse de la forme de gouttes à l'équilibre nous a permis d'obtenir la fonction $\sigma(\theta)$ à une homothétie près. Cette grandeur présente des caractéristiques originales (orientations interdites même dans les régions diluées) et se caractérise par un facettagage de l'interface L_α - L_3 à un angle θ_0 ne correspondant à aucune symétrie des deux phases. La forme de la fonction $\sigma(\theta)$ nous a permis d'expliquer la plupart des phénomènes qui ne relèvent que des propriétés thermodynamiques de l'interface (formes diverses de gouttes proches de l'équilibre ...). En particulier la présence d'orientations interdites déstabilise les orientations globales d'angle $\theta > \theta_0$ et ces orientations ne seront en effet jamais observées dans le domaine de coexistence. Au contraire, les orientations ($\theta < \theta_0$) sont observées mais sont déstabilisées par l'apparition de défauts macroscopiques. Il nous reste donc à étudier en détail le «facettagage volumique» des phases lamellaires avant d'aborder les aspects dynamiques de la croissance.

Nous n'avons pas abordé l'origine de ces propriétés originales de $\sigma(\theta)$. Des modèles simples seront proposés dans les CHAP. 10 et CHAP. 11.

Annexe 5A : équation de Gibbs-Thomson généralisée à 2D.

Nous étudions ici le cas bidimensionnel représenté en FIG. 5.18. Soit un monocristal à l'équilibre, d'énergie interfaciale $\sigma(\nu)$. Nous appellerons Δf la variation d'énergie libre volumique entre le cristal et sa phase isotrope. Envisageons un déplacement de l'interface de $\delta h(s)$, fonction de l'abscisse curviligne s . La variation d'énergie libre d'origine volumique s'écrit alors :

$$\delta\mathcal{F}_V = - \oint \Delta f \delta h ds \quad (\text{A.1})$$

La variation d'énergie libre d'origine surfacique est due à la variation d'aire (de $\frac{\delta h}{R} ds$ où $R = -\frac{ds}{d\nu}$ est le rayon de courbure de l'interface), mais également aux changements d'orientation de l'interface (de $\delta\nu = \frac{d\delta h}{ds}$):

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F}_S &= \oint \sigma(\nu + \delta\nu) \left(1 + \frac{\delta h}{R}\right) ds - \oint \sigma(\nu) ds \\ &\approx \oint \left[\sigma(\nu) \frac{\delta h}{R} + \frac{d\sigma}{d\nu} \frac{d\delta h}{ds} \right] ds \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

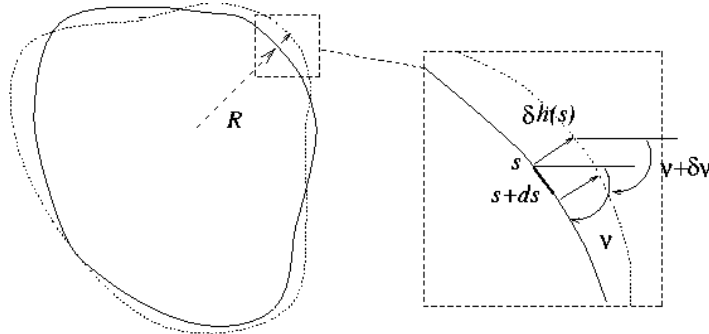


FIG. 5.18 – Notations utilisées dans l'annexe 5A.

La variation d'énergie libre totale s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{F} &= \oint \left[-\Delta f \delta h + \sigma(\nu) \frac{\delta h}{R} + \frac{d\sigma}{d\nu} \frac{d\delta h}{ds} \right] ds \\ &= \oint \left[-\Delta f \delta h + \sigma(\nu) \frac{\delta h}{R} + \frac{d^2\sigma}{d\nu^2} \frac{\delta h}{R} \right] ds, \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

car $d \cdot / ds = -d \cdot / R d\nu$ (intégration par parties). L'équilibre thermodynamique se traduit donc par :

$$R\Delta f = \sigma(\nu) + \frac{d^2\sigma}{d\nu^2}, \quad (\text{A.4})$$

équation se résolvant à l'aide d'une construction de WULFF (CHAP. 1). Dans le cas simple où σ est constant, le rayon de courbure des gouttes l'est aussi et les formes des gouttes sont des disques.

Annexe 5B : analyse des profils et construction de Wulff.

À partir d'un profil de goutte typique (FIG. 5.19), la forme de la goutte est ajustée par un polynôme pair P_6 de degré 6, $\rho = P(z)$. La construction de WULFF est ensuite obtenue numériquement selon la construction décrite FIG. 5.19.

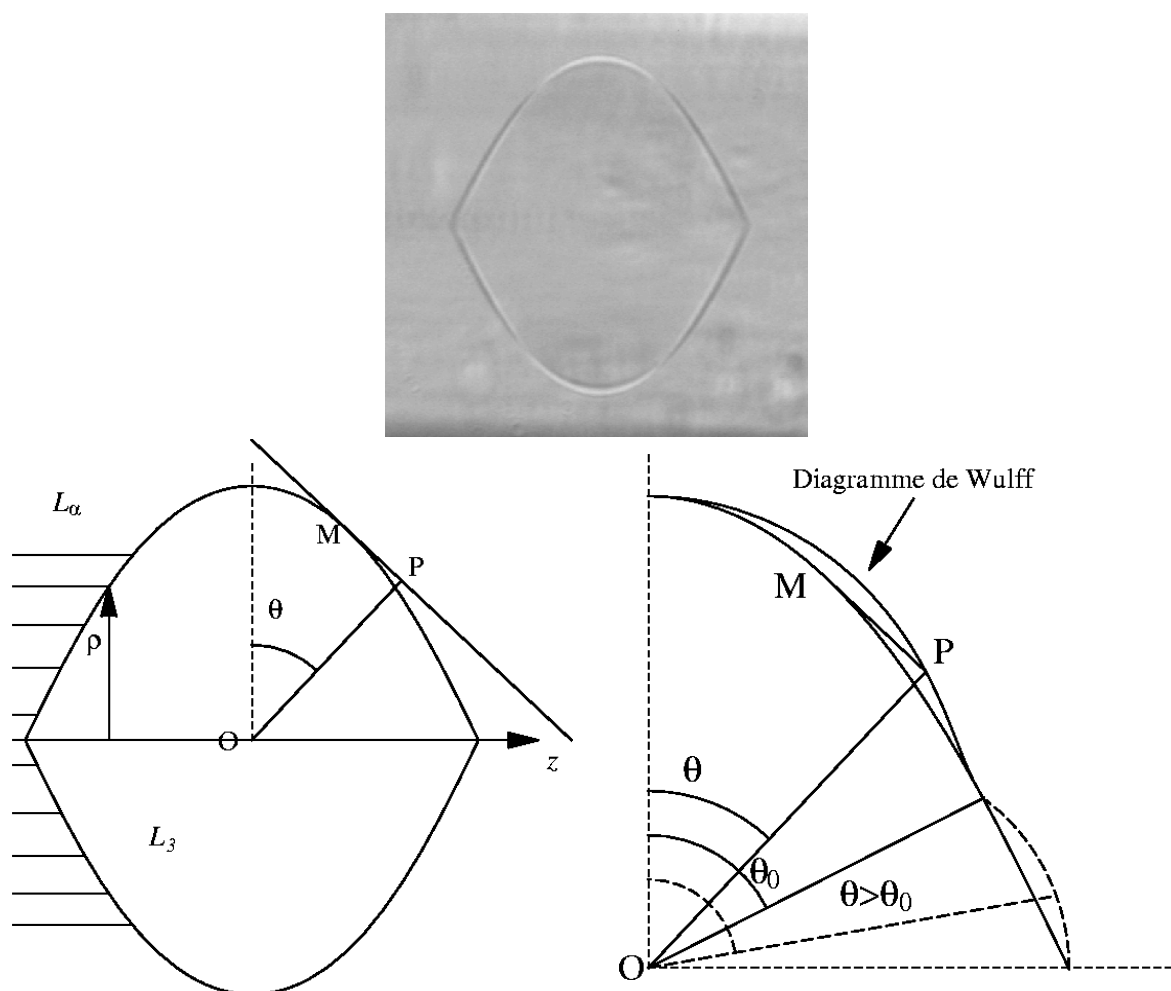


FIG. 5.19 – Goutte de phase éponge dans la phase L_α , pour une dilution de $\phi_w = 0,82$. L'étude de son profil permet de connaître $\sigma(\theta) = OP$.

Remarquons que seule la région pour laquelle $\theta < \theta_0$ peut être caractérisée à partir de la forme de la goutte. Néanmoins, si on définit formellement $\sigma(\theta)$ aux grandes orientations, les valeurs prises par cette grandeur doivent être supérieures à la valeur représentée en pointillé FIG. 5.19, pour que l'orientation θ ne soit pas présente dans la forme de la goutte. La partie de courbe (en pointillé) ainsi définie a pour équation en

polaire:

$$\begin{aligned}\frac{\sigma(\theta)}{\sin \theta} &= \frac{\sigma(\theta_0)}{\sin \theta_0} \\ \sigma(\theta) &= \frac{\sigma(\theta_0) \sin \theta}{\sin \theta_0}\end{aligned}\tag{B.1}$$

Cette courbe est un arc de cercle et on vérifie qu'elle correspond bien à la frontière de la condition habituelle de stabilité d'une interface (voir par exemple [42]) :

$$\tilde{\sigma} = \sigma + \sigma'' > 0.\tag{B.2}$$

Cette remarque permet ainsi de définir formellement une limite inférieure aux valeurs prises par $\sigma(\theta > \theta_0)$ et montre que l'angle θ_0 est un point de rebroussement de la fonction $\sigma(\theta)$ (cf. FIG. 5.10).

Chapitre 6

Les défauts de la phase L_α

LA CROISSANCE de la phase L_α dans la phase L_3 ne se traduit pas seulement par des instabilités d'interface de même nature que celles rencontrées dans les études classiques de solidification des solides et autres cristaux liquides, mais également par la nucléation et la croissance de défauts macroscopiques, l'un des phénomènes les plus visibles dans la morphologie des germes L_α . La bonne lisibilité de la texture des bâtonnets permet une étude fine de ces défauts, contrairement à l'étude de la phase L_α en échantillons épais.

Ce chapitre est donc consacré aux défauts macroscopiques présents dans les bâtonnets et couches lamellaires minces au repos. Dans une première partie, nous caractériserons ces défauts, ce qui nous amènera à étendre l'approximation géométrique habituelle des smectiques pour les phases L_α . Ce travail nous permettra d'expliquer la présence de défauts autres que les coniques focales et de décrire la structure des réseaux dans les couches minces lamellaires FIG. 4.8 et 5.6. Enfin, cette approche nous amènera dans une dernière section plus théorique, à réfléchir sur la validité de l'approximation géométrique des smectiques et à proposer une méthodologie pour trouver les textures avec conditions aux limites imposées, applicable aux lamellaires dans les situations les plus simples.

6.1 Observations en microscopie optique

6.1.1 Techniques expérimentales

Les observations décrites dans ce chapitre ont été obtenues sur une phase éponge de composition $\phi_{eau} = 0,7$, $h/c \approx 1,12$, dont la transition L_3-L_α débute autour de $40^\circ C$ et se termine au voisinage de $65^\circ C$. Les échantillons (capillaires de 200, 300 ou $400\mu m$)

sont introduits dans la platine chauffante et observés sous microscope entre polariseurs et analyseurs croisés. Les organisations lamellaires macroscopiques sont alors étudiées par rotation de l'échantillon et observation des lignes d'extinction, puis déterminées à partir de considérations géométriques simples et des singularités présentes.

La croissance libre des bâtonnets obtenue par un saut brutal de quelques degrés, conduit à l'apparition des défauts classiques des Sm-A : les coniques focales. Comme nous l'avons déjà remarqué CHAP. 4, elles sont moins nombreuses et peu présentes dans les germes de petite taille. Par contre, d'autres singularités sont présentes : il s'agit de surfaces courbes sur lesquelles le champ du directeur n'est plus défini (se reporter aux FIG. 4.4 et 4.7). Il faut donc conclure que la description habituelle des défauts dans les Sm-A, rappelée CHAP. 1, ne suffit pas à décrire l'organisation des couches. Si l'approximation géométrique semble valide pour décrire l'organisation de domaines isolés, chaque organisation distincte se raccorde aux autres selon ces défauts de surface inexistantes, ou peu visibles, dans les Sm-A.

6.1.2 Le bâtonnet « glaive I »

Le bâtonnet le plus simple présentant l'un de ces défauts a été décrit FIG. 4.4, nous l'appellerons bâtonnet « glaive I ». Il est fréquemment obtenu en croissance rapide, résultant d'une augmentation brutale de la température de l'échantillon de plus de 5°C ¹. Ce bâtonnet peut ensuite être étudié pendant une durée typique d'une heure, avant qu'il ne disparaisse rapidement au contact des parois, son déplacement étant dû à la faible différence de densité avec la phase L_3 . Pour le confort du lecteur, nous rappelons son allure FIG. 6.1.

Le corps de ce bâtonnet est constitué d'un empilement de lamelles coniques alors que son extrémité est constituée d'un empilement sphérique (voir FIG. 6.2). Ces deux domaines sont séparés par une surface sur laquelle le directeur est discontinu à l'échelle des observations optiques.

6.2 Les parois de courbure dans la phase L_α

Les défauts les plus courants dans les phases lamellaires sont les DCFs des Sm-A décrites en détail dans les références [24, 28, 26, 25, 83]. Les bâtonnets de Sm-A ont ainsi été décrits comme une assemblée de DCFs avec éventuellement des défauts points [24, 28, 27].

1. La nucléation et l'apparition de ce type de bâtonnet seront décrits en détail dans le CHAP. 8

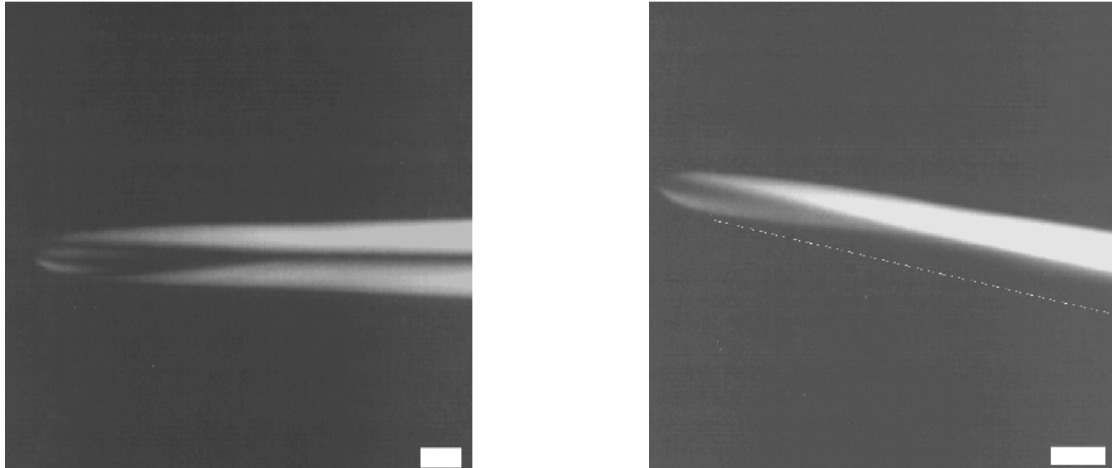


FIG. 6.1 – Extrémité du bâtonnet «glaive I», composée d'un empilement sphérique au contact d'un empilement conique. Barre $\approx 20\mu\text{m}$.

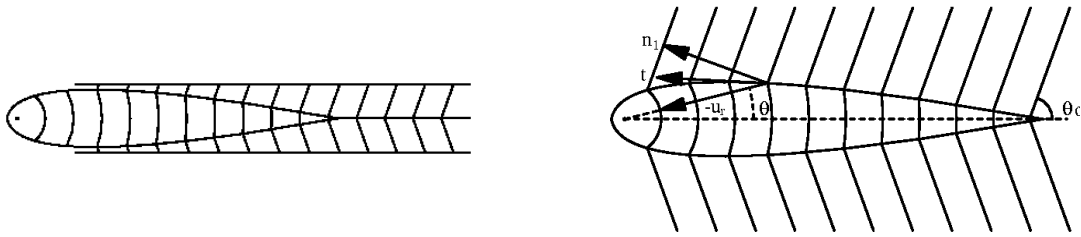


FIG. 6.2 – À gauche: organisation des lamelles dans le bâtonnet de la FIG. 6.1
À droite: les plans tangents de la surface de discontinuité SD sont les plans bissecteurs des organisations lamellaires.

Il existe néanmoins, dans d'autres systèmes smectiques, des défauts supplémentaires conservant le parallélisme des membranes. Ainsi les textures *chevron* dans les Sm-Cs (voir [84] et ses références) montrent l'existence de paroi de discontinuité du directeur. Plus rares, dans les Sm-A au voisinage de la transition Sm-A-Sm-C , des observations semblables de *chevrons* sont décrites dans les références [85, 86]. Enfin les copolymères diblock en phase lamellaire présentent des défauts parois («*tilt boundaries*»), parois observées en microscopie électronique à transmission (T.E.M.) et modélisés dans [87]. Tous ces défauts ont été modélisés en utilisant des expressions de l'énergie de déformation smectique «à la LANDAU-DE GENNES» (ref. [84, 88, 89] pour les Sm-C et [90] pour les Sm-A). L'un des paramètres déterminants dans ces modèles est l'inclinaison des molécules par rapport aux couches. Pour le système lyotrope étudié, ce terme n'est pas très pertinent (comme pour les copolymères diblocks d'ailleurs), puisque les couches entre les membranes sont composées de solvant.

Je me suis donc inspiré d'un modèle plus simple de parois de courbure, modèle classique de la littérature sur les smectiques (voir [13, 91, 30]), mais peu utilisé pour

expliquer les observations de texture, contrairement aux empilements de coniques focales².

6.2.1 Modélisation des parois

Nous partirons donc du modèle simple décrit dans les références [13, 91]. Loin de la région $x = 0$, l'orientation des couches dans chaque demi-espace diffère par une rotation d'angle 2ω (voir FIG. 6.3). La texture recherchée, invariante par translation

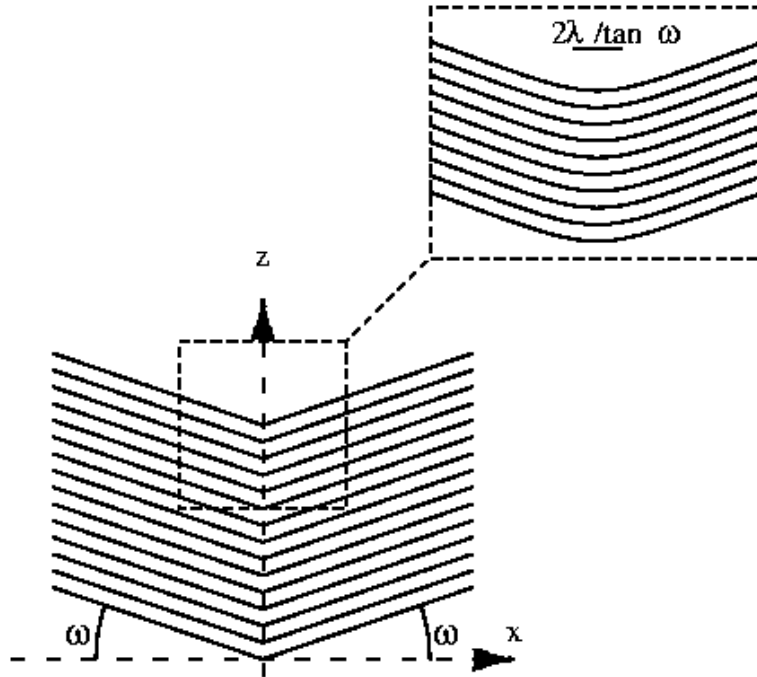


FIG. 6.3 – *Paroi de courbure aux échelles optique et nanométrique.*

le long de z , minimise l'énergie totale smectique, constituée d'un terme de courbure et d'un terme de compression :

$$E_w = \iiint \frac{K}{2} (c_1 + c_2)^2 + \frac{\bar{B}}{2} \left(1 - \frac{d}{d_0}\right)^2 d\tau \quad (6.1)$$

où $K = \kappa/d_0$ est le module de courbure de la phase lamellaire, c_1 et c_2 les rayons de courbure principaux (ici $c_2 = 0$), d la distance locale entre les couches et d_0 sa valeur sans compression. Dans la limite des petits angles³ $\omega \ll 1$, l'énergie par unité de surface de la paroi est [13] :

$$\mathcal{E}_w = \frac{2K}{3\lambda} \omega^3 \quad (6.2)$$

2. Le cas est différent dans les hexagonaux où les parois de courbures sont facilement observables (voir [13, 92, 93])

3. Nous donnons la solution exacte dans l'approximation de l'élasticité smectique en Annexe 6A.

où la longueur de pénétration smectique $\lambda = \sqrt{K/\bar{B}}$ est de l'ordre de d_α . La largeur de la paroi est donnée par $l \approx 2\lambda/\omega$, qui reste une longueur mésoscopique (les valeurs typiques $\lambda \approx d \approx 10^{-8}\text{m}$ et $\omega \approx 10^\circ$, donnent $l \approx 0,1 \mu\text{m}$). Une paroi de courbure se traduit donc par une discontinuité du directeur à l'échelle optique même si sa caractéristique première est la continuité des couches.

6.2.2 Les parois de courbure en microscopie optique

Le formalisme précédent a été largement utilisé dans les hexagonaux pour expliquer de nombreuses observations de paroi (voir [93]). Dans les Sm-*A* les observations de parois sont rares et à ma connaissance il n'existe pas d'étude optique et de règles géométriques semblables à celles obtenues pour les *DCFs*. Nous nous proposons ici d'établir ces règles en supposant que ces parois sont de courbures (donc symétriques).

Si aucune précaution expérimentale n'est prise, les rayons de courbure \mathcal{R} des couches lamellaires sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon (ou de la taille du bâtonnet c.-à-d. de l'ordre de $10 \sim 100 \mu\text{m}$). Les parois de courbures ne peuvent donc être des surfaces planes aux échelles optiques comme le suggère la FIG. 6.3 mais plutôt des surfaces courbes de discontinuité du directeur. Pour préciser ce dernier point, on peut définir trois échelles d'observations \mathcal{S} :

- une échelle microscopique $\mathcal{S}_1 \leq l$ dans laquelle la description est continue (continuité des lamelles et de leur directeur) ;
- une échelle mésoscopique $l \leq \mathcal{S}_2 \ll \mathcal{R}$ où la description est celle d'une paroi plane, le directeur est discontinu, les lamelles sont continues (voir FIG. 6.3) ;
- une échelle macroscopique $\mathcal{S}_3 \approx \mathcal{R}$ pour laquelle le directeur est discontinu, les lamelles sont continues mais la paroi est une surface courbe.

De façon évidente, dans le cadre du modèle de paroi de courbure, il existe une relation entre la surface de discontinuité (notée SD) et les textures lamellaires qu'elle sépare. Pour préciser ce point, considérons les champs de directeurs $\vec{n}_1(\vec{P})$ et $\vec{n}_2(\vec{P})$ de deux empilements smectiques quelconques LO_1 et LO_2 (voir la FIG. 6.4). Localement, la surface SD séparant les deux empilements est décrite par une paroi de courbure plane si les rayons de courbure sont plus grands que l . Dans ce cas, son plan tangent $\Pi(\vec{P})$ est le plan bissecteur des deux empilements. $\Pi(\vec{P})$ est alors défini par les deux vecteurs tangents $\vec{t}_1(\vec{P}) = \vec{n}_1(\vec{P}) \times \vec{n}_2(\vec{P})$ et $\vec{t}_2(\vec{P}) = \vec{n}_1(\vec{P}) + \vec{n}_2(\vec{P})$ (ou bien plus simplement par un vecteur normal $\vec{t}_3(\vec{P}) = \vec{n}_1(\vec{P}) - \vec{n}_2(\vec{P})$). On construit ainsi dans tout l'espace, à partir des deux champs de directeur, un champ de plans tangents $\Pi(\vec{P})$

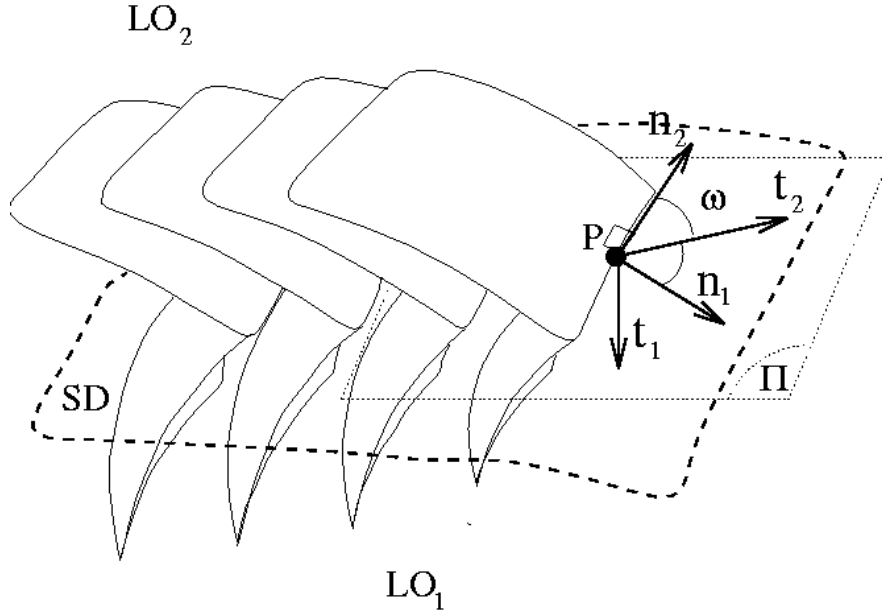


FIG. 6.4 – Paroi de courbure à l'échelle optique entre deux organisations lamellaires quelconques.

qui définit des surfaces SDs si et seulement si le champ de vecteur $\vec{t}_3(\vec{P})$ vérifie la condition d'intégrabilité suivante:

$$\vec{t}_3 \cdot \vec{\nabla} \times \vec{t}_3 = \vec{0} \quad (6.3)$$

Or les empilements LO_i ($i = 1$ ou 2) sont des organisations smectiques géométriques, dont les couches sont des surfaces parallèles, c.-à-d. $\vec{\nabla} \times \vec{n}_i = \vec{0}$. La condition eq. 6.3 est donc vérifiée et les surfaces SDs se construisent en résolvant:

$$\begin{cases} \frac{\partial \vec{P}}{\partial u} = \vec{t}_1(\vec{P}) \\ \frac{\partial \vec{P}}{\partial v} = \vec{t}_2(\vec{P}) \end{cases} \quad (6.4)$$

où (u, v) paramétrisent une surface SD .

Les surfaces SDs peuvent être encore plus aisément obtenues en utilisant les « fonctions potentiels » dont dérivent les empilements LO_i . En effet $\vec{\nabla} \times \vec{n}_i = \vec{0}$ entraîne l'existence d'un potentiel φ_i dont dérive \vec{n}_i c.-à-d. $\vec{n}_i = \vec{\nabla} \varphi_i$. On peut alors écrire :

$$\vec{t}_3 = \vec{\nabla}(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (6.5)$$

Donc les surfaces SDs sont les équipotentielles⁴ de $\varphi = \varphi_1 - \varphi_2$. En utilisant ce formalisme, l'énergie de la paroi s'écrit :

$$E_w = \frac{2K}{3\lambda} \iint_w \omega^3 dS \quad (6.6)$$

4. Remarquez qu'en général $\vec{\nabla} \times (\vec{t}_3 / \|\vec{t}_3\|) \neq \vec{0}$, les surfaces SDs ne sont donc pas parallèles.

où $2\omega \approx \|\vec{\nabla}\varphi_1 \times \vec{\nabla}\varphi_2\|$.

6.2.3 Application

Appliquons ces considérations au bâtonnet «glaive I». Nous avons reporté FIG. 6.2 les normales des empilements sphérique et conique dans un plan contenant l'axe de révolution du bâtonnet. La trace de SD dans ce plan est la courbe bissectrice des directeurs. En coordonnées polaires, la normale des couches coniques est $\vec{n}_1 = -\cos(\theta + \eta)\vec{u}_r + \sin(\theta + \eta)\vec{u}_\theta$ où η prend pour valeur $\frac{\pi}{2} - \theta_0 \approx 20^\circ$ ($\vec{n}_1 = \vec{\nabla}\varphi_1$ avec $\varphi_1 = -r \cos(\theta + \eta)$) et la normale de l'empilement des couches sphériques est $\vec{n}_2 = -\vec{u}_r$ ($\varphi_2 = -r$). Le vecteur tangent de la courbe bissectrice est donc

$$\vec{t} = -(\cos(\theta + \eta) + 1)\vec{u}_r + \sin(\theta + \eta)\vec{u}_\theta \quad (6.7)$$

L'équation de la paroi $r(\theta)$ est ainsi donnée par:

$$\frac{1}{r} \frac{dr}{d\theta} = -\frac{\cos(\theta + \eta) + 1}{\sin(\theta + \eta)} = -\frac{1}{\tan\left(\frac{\theta + \eta}{2}\right)} \quad (6.8)$$

$$r(\theta) = \frac{r_0}{\sin^2\left(\frac{\theta + \eta}{2}\right)} \quad (6.9)$$

Cette famille de surfaces décrit également l'ensemble des équipotentielles de $\varphi = r - r \cos(\theta + \eta)$.

Le paramètre libre r_0 est déterminé par la condition suivante: la plus grande section latérale de l'empilement sphérique est proche du rayon r_b du corps cylindrique du bâtonnet, c.-à-d. $r_0/\sin \eta \approx r_b$. La comparaison entre la surface obtenue (reportée FIG. 6.2) et la surface de discontinuité observée est bonne, en utilisant l'angle η obtenu à partir de l'extinction des branches du bâtonnet. Avant de clore cette section, remarquons que :

- Ces défauts s'allongent dans les régions plus concentrées (FIG. 6.5) car η diminue puisque θ_0 augmente (CHAP. 5).
- Le centre de l'empilement des couches sphériques est parfois légèrement décalé par rapport à l'axe du cylindre. La construction rend compte de ce décalage (FIG. 6.5).

En conclusion, les défauts de surfaces observés peuvent être modélisés par des parois symétriques. Nous avons décrit les règles géométriques qui relient l'équation d'une telle paroi aux empilements géométriques smectiques adjacents. Enfin, l'utilisation du

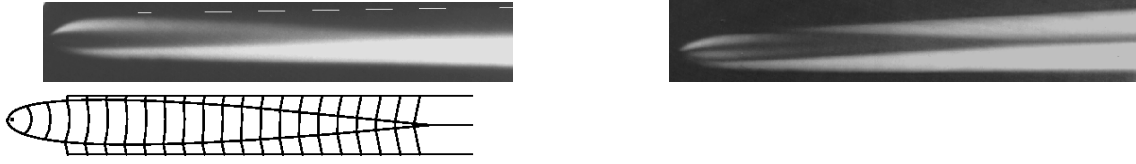


FIG. 6.5 – La construction proposée rend également compte de la forme de la paroi, lorsque la symétrie de révolution n'est plus respectée ($\phi_{w,m} = 0,6$; taille latérale $\approx 20\mu\text{m}$).

modèle de paroi de courbure permet de calculer l'énergie de la paroi, lorsque les discontinuités angulaires sont faibles. Il nous reste à comprendre maintenant les relations entre les parois et les *DCFs*.

6.3 Le rôle des parois dans le facettage volumique.

Les parois de courbure ne sont pas présentes dans les *Sm-A* (en dehors de quelques rares cas mis en évidence dans les références citées ci-dessus). En effet, une paroi de courbure se déstabilise en un ensemble de coniques focales dans les *Sm-A* [25, 30]. Dans notre système, les observations en microscopie optique montrent que les bâtonnets ne présentent de coniques focales que si leur taille est plus grande qu'une taille critique⁵ \mathcal{T}_c ; au-dessous de cette taille les gouttelettes ne présentent pas de domaines focaux, mais uniquement des parois. Cette observation est valable quel que soit le mode de croissance du bâtonnet.

Pour répondre à cette question, il faut comprendre que l'apparition des défauts dans les lamellaires est une illustration du «facettage volumique» de FOURNIER introduit CHAP. 1 et repris en Annexe 6B⁶. Comme dans les *Sm-A*, les défauts apparaissent dans les bâtonnets L_α pour diminuer l'énergie interfaciale localement, en favorisant l'ancrage préférentiel des couches.

Or le facettage volumique traduit une compétition entre les énergies élastiques et les énergies interfaciales. Les énergies des défauts parois ou *DCFs* possédant des expressions très différentes, il en résulte une compétition entre les différents défauts pour répondre à la même situation initiale.

Déterminons maintenant, les ordres de grandeur des énergies impliquées. L'ordre de grandeur de l'énergie interfaciale relaxée est de $\Delta\sigma\mathcal{T}^2$ où $\Delta\sigma$ est l'ordre de grandeur de l'anisotropie de la tension interfaciale et \mathcal{T} une taille typique de la région relaxée.

5. Pour $\phi = 0,3$, $\mathcal{T}_c \approx 20 \sim 30\mu\text{m}$.

6. Cet annexe complète également certains aspects importants du «facettage volumique» des *Sm-A*, négligés dans les études antérieures.

L'énergie d'un défaut paroi varie comme $K\omega^3\mathcal{T}^2/\lambda$ alors que celle d'un domaine focal varie⁷ comme $K\mathcal{T}$. Les domaines focaux apparaîtront donc au-delà d'une taille critique donnée par $\mathcal{T}_c \approx \lambda/\omega^3$. Le problème n'est donc pas invariant par changement d'échelle. Les parois seront donc privilégiées aux petites tailles alors que les coniques focales les remplaceront aux grandes échelles.

Pour vérifier la pertinence de l'estimation de la taille critique \mathcal{T}_c , reprenons l'exemple du bâtonnet «glaive I». Les défauts apparaissent en bout de bâtonnet pour permettre son arrêt tout en conservant l'ancrage des couches à θ_0 . Une solution alternative à la surface SD dans les bâtonnets décrits précédemment est la nucléation d'un domaine focal à son extrémité (voir Fig. 6.6).

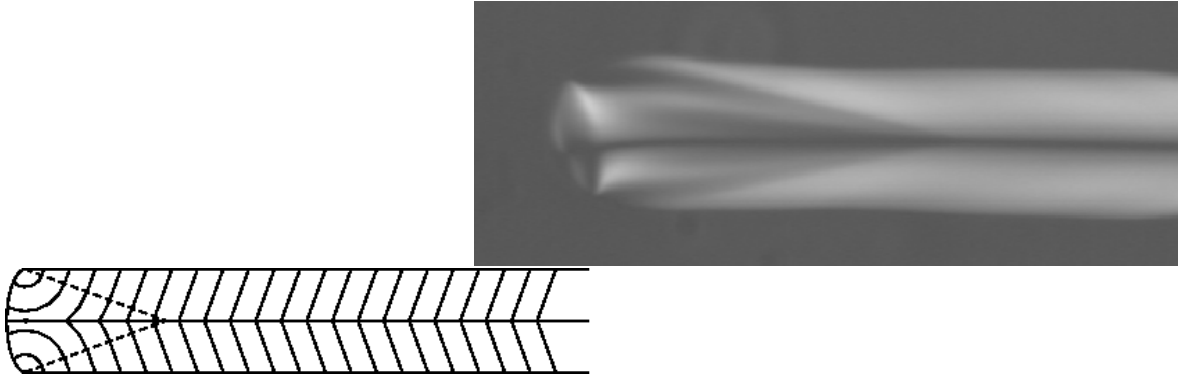


FIG. 6.6 – Un domaine focal à l'extrémité des bâtonnets «glaive I» est observé dans les gouttelettes de taille $\mathcal{T} > \mathcal{T}_c$. Ici le cylindre a pour rayon $r_b \approx 20\mu\text{m}$.

L'expression générale qui donne l'énergie d'un domaine torique de conique focale (voir la signification de ϕ_1 et ϕ_2 p.21) est [83] :

$$E_{fc} = 2\pi K a \left[\ln \frac{a}{r_c} - 2 - \frac{\bar{K}}{K} \right] (\phi_1 - \phi_2) - \pi K a \int_{\phi_1}^{\phi_2} \ln(\cos \phi) d\phi, \quad (6.10)$$

où r_c une longueur de coupure ($r_c \approx d \approx 10^{-8}\text{m}$), K le module de courbure et a le rayon de l'ellipse dégénérée en cercle. Si l'on prend en compte l'énergie de cœur présente le long de l'hyperbole (ici l'axe de révolution), on obtient une énergie totale $\alpha K \pi a$ avec $\phi_1 = 0$, $\phi_2 = \pi/2$ et $\alpha = 20 \sim 30$ (voir annexe 6C).

L'énergie de la paroi de courbure représentée FIG. 6.2 est donnée par :

$$E_w = \frac{2K}{3\lambda} \int_0^{\theta=\eta} \left(\frac{\eta + \theta}{2} \right)^3 dS \quad (6.11)$$

(la limite supérieure correspond à la plus grande section latérale de l'empilement

7. L'expression de l'énergie des coniques focales est rappelée CHAP. 1.

sphérique). Avec $\eta \ll 1$, on obtient :

$$E_w = \frac{16\pi K a^2 \eta^2}{3\lambda} \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right) \approx \frac{3K a^2 \eta^2}{\lambda} \quad (6.12)$$

où a est le rayon de la partie cylindrique. Un rayon critique $a \approx \alpha\lambda\pi/3\eta^2$ est obtenu à partir de la comparaison de ces deux termes. Au-dessus de ce rayon, les *DCF*s sont stables alors que les parois sont privilégiées en-dessous. La valeur expérimentale $\alpha\lambda = 30.10^{-8}\text{m}$ (voir section suivante), donne une valeur $a \approx 3\mu\text{m}$ qui possède approximativement l'ordre de grandeur ($a_{exp} \approx 10 \sim 15\mu\text{m}$).

En conclusion, cette partie complète les travaux antérieurs sur les bâtonnets. La hiérarchie des défauts présents dans les bâtonnets est la suivante :

- en-dessous de l'échelle optique (mais au-dessus d'une taille critique de nucléation) les bâtonnets sont sans doute constitués de bicouches planes et adoptent une forme donnée par la construction classique de Wulff [28];
- dans les bâtonnets de taille plus grande, l'énergie interfaciale est relaxée par la création de parois de courbure et de défauts points;
- au-dessus d'une taille \mathcal{T}_c , les domaines focaux apparaissent.

6.4 Association *DCF*s -parois.

La section précédente décrit la compétition des coniques focales et des parois de courbure dans le «facettage volumique». Il faut maintenant remarquer que les parois de faible angle de discontinuité ne sont pas toujours défavorisées aux grandes échelles, car les tailles critiques \mathcal{T}_c sont en ω^{-3} . Il est donc possible d'observer la coexistence de parois de courbure et de *DCF*s aux grandes échelles, lorsque des *DCF*s ne peuvent être seuls présents. Cette section va nous permettre d'étudier cette «collaboration» dans la formation des réseaux de défauts précédemment reportés dans les couches minces lamellaires (p.60 et 70). Nous en proposons ici une étude expérimentale aux petites épaisseurs, ce qui nous permettra d'obtenir des arguments quantitatifs en faveur du modèle de paroi de courbure. Les réseaux ayant été observés dans d'autres systèmes, cette étude expérimentale sera complétée par une étude théorique plus générale dans le prochain chapitre.

6.4.1 Faits expérimentaux

L'interaction entre les lamelles et la paroi des capillaires est *a priori* stérique⁸. Avec une croissance de la température suffisamment lente (typiquement un chauffage de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), la phase lamellaire croît à partir de la paroi (il n'y a pas de nucléation de germes). Les lamelles étant orientées parallèlement aux parois, l'interface est donc défavorable⁹. Au-delà d'une certaine épaisseur, un réseau hexagonal de défauts se constitue (voir FIG. 6.7 et FIG. 6.8). Ce réseau s'équilibre rapidement (typiquement

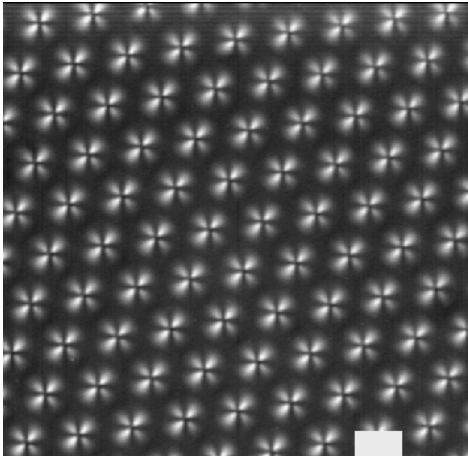


FIG. 6.7 – Réseau hexagonal de domaines focaux entre polariseurs croisés. Barre= $20\mu\text{m}$.

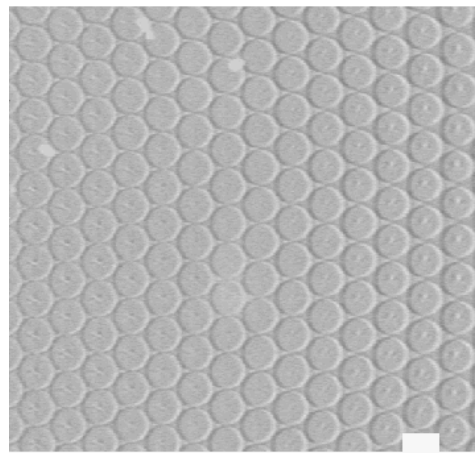


FIG. 6.8 – Réseau hexagonal de domaines focaux en lumière parallèle blanche. Barre= $20\mu\text{m}$.

en moins d'une heure). Plusieurs remarques expérimentales tendent à montrer que ces réseaux sont à l'équilibre :

- lorsqu'il est déstabilisé (saut en température ou contrainte mécanique), un réseau identique se reforme;
- en croissance rapide, lorsque les bâtonnets disparaissent au contact de la paroi, le réseau apparaît instantanément et s'équilibre rapidement (moins d'une heure);
- quelle que soit l'«histoire» du réseau, ses caractéristiques géométriques sont proches.

Mentionnons que des réseaux semblables ont été observés dans les Sm-A [24, 32, 94] (nous reviendrons sur ce point dans le chapitre suivant) et interprétés de diverses façons. Ils sont généralement décrits comme étant un ensemble de domaines de coniques focales

8. On peut négliger les premières couches soumises à des phénomènes complexes au voisinage du verre en les incorporant à la «paroi». Les lamelles suivantes répondent à l'influence de cette paroi en s'orientant parallèlement à celle-ci.

9. Rappelons que cette orientation est néanmoins possible, contrairement à l'orientation perpendiculaire qui se déstabiliserait en «vallées et collines» (instabilité de Herring vue chapitre précédent).

toriques DCFTs qui relaxent l'énergie de surface tout en satisfaisant à des conditions aux limites imposées. La stabilité des réseaux (due à la faible dépendance thermique) et le peu d'effets hystérétiques m'ont conduit à une étude quantitative des paramètres géométriques de ces réseaux.

L'étude a été menée à partir d'échantillons de composition $(h/c; \phi_{w,m}) = (1,12; 0,7)$, dans des capillaires rectangulaires de tailles $4000\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ ou d'épaisseur $400\mu\text{m}$. En augmentant lentement la température du four, on peut éviter la formation de bâtonnets et favoriser l'apparition de la phase lamellaire, qui croît à partir de la paroi du capillaire. Le diamètre des défauts est mesuré avec une précision de quelques microns. La hauteur est mesurée soit directement en géométrie latérale (voir ci-dessous) pour les petites épaisseurs, soit pour les épaisseurs plus importantes en modifiant la mise au point du microscope de l'interface au substrat et en relevant le déplacement correspondant de la platine (en tenant compte, bien sûr, de l'indice de réfraction de la phase lamellaire proche de 1,4).

L'apparition des défauts se produit lorsque la couche de phase lamellaire atteint $30 \sim 40\mu\text{m}$. L'observation de la paroi latérale du capillaire permet d'observer la forme géométrique du défaut en vue de côté (voir FIG. 6.9). L'épaisseur de capillaire $300\mu\text{m}$ est supposée suffisante pour que la zone à mi-hauteur soit représentative d'une orientation homéotrope¹⁰.

L'étude des lignes d'extinction entre polariseurs et analyseurs croisés permet de se rendre compte que la surface extérieure (le cône) est une paroi de discontinuité du directeur et que deux lignes singulières sont présentes : un cercle situé à l'interface et une ligne qui est l'axe de révolution du défaut.

6.4.2 Géométrie proposée et aspects énergétiques.

L'étude qui suit est basée sur le modèle géométrique le plus simple qui satisfait les observations et les conditions aux limites (ancrage...) observées par ailleurs¹¹. Ce modèle est représenté en coupe FIG. 6.10. On suppose que les parois sont symétriques et que l'ancrage est parfait. Cette supposition est raisonnable car les échantillons étudiés sont assez concentrés ($\phi_{w,m} = 0,7$) et l'anisotropie de tension interfaciale est importante. À partir de la surface conique externe du défaut, on trouve successivement les régions Λ , Θ et Φ . Ces régions sont séparées par des parois de second ordre (traits

10. L'observation peut également être faite en capillaire cylindrique en «vue de dessus» et «vue de côté» selon la rotation appliquée au capillaire.

11. Ce modèle sera discuté et amélioré section suivante .

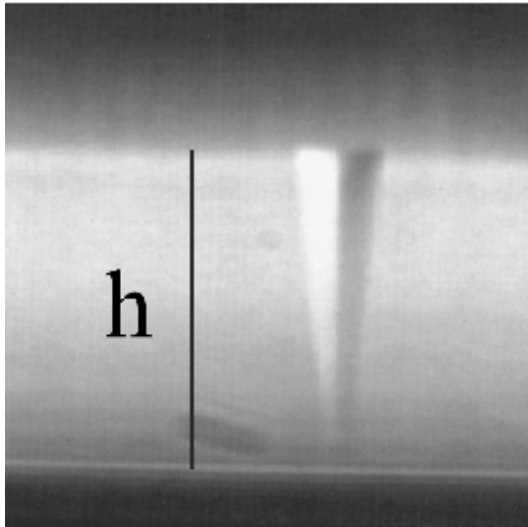


FIG. 6.9 – Vue de côté d'un défaut sur la paroi latérale d'un capillaire. Le défaut est inséré dans une couche homéotrope de phase lamellaire. $h \approx 37\mu\text{m}$.

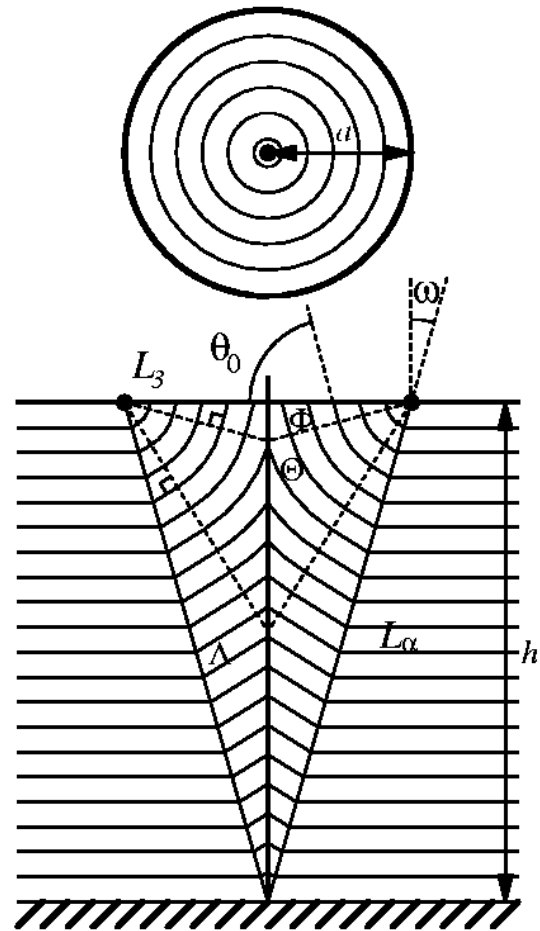


FIG. 6.10 – Modèle le plus simple remplissant les conditions aux limites et compatibles avec les observations optiques.

discontinus) sur lesquelles seuls la courbure est discontinue (pas d'énergie en première approximation). En dehors de ces lignes et parois de défauts, le parallélisme entre les couches est conservé.

À partir de ce modèle géométrique, l'analyse quantitative des observations précédentes se scinde en deux étapes :

- nucléation d'un défaut isolé dans la couche homéotrope;
- étude du réseau dans lequel les défauts sont au contact les uns des autres.

Nucléation d'un défaut

Appelons $\Delta\sigma$ la différence positive entre l'énergie interfaciale correspondant au contact tangentiel $\sigma(0)$ et celle qui correspond à l'angle de tilt $\sigma(\theta_0)$. Le gain d'énergie

de surface dû à la création d'un défaut est alors :

$$\begin{aligned}\mathcal{E}_s &= -\Delta\sigma\pi a^2 = -\Delta\sigma\pi h^2 \tan^2 \omega \\ \mathcal{E}_s &\approx -\Delta\sigma\pi h^2 \omega^2\end{aligned}\quad (6.13)$$

où 2ω est la discontinuité de la paroi, h l'épaisseur de la couche lamellaire et a le rayon du cercle (ellipse dégénérée). Les couches sont parallèles partout dans le défaut et nous pouvons négliger la compression (cette approximation classique est valable lorsque le rayon de courbure des couches est grand devant λ : cf. CHAP. 1). L'énergie de courbure E_{fc} , dérivée en se basant sur les réf.[36, 32], est ainsi composée d'un terme de courbure et d'un terme singulier le long des axes. L'angle ω étant petit (inférieur à 10°), nous considérerons que cette énergie de courbure est celle d'un demi domaine focal infini et donnée par $\alpha\pi K a$ avec $\alpha \approx 20 \sim 30$ (voir l'annexe 6C). Il vient alors :

$$\mathcal{E}_{fc} = \alpha\pi K h \tan \omega \approx \alpha\pi K h \omega \quad (6.14)$$

La discontinuité angulaire 2ω étant constante sur la paroi de courbure d'aire $\pi a^2 / \sin \omega$, l'énergie de cette paroi est dans la limite des petits angles :

$$\mathcal{E}_w \approx \frac{2K\pi h^2}{3\lambda} \omega^4 \quad (6.15)$$

L'énergie totale adimensionnée $E_t = (\mathcal{E}_s + \mathcal{E}_w + \mathcal{E}_{fc})/K\alpha^2\lambda\pi$ représentant l'énergie totale du défaut s'écrit selon :

$$E_t = -\Phi x^2 \omega^2 + x\omega + 2x^2 \omega^4 / 3 \quad (6.16)$$

où $\Phi = \Delta\sigma\lambda/K$ et $x = h/\alpha\lambda$.

Montrons que cette formulation de l'énergie du défaut décrit correctement les faits expérimentaux. Pour des petites épaisseurs ($x \rightarrow 0$), E_t prend des valeurs strictement positives quelle que soit la valeur de ω , aucun défaut n'est donc présent. Lorsque x croît, il existe une épaisseur critique $x_c = 3/4\omega_c^3$, pour laquelle le minimum de E_t s'annule¹² à la valeur critique $\omega_c = \sqrt{\Phi/2}$. Les mesures expérimentales donnent $\omega_c = 0,18 \pm 0,01$ rad., c.-à-d. $\Phi \approx 0,065$. Cette valeur est en bon accord avec ce qui est attendu: le calcul à partir des ordres de grandeur $\Delta\sigma \approx \sigma/10$, $\sigma \approx \kappa/d_3^2$ (voir 3^e partie) et $d_3 \approx 1,2d_\alpha$ [78, 95] donne $\Phi \approx 0,07$. La hauteur critique $h_c \approx 35 \sim 40\mu\text{m}$ donne également le produit $\alpha\lambda = 4\omega_c^3 h_c / 3 \approx 3.10^{-7}\text{m}$ qui est également satisfaisant car $\alpha \approx 20 \sim 30$ (voir l'annexe 6C) et $\lambda \approx d_\alpha \approx 10^{-8}\text{m}$ pour cette dilution.

L'évolution de E_t et l'apparition des défauts en fonction de l'épaisseur sont illustrées dans la FIG. 6.11, pour les valeurs $\alpha\lambda = 30.10^{-8}\text{m}$ et $\Phi = 0,065$.

12. Le couple (x_c, ω_c) est solution du système $(E_t(\omega) = 0, E'_t(\omega) = 0)$.

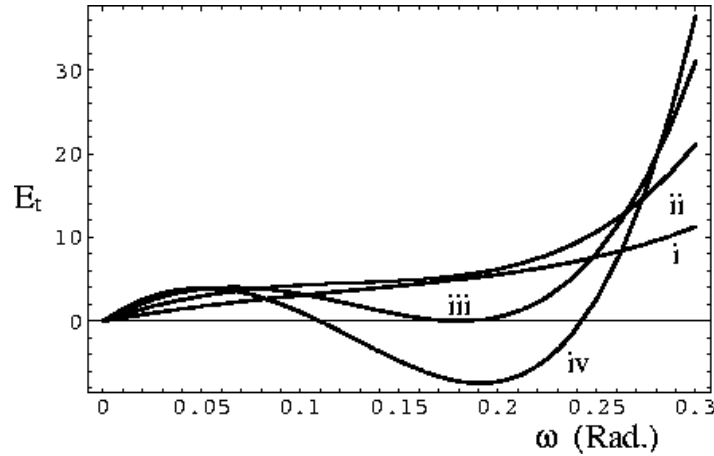


FIG. 6.11 – Énergie totale d'un défaut isolé en fonction de l'angle ω , pour différentes valeurs de x : i) $x = 40$, ii) $x = 80$, iii) $x = 128$, iv) $x = 160$.

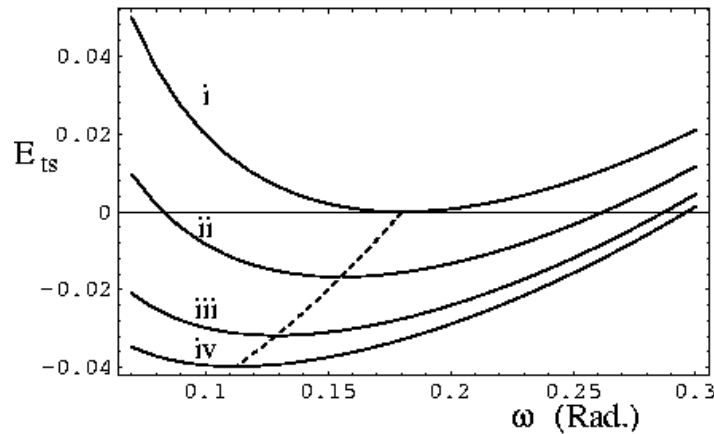


FIG. 6.12 – Énergie totale par unité de surface d'un réseau, correspondant à une épaisseur i) $x = 128$, ii) $x = 200$, iii) $x = 350$, iv) $x = 528$.

Évolution des paramètres géométriques du réseau.

Lorsque l'épaisseur de la couche lamellaire croît au-delà de h_c , le réseau se forme rapidement et on ne peut plus considérer les défauts isolés, le traitement précédent n'est donc plus valable; celui-ci prédit en effet une légère augmentation de ω vers une valeur stationnaire $\omega = \sqrt{3\Phi/4} \approx 0,22\text{rad}$. alors que les mesures expérimentales relèvent une décroissance de ω (voir FIG. 6.13). Afin de reproduire l'évolution de ω , il faut tenir compte de la présence des voisins et ne plus considérer le défaut comme étant isolé. Les observations montrent que la géométrie d'un défaut à l'intérieur du réseau est inchangée, son énergie est donc voisine de la valeur estimée E_t . Mais la minimisation de l'énergie doit alors se faire sur l'ensemble du réseau (ou de façon équivalente par unité

de surface). Les paramètres géométriques du réseau seront donc obtenus en minimisant :

$$E_s \propto E_{ts} = E_t/x^2\omega^2 = -\Phi + 1/x\omega + 2\omega^2/3 \quad (6.17)$$

L'évolution de E_{ts} en fonction de x est décrite dans la FIG. 6.12. Le minimum est reporté dans la FIG. 6.13 (son équation est $\omega = \sqrt[3]{3/4x}$). Il décrit assez bien la décroissance de ω avec l'épaisseur en utilisant la valeur obtenue précédemment $\alpha\lambda = 30.10^{-8}\text{m}$. On doit cependant noter un écart s'accroissant aux grandes épaisseurs dû soit aux approximations faites, soit à des effets de retards autour de l'épaisseur critique dus à la transition de premier ordre : orientation homéotrope/ réseau de défauts.

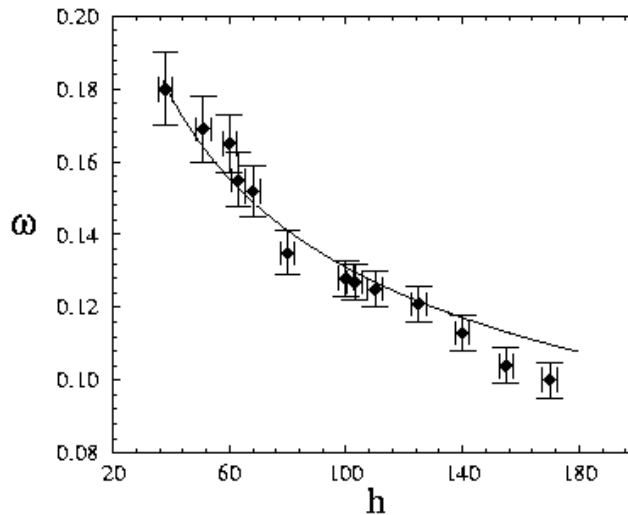


FIG. 6.13 – Évolution de $\omega(\text{rad.})$ vs. l'épaisseur $h(\mu\text{m})$ de la couche lamellaire.

Cette approche rapide ne montre que quelques aspects de ces réseaux de défauts. Certains points communs avec les «radeaux à bulles» de G. FRIEDEL, étudiés par FOURNIER m'ont amené à approfondir et à généraliser l'étude de ce phénomène (voir p. 113). L'approche présentée ici permet néanmoins de vérifier que l'énergie des parois donnée par les modèles de parois de courbure est compatible avec les données quantitatives que nous avons obtenues. Il est donc vraisemblable que le modèle simple de paroi de courbure donne une bonne estimation de l'énergie des parois observées aux petits angles.

6.5 Quelques remarques sur l'approximation géométrique des smectiques

6.5.1 Approximation géométrique et conditions aux limites

Les exemples de défauts parois de ce chapitre montrent que l'approximation géométrique des smectiques n'est pas assurée, même dans les cas les plus simples, contrairement à ce qui est souvent affirmé. En effet, si les arguments rappelés CHAP. 1 sont exacts (lorsque les rayons de courbure sont macroscopiques, la dilatation des couches doit être négligée), ils sont rarement applicables à toute une texture smectique. En effet, *les conditions aux limites sont généralement incompatibles avec un empilement géométrique smectique et la dilatation ne peut pas être négligée*¹³. En d'autres termes, l'élasticité confocale (élasticité de couches smectiques parallèles développée dans [16]) ne permet pas de satisfaire de nombreuses situations expérimentales. Dans ces situations expérimentales, de la dilatation est nécessairement présente comme l'a montré la réf. [17]. Pour illustrer ce propos, étudions de nouveau la géométrie modèle des couches minces précédentes (voir FIG. 6.14). Plaçons nous dans les hypothèses suivantes réalistes (la seconde condition n'est sans doute pas parfaitement vérifiée dans le système étudié) :

- l'ancrage tangentiel à la paroi de verre est important et les couches sont parfaitement orientées à son contact
- la tension interfaciale L_α - L_3 est assez importante pour que cette interface soit proche d'un plan.
- les couches s'orientent préférentiellement selon l'angle θ_0 à cette interface.

Il est facile de vérifier que l'approximation géométrique des smectiques ne peut s'appliquer ici. En effet, les couches situées le long de la paroi n'autorisent qu'un empilement homéotrope des couches sur tout l'échantillon, ce qui est incompatible avec l'orientation préférentielle θ_0 . Le problème doit donc se résoudre en tenant compte de la dilatation des couches, négligée dans l'approximation géométrique des smectiques.

13. Notons que ce problème est différent de celui des régions lamellaires de forte courbure dans lesquelles la courbure ne doit pas être négligée: voir [35] à propos de ce problème au voisinage des lignes singulières des *DCF*s .

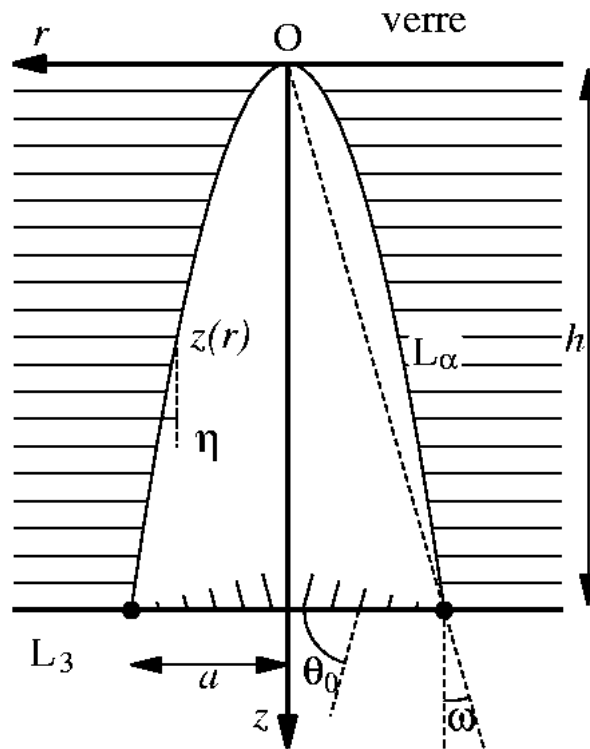


FIG. 6.14 – Un empilement géométrique de couches parallèles ne peut satisfaire les conditions aux limites de cette situation expérimentale. Un domaine de la phase lamellaire sera donc nécessairement dilaté.

6.5.2 Extension de l'approximation géométrique aux parois de courbure

Peut-on néanmoins déterminer approximativement la texture sans avoir recours à l'éq. 1.12 présentée p. 15 (difficilement utilisable en pratique)? Les résultats de ce chapitre semblent montrer que l'utilisation de parois de courbure pourrait répondre à cette question. Essayons de préciser cette intuition.

Si la texture recherchée n'est pas géométrique, une région de dilatation des couches doit être présente en volume. Il en résulte, via l'éq. 1.12, que la courbure c est telle que $\nabla_{//}c$ est de l'ordre de grandeur de λ^{-2} . Comme, ni c^{-1} ni la longueur caractéristique de sa variation, ne peuvent être beaucoup plus petites que λ , cela implique que dans ces régions de dilatation c^{-1} est bien de l'ordre de λ . Or c^{-1} est l'ordre de grandeur de la variation de l'orientation des couches (en 2D $c = \frac{d\theta}{ds}$). Les régions de dilatation se traduisent donc par un changement rapide d'orientation des couches. Dans la situation proposée, la réorientation totale étant de θ_0 , l'extension latérale des régions de forte courbure est donc de l'ordre de $\lambda\theta_0$, c.-à.-d. une distance microscopique. En dehors de ces régions, c^{-1} est macroscopique et la dilatation peut être négligée. La texture

se composera donc de régions en volume dans lesquelles l'approximation géométrique est valable et des régions d'extension latérale microscopique, assimilables à des parois, dans lesquelles toute la dilatation est contenue. En utilisant l'ensemble des propriétés obtenues dans ce chapitre, il est formellement possible de construire l'ensemble des textures possibles, compatibles avec les conditions aux limites, et de rechercher la texture de moindre énergie. Bien sûr, cette méthode n'est guère facile à mettre en pratique mais lorsque certaines approximations sont possibles, elle peut être utilisée.

6.5.3 Application

Pour illustrer cette méthode, regardons s'il est possible d'améliorer la solution que nous avons proposée FIG. 6.10 tout en satisfaisant les conditions aux limites représentées FIG. 6.14. L'observation attentive des défauts montre, en effet, que la surface de la paroi est légèrement convexe (voir FIG. 6.15) et non conique : l'angle à l'interface $\eta(a)$ est plus faible que ω (notations de la FIG. 6.14).

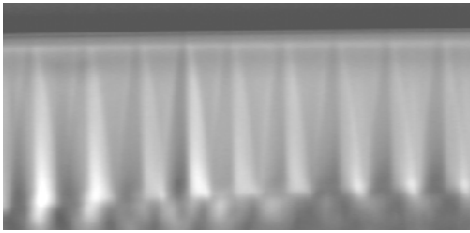


FIG. 6.15 – Vue de côté des défauts sur la paroi latérale d'un capillaire. On s'aperçoit que la surface de discontinuité n'est pas parfaitement conique. $h \approx 65\mu\text{m}$.

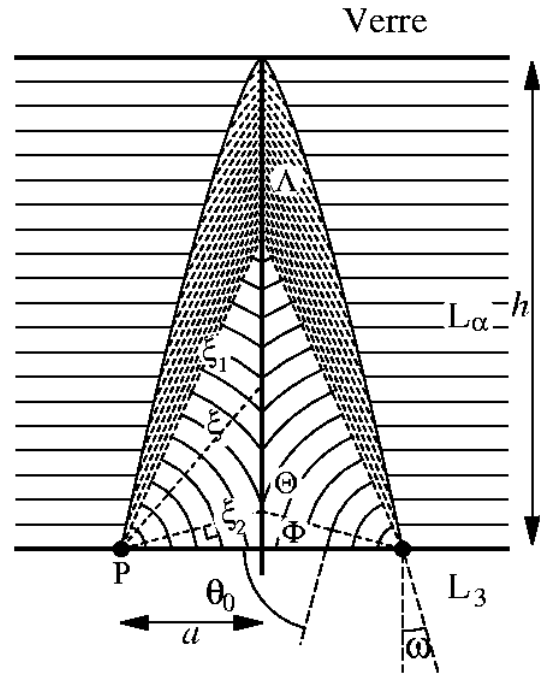


FIG. 6.16 – Texture satisfaisant les conditions aux limites et d'énergie la plus faible. Les couches de la région Λ ne sont pas représentées, les droites en pointillés représentant leurs normales communes.

La paroi recherchée d'équation $z(r)$ inconnue relie les points O et P , fixés pour le

moment. Nous introduirons un rayon de coupure a_c au voisinage de O , point singulier. En-dehors de la région limitée par la paroi, l'approximation géométrique impose une orientation homéotrope des couches. La donnée de l'équation de la paroi $z(r)$ détermine l'angle de discontinuité local $\eta = \arctan \frac{dr}{dz}$ et donc les normales aux couches de la région Λ , représentées en pointillés FIG. 6.16. Ces droites étant toutes dans le plan d'étude, elles définissent sans ambiguïté les couches de la région Λ ¹⁴. Cette région est limitée par la droite ξ_1 d'orientation $2\eta(a)$.

On connaît également, à partir de l'orientation des couches à l'interface, la disposition des couches dans la région Φ limitée par la droite ξ_2 qui est la normale de l'empilement au point P . Dans la région Θ , une normale aux couches ξ quelconque coupe soit ξ_1 , soit ξ_2 . Dans les deux cas, le point d'intersection singulier sera en volume (puisque deux normales seront définies en un même point). La formation d'un tel défaut ligne (en 3D) est très énergétique et doit donc être évitée. Toutes les normales aux couches ξ passent donc au voisinage de P pour former une singularité virtuelle. Le point P est alors le centre de courbure de toute la région Θ , qui est donc bien un *DCF*!

Pour aller plus loin, quelques approximations sont nécessaires. Avec l'hypothèse déjà utilisée $\omega \ll 1$, l'énergie des domaines Φ et Θ est également donnée par $\alpha\pi K h \omega$ (voir annexe 6C). Comme dans le modèle plus simple traité en Annexe 6C, l'énergie du domaine Λ est en ω^2 et peut être négligée devant celle du domaine focal, dès lors que la paroi n'est pas très éloignée d'un cône. L'énergie de la paroi peut donc être minimisée seule en respectant la condition $z(a) = h$. En utilisant le rayon de coupure a_c et l'hypothèse $\eta \ll 1$, on recherche donc à minimiser :

$$\mathcal{E}_w = \int_W \frac{2K\eta^3}{3\lambda} \frac{2\pi r dr}{\sin \eta} \quad (6.18)$$

$$\approx \int_{a_c}^a \frac{2K\eta^2}{3\lambda} 2\pi r dr \quad (6.19)$$

avec la contrainte :

$$\int_0^a \frac{dr}{\eta} = h \quad (6.20)$$

La solution est donnée par :

$$z(r) = h \left(\frac{r}{a} \right)^{4/3} \quad (6.21)$$

14. C'est vrai en 2D. Par contre, en 3D, une famille de droites ne définit pas toujours une famille de couches parallèles et normales en tout point à ces droites.

et son énergie

$$\mathcal{E}_w = \frac{9\pi K a^4}{16\lambda h^2} \quad (6.22)$$

$$\mathcal{E}_w = \frac{9\pi K \omega^4 h^2}{16\lambda} \quad (6.23)$$

est effectivement plus faible que celle de la paroi conique (le préfacteur $9/16 \approx 0,56$ remplaçant le préfacteur $2/3 \approx 0,66$ ¹⁵. Il reste à vérifier que η reste petit dans la couche de phase L_a . Si l'on prend pour rayon de coupure a_c , tel que $\eta(a_c) = 0,5\text{rad.}$; il vient $a_c \approx 10^{-7}\text{m}$ (soit 10 couches) pour des valeurs caractéristiques $a = 10\mu\text{m}$ et $\omega = 0,1\mu\text{m}$. Le résultat final est donc compatibles avec l'hypothèse initiale de faible angle de courbure.

6.6 Conclusion

Nous avons mis en évidence la présence de parois de discontinuité dans les lamellaires lyotropes. Ces parois ne sont en général pas des plans de discontinuité du directeur, mais des surfaces courbes dont nous avons donné les règles de construction. Les aspects énergétiques ont été également abordés et il a été montré que la dérivation de l'énergie de tels défauts à partir du modèle étendu des parois de courbure permet de comprendre la compétition de ces défauts avec les domaines focaux. Enfin, nous avons montré que les textures de réseaux de défauts observées à l'équilibre résultent d'une compétition-collaboration des parois et des domaines focaux. Le bon accord entre l'expérience et les prédictions sur ce dernier point m'ont conduit à approfondir ce modèle, ce qui sera exposé en détail dans le chapitre suivant.

15. L'analyse de la section précédente n'est pas modifiée, l'utilisation de cette dernière expression revenant à modifier la valeur de λ .

Annexe 6A: énergie d'une paroi de courbure

Plusieurs résultats, plus ou moins approchés, existent déjà dans la littérature (voir [13] pour l'obtention la plus aisée). Je donne ici le résultat exact dans l'approximation de l'élasticité smectique habituellement utilisée. Après le calcul, nous discuterons des modèles possibles pour étendre ce modèle aux grands angles ω .

Les notations sont celles de la FIG. 6.3. Soit s la coordonnée curviligne le long d'une couche (nulle en $x = 0$) et θ l'angle local entre la couche et le plan $z = 0$ (θ varie entre $-\omega$ and ω), le rayon de courbure et la distance entre les couches sont données par [93]:

$$\begin{aligned} c_1 &= \frac{\partial\theta}{\partial s} \\ d &= d_0 \frac{\cos\theta}{\cos\omega} \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Par unité de surface, l'énergie élastique d'une bicouche est avec ces notations:

$$e_{la} = \frac{\kappa}{2} \left(\frac{\partial\theta}{\partial s} \right)^2 + \frac{\bar{B}d_0}{2} \left(1 - \frac{\cos\theta}{\cos\omega} \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

L'énergie d'une bicouche est donc par *unité de longueur*:

$$\mathcal{E}_{la} = \int_{-\infty}^{+\infty} e_{la} ds \quad (\text{A.3})$$

dont la minimisation conduit à :

$$\frac{\partial e_{la}}{\partial\theta} = \frac{d}{ds} \left(\frac{\partial e_{la}}{\partial \frac{\partial\theta}{\partial s}} \right) \quad (\text{A.4})$$

Plus simplement, la forme de l'énergie donne une intégrale première, qui s'écrit en tenant compte des conditions aux limites :

$$\frac{\kappa}{2} \left(\frac{\partial\theta}{\partial s} \right)^2 = \frac{\bar{B}d_0}{2} \left(1 - \frac{\cos\theta}{\cos\omega} \right)^2 \quad (\text{A.5})$$

et conduit à :

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial s} \right) = \frac{1}{\lambda} \left(\frac{\cos\theta}{\cos\omega} - 1 \right). \quad (\text{A.6})$$

Il est alors aisé de vérifier que :

$$\theta(s) = 2 \arctan \left(\tan\left(\frac{\omega}{2}\right) \tanh \left(\frac{\tan\omega s}{2\lambda} \right) \right) \quad (\text{A.7})$$

est solution de l'équation et vérifie toutes les conditions du problème.

De cette expression, on dérive alors l'énergie élastique totale d'une couche :

$$\mathcal{E}_{la} = \frac{2\kappa}{\lambda} (\tan\omega - \omega). \quad (\text{A.8})$$

Puisque $\cos\omega/d_0$ bicouches traversent la paroi par unité de longueur, l'énergie de la paroi est alors par unité d'aire de la paroi :

$$\mathcal{E}_w = \frac{2K}{\lambda} (\tan\omega - \omega) \cos\omega. \quad (\text{A.9})$$

Dans la limite des petits angles ($\omega \ll 1$ et $s \approx x$), on retrouve les expressions de [13] : $\mathcal{E}_w \approx \frac{2K\omega^3}{3\lambda}$ et $\theta(s) = \omega \tanh(\frac{\omega x}{2\lambda})$.

Cette approche reste néanmoins limitée aux petits angles. En effet la description smectique habituelle ne permet pas de décrire de façon satisfaisante les couches aux grands angles car la dilatation des couches est trop importante. Dans les hexagonaux lyotropes, les parois aux grands angles comportent ainsi des dislocations coins (voir [58]) qui permettent de réduire la dilatation. Il n'est pas certain que ce dernier comportement se retrouve dans la phase L_α . En effet, d'autres arrangements sont observés dans les copolymères diblock où des parois «omega» sont observées aux grands angles (voir allure FIG. 6.17 et réf. [87, 96]).

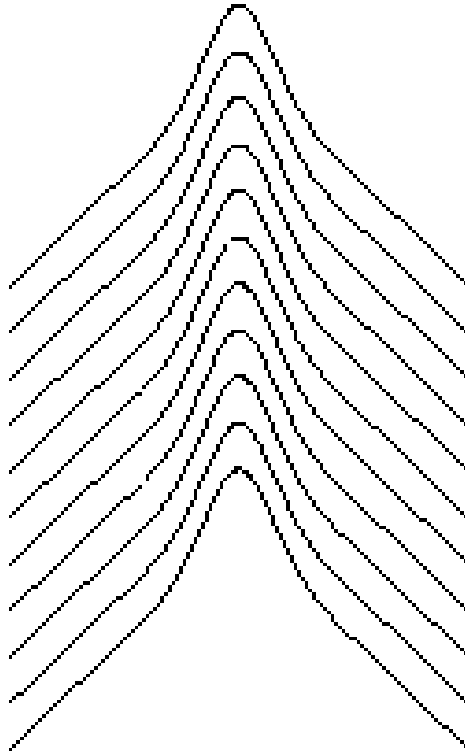


FIG. 6.17 – Aux grands angles dans les copolymères diblock, des parois en «omega» sont observées (ici une représentation schématique).

Annexe 6B

Cette annexe reprend les idées principales du «facettage volumique» des Sm-A, exposées dans la thèse de FOURNIER et directement transposables aux observations de ce chapitre. Ces idées seront complétées par un point important concernant les cristaux inverses de Sm-A, point négligé dans les études antérieures.

Ainsi que nous l'avons présenté dans le CHAP. 1 (p.26), on s'attend à ce que les germes Sm-A de petite taille ne présentent pas de *DCF*s. Par contre, si leur taille augmente ces défauts apparaissent spontanément afin de diminuer l'énergie interfaciale et favoriser l'orientation perpendiculaire des couches à l'interface. Ce problème a été illustré dans [36], par les FIG. 1.17 et 6.18. Le germe initial correspond à une construction de WULFF sans facettes, qui favorise l'orientation perpendiculaire des couches. L'apparition d'un défaut de type conique focale de taille l_0 permet une diminution de l'énergie totale si la taille de la goutte est plus grande que $l_0 = K/\Delta\sigma$. En effet au-delà de cette taille, le coût du *DCF* (de l'ordre de Kl_0) est plus faible que le gain de l'énergie interfaciale (en $\Delta\sigma l_0^2$). L'ordre de grandeur de l_0 est le micron et cette étape n'est pas observée dans les bâtonnets de Sm-A.

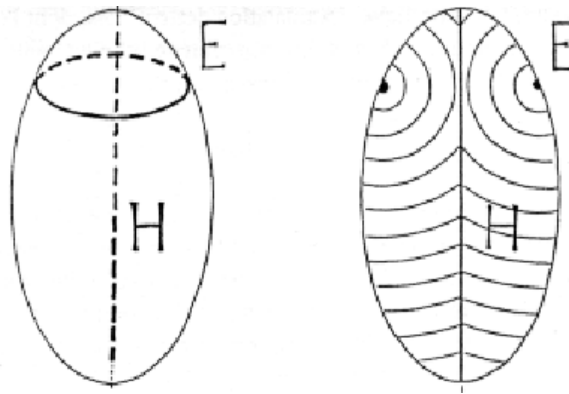


FIG. 6.18 – L'introduction de coniques focales abaisse l'énergie interfaciale de $-\Delta\sigma L^2$ pour un coût énergétique de KL . Les coniques focales apparaissent donc spontanément pour des tailles plus grandes que $l_0 = K/\Delta\sigma$ (d'après FOURNIER[36]).

En fait, ce dernier argument n'est pas tout à fait exact et l'on peut s'attendre à observer cette première étape, avec peu de défauts, dans les cristaux Sm-A inverses. En effet, le chapitre précédent sur les formes d'équilibre, nous a montré que les cristaux inverses L_α présentaient bien moins de défauts que les bâtonnets directs. Maintenant, grâce aux résultats de ce chapitre, nous pouvons comprendre pourquoi : contrairement aux cristaux directs, les défauts apparaissant dans les couches smectiques externes doivent satisfaire certaines conditions aux limites, ce qui peut être défavorable aux

défauts de plus basse énergie et augmenter ainsi la valeur de l_0 .

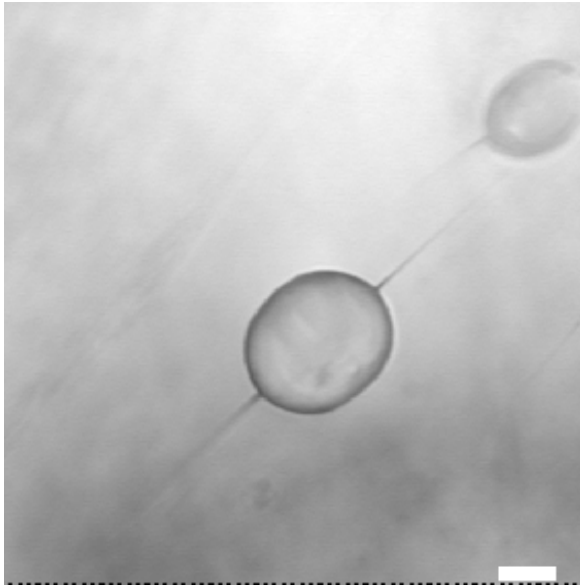


FIG. 6.19 – Les gouttes Isotrope dans le Sm-A orienté présentent deux lignes singulières droites.

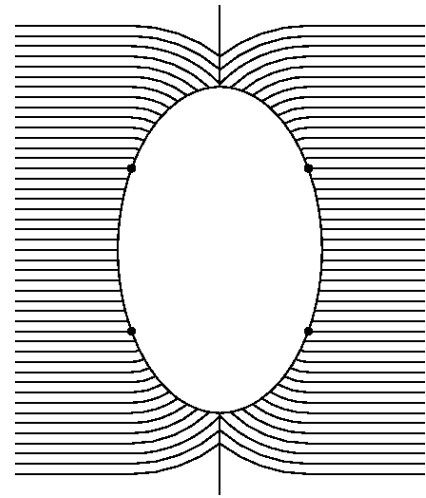


FIG. 6.20 – La texture obtenue en prolongeant la texture de la FIG. 6.18 dans les cristaux inverses de Sm-A décrit l'allure des gouttes de la FIG. 6.19.

Partant de ce constat, j'ai cherché à obtenir des cristaux inverses Sm-A 3D dans l'isotrope. Dans des échantillons épais, il est possible d'obtenir des plages orientées dans le 4,4', diéthyl-azoxydibenzoate, en refroidissant rapidement le mélange isotrope [24]. Si l'on rajoute de la colophane en petite quantité[24], cet effet est renforcé¹⁶. En augmentant très lentement la température par sauts successifs de 0,1°C, l'entrée dans le domaine de coexistence conduit à l'apparition de gouttes de phase isotrope dans le Sm-A monocristallin. La forme des gouttes de petites tailles ainsi créés est unique. De symétrie de révolution, elles présentent deux demi-droites de singularité situées à leurs pôles. Il est même possible de distinguer deux cercles au contact de la surface de la goutte. Ces gouttes sont ainsi une parfaite illustration de la FIG. 6.18. En effet, le prolongement de la construction FIG. 6.18 dans la géométrie cristalline inverse conduit à une construction géométrique rendant compte de ces observations (voir FIG. 6.20)!

Notons que la texture représentée FIG. 6.20 n'est vraisemblablement pas la texture exacte. En effet, une partie des focales des couches étant virtuelle, elles peuvent être des surfaces et ne pas être dégénérées en lignes. Pour illustrer ces propos, montrons quelles sont les textures dans les deux situations limite suivantes :

- cas limite de l'ancrage planaire fort (l'orientation $\theta = \pi/2$ est la seule orientation

¹⁶. L'introduction de cette impureté permet d'élargir également le domaine de coexistence et donc de stabiliser les gouttes dans le four.

possible).

- cas limite de l’ancrage fort et d’une tension interfaciale forte ($\sigma_\perp \rightarrow \infty$).

Nous nous placerons dans l’approximation géométrique simple (les parois ne sont pas présentes dans les Sm-A) et chercherons la texture «géométrique» possible satisfaisant les deux situations limites et ne créant pas d’autres défauts que les demi-droites singulières observées. Dans la première situation, nous prendrons pour modèle de la goutte une portion cylindrique de rayon R adjoints de deux demi-sphères de même rayon R (voir FIG. 6.22). La seconde situation est un cas particulier de cette goutte lorsque la hauteur du cylindre s’annule (la forme de la goutte est en effet sphérique car la tension de surface est très grande). Les couches arrivent naturellement perpendiculaires à la paroi latérale du cylindre, il n’y a pas de déformation des couches le long du cylindre.

Examinons maintenant les autres régions. Dans un demi-plan contenant l’axe, le problème est de trouver une famille de courbes parallèles et arrivant perpendiculairement sur un quart-de-cercle. Les courbes représentant la section des couches sont alors les développantes du quart de cercle. Leur expression analytique est obtenue de la façon suivante dans les coordonnées polaires (O, r, φ) avec O le centre du cercle.

La famille des tangentes du cercle est décrite, en polaire, par les droites (voir FIG. 6.21) :

$$r(\varphi, \theta) = \frac{R}{\cos(\theta - \varphi)}. \quad (\text{B.1})$$

Les courbes recherchées d’équations $r(\varphi)$, perpendiculaires en tout point à cette famille, vérifient :

$$\tan(\varphi - \theta) = -r \frac{d\varphi}{dr} \quad (\text{B.2})$$

Il vient alors, en utilisant l’eq. 6.6 :

$$\frac{r^2}{R^2} = 1 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dr} \right)^2 \quad (\text{B.3})$$

dont les solutions sont données par :

$$\varphi(r) = -\sqrt{\left(\frac{r}{R}\right)^2 - 1} - \arctan \left[\frac{1}{\sqrt{\left(\frac{r}{R}\right)^2 - 1}} \right] + \varphi_0. \quad (\text{B.4})$$

Les couches ainsi construites et représentées FIG. 6.22 ne forment pas de défauts autres que les demi-droites singulières. Il faut noter que dans cette construction, les couches ont une courbure infinie au voisinage de la surface de la goutte, qui est surface

focale. Même en cas de fort ancrage, les couches auront donc tendance à s'éloigner de cette texture en rejetant cette surface focale vers l'intérieur de la goutte isotrope. Enfin cette construction est généralisable à toute forme convexe de surface. La forme exacte des gouttes observées, dans la limite de l'ancrage fort, est *a priori* donnée par la minimisation de l'énergie interfaciale et de l'énergie de courbure des couches construites géométriquement, lorsque la surface est modifiée à volume constant. Dans le cas d'une tension interfaciale forte, seule la construction géométrique suffit pour avoir la texture smectique car la surface est une sphère.

En conclusion, cette annexe fournit deux contributions d'intérêt au facettage volumique des smectiques:

- une illustration expérimentale du «facettage volumique» décrit par FOURNIER et confirmant son approche intuitive des premiers défauts présents dans les smectiques.
- la solution de la texture à ancrage planaire fort sur une sphère. Cette solution pourrait s'adapter à d'autres types d'expériences, par exemple l'inclusion de particules colloïdales sphériques dans un smectique favorisant un ancrage planaire fort (le problème est *a priori* équivalent), en étendant les expériences de même nature que celles qui ont déjà été réalisées dans les nématiques, lors de l'inclusion d'eau ou de particules sphériques solides dans un nématique [97].

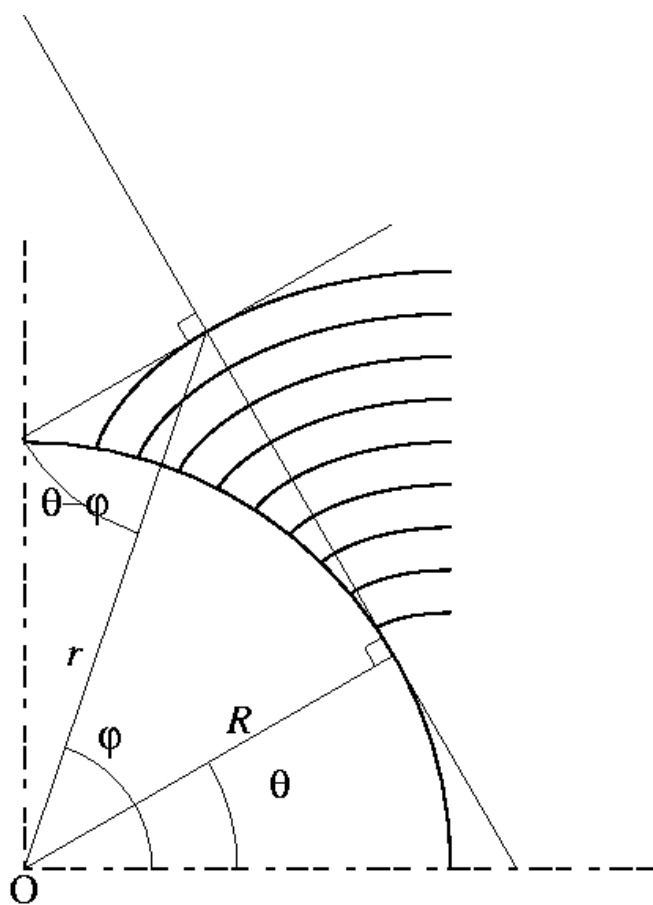


FIG. 6.21 – Dans l'approximation géométrique et dans la limite de l'ancrage planaire fort les sections des couches sont les développantes du cercle de rayon R .

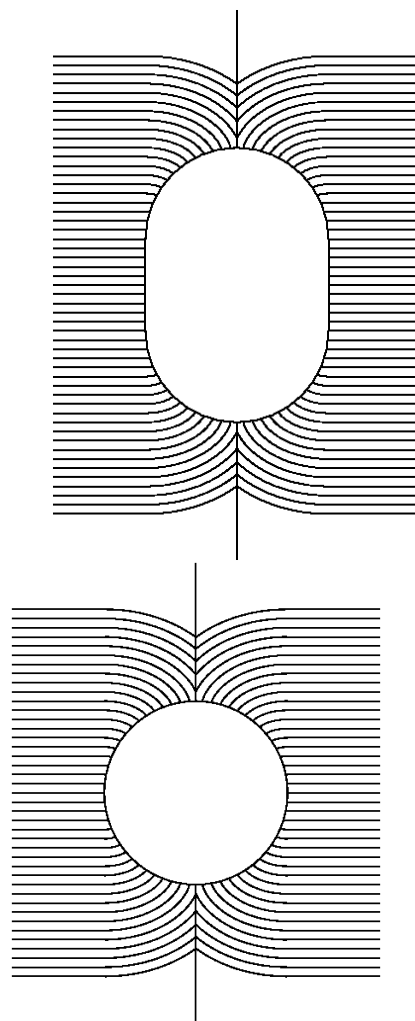


FIG. 6.22 – Texture satisfaisant les conditions aux limites et sans autre singularité que les demi-droites issues des pôles. La figure du dessous correspond à une tension interfaciale importante.

Annexe 6C

Cet annexe permet d'estimer l'énergie smectique du défaut FIG. 6.10. Je considère ici les trois régions dénommées Λ , Θ et Φ . Dans Λ , les couches forment un cône et leur énergie de courbure est donnée par (en utilisant l'approximation des petits angles ω) :

$$\mathcal{E}_\Lambda \approx 2K\pi\omega^2h \left(\ln \frac{a}{r_c} - 1 \right) \quad (\text{C.1})$$

où a est le rayon du cercle et r_c un rayon de coupure au voisinage de l'axe. De même, l'énergie élastique dans Φ est :

$$\mathcal{E}_\Phi \approx K\pi\omega\eta h \left(\ln \frac{a}{r_c} - 1 \right) \quad (\text{C.2})$$

La région Θ est un domaine de coniques focales et son énergie de courbure est donnée par :

$$\mathcal{E}_\Theta = 2\pi Ka \left[\ln \frac{a}{r_c} - 2 - \frac{\bar{K}}{K} \right] \left(\frac{\pi}{2} - 2\omega - \eta \right) - \pi Ka \int_\eta^{\pi/2-2\omega} \ln(\cos \phi) d\phi \quad (\text{C.3})$$

Avec l'approximation $\omega \ll 1$ et $\eta \ll 1$ ¹⁷:

$$\mathcal{E}_\Theta = \pi^2 Kh\omega \left[\ln \frac{2a}{r_c} - 2 - \frac{\bar{K}}{K} \right] \quad (\text{C.4})$$

Dans ce calcul, l'énergie de cœur au voisinage des lignes de défauts n'est pas prise en compte, alors qu'*a priori* l'énergie de compression est importante. Si nous supposons que le long de l'ellipse, la première lamelle est située à une distance r_c aucune contribution supplémentaire n'est nécessaire. Par contre, le long de l'hyperbole (ici une ligne droite), la situation est plus complexe (voir [35]). Dans le cadre classique de l'élasticité des smectiques, la ligne de défaut peut être vue comme une paroi dégénérée en ligne. L'énergie élastique totale ne dépendra donc que de l'angle des couches avec la ligne -un modèle plus détaillé a ainsi été proposé par DE GENNES[98] pour calculer l'énergie de cœur le long de l'hyperbole d'un DCF. Pour un «demi-domaine torique infini» ($\phi_1 = 0$ et $\phi_2 = \pi/2$) :

$$\mathcal{E}_h = \int_L \mathcal{E}_l(\theta) dl = a \int_0^{\pi/2} \frac{\mathcal{E}_l(\theta)}{\sin^2 \theta} d\theta \quad (\text{C.5})$$

¹⁷ La conclusion finale n'est pas modifiée si on ne conserve pas cette dernière hypothèse moins justifiée (en effet $\eta \approx 20^\circ$ pour $\phi_{w,m} \approx 0,7$).

Ce terme supplémentaire en $h\omega$ peut être incorporé dans \mathcal{E}_Θ . Si l'on compare ces différents termes, au premier ordre en ω , l'énergie smectique totale du défaut s'écrit ainsi :

$$\mathcal{E}_{fc} \approx \mathcal{E}_\Theta = \alpha\pi Kh\omega. \quad (\text{C.6})$$

La valeur expérimentale $\alpha\lambda = 3.10^{-7}\text{m}$ obtenue dans les paragraphes précédents fournit une estimation $\alpha \approx 30$ avec $\lambda \approx d_0 \approx 10^{-8}\text{m}$. La valeur attendue de \bar{K}/K est positive mais faible au voisinage de la transition lamellaire-éponge; l'ordre de grandeur est donc tout à fait raisonnable puisque $\pi(\ln(2a/r_c) - 2) \approx 18$ avec $a = 10\mu\text{m}$ et $r_c = 10^{-8}\text{m}$.

Chapitre 7

Empilements de DCFTs non-congruents.

L'APPARITION DE DÉFAUTS de type coniques focales à l'interface d'une mince couche smectique placée entre deux substrats (fluides ou solides), aux conditions interfaciales différentes est un phénomène bien connu dans les Sm-A [36, 32, 28, 94], mais dont l'étude quantitative est assez difficile en raison des difficultés expérimentales pour stabiliser les défauts et obtenir une configuration à l'équilibre. L'étude du chapitre précédent montre que des réseaux semblables apparaissent dans la phase L_α et atteignent rapidement l'équilibre (au moins pour de faibles épaisseurs). Le modèle présenté semble *a priori* bien reproduire les résultats expérimentaux. Néanmoins, certaines questions fondamentales n'ont pas été abordées :

- pourquoi un arrangement hexagonal est-il choisi (voir FIG. 7.1 pour les Sm-A)?
- cet arrangement est-il toujours le plus stable?
- quel est le lien avec le pavage d'Apollonius, souvent utilisé dans la littérature?
- le modèle précédent peut-il s'appliquer à d'autres géométries et systèmes expérimentaux que ceux étudiés précédemment?

Ce chapitre tente d'apporter quelques éléments de réponse à ces questions. Après avoir généralisé le modèle du chapitre précédent à différentes situations expérimentales, je montrerai pourquoi un réseau hexagonal est choisi aux faibles épaisseurs, puis comment ce réseau régulier disparaît lorsque l'épaisseur de la couche smectique croît, au profit d'autres géométries. Dans une seconde partie expérimentale, nous verrons comment cette approche permet d'expliquer diverses propriétés des empilements de défauts dans le système étudié (empilement Verre/ L_α / L_3) aux grandes épaisseurs, ce qui complétera l'étude du «facettage volumique» de l'interface L_α - L_3 .

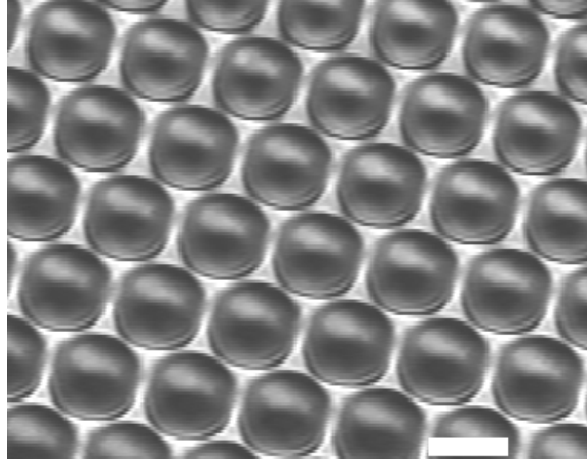


FIG. 7.1 – Les défauts apparaissant dans les couches minces de Sm-A comprises entre l'air et l'isotrope forment également des réseaux hexagonaux (4,4'-diéthyl azoxydibenzoate; polariseurs non parfaitement croisés; barre $\approx 20\mu\text{m}$).

7.1 Formulation précise du problème

7.1.1 Différents modèles

Nous nous intéressons à la texture d'une mince couche de smectique placée entre deux matériaux différents M_1 et M_2 . Afin que les défauts puissent apparaître librement, les couches ne doivent pas être fixées au substrat (pas d'ordre positionnel, mais seulement un ordre orientationnel [16]). Les fluides conviennent donc ainsi que les solides pour lesquels l'ancrage est tangentiel (les couches peuvent glisser sans difficulté les unes sur les autres). Nous conserverons la géométrie suivante tout au long de ce chapitre : l'orientation préférentielle des couches smectiques au contact de M_1 est parallèle à l'interface M_1 –Sm-A alors que l'orientation préférentielle au contact de M_2 se fait selon un angle θ_0 proche de 90° (nous conserverons également la notation $\Delta\sigma = \sigma(0) - \sigma(\theta_0)$).

Les seuls défauts autorisés étant les domaines focaux et les parois de courbures aux petits angles, on peut proposer plusieurs modèles géométriques proches du modèle du chapitre précédent. Expérimentalement (voir CHAP. 6 et [32]), le cercle singulier du DCF apparaît tangent à la surface M_2 –Sm-A, nous respecterons donc cette condition. Le contact préférentiel θ_0 peut toujours être obtenu sans modifier sensiblement l'énergie de déformation en volume par l'introduction d'une paroi de second ordre (voir FIG. 7.2).

Envisageons quelques modèles simples, traduisant les différentes déformations volumiques possibles selon la nature des effets de surface. Lorsque M_1 est indéformable

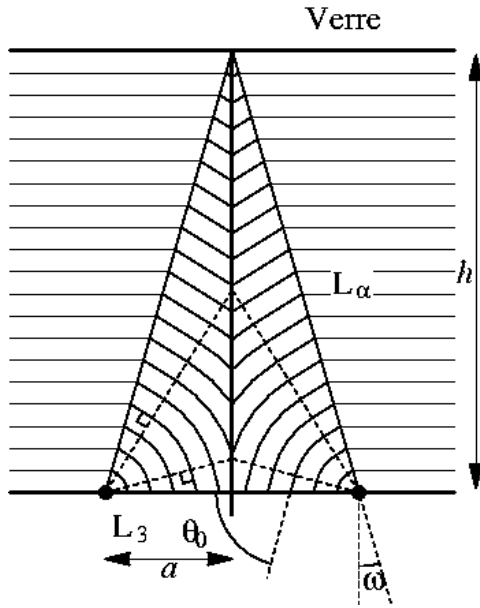


FIG. 7.2 – Modèle incluant une paroi de courbure, sans déformation de M_1/Sm et avec ancrage fort.

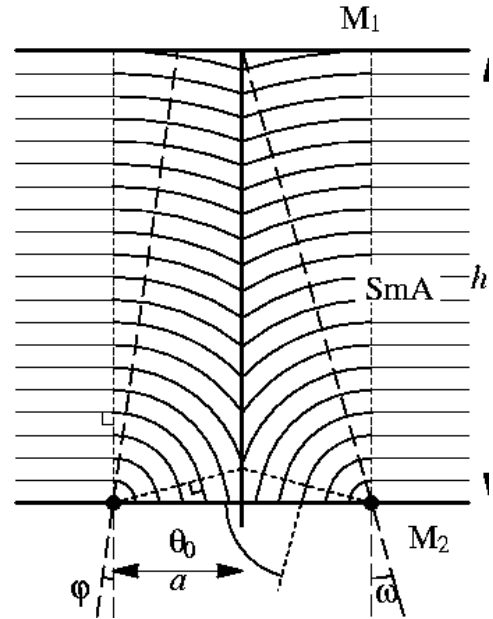


FIG. 7.3 – Lorsque l'ancrage est plus faible, les déformations volumiques relaxent et la paroi disparaît.

(verre par exemple), on doit considérer deux cas limites:

- existence d'un ancrage fort des couches parallèlement au substrat, on se retrouve dans la configuration du chapitre précédent (FIG. 7.2 éventuellement améliorée dans la FIG. 6.16).
- présence d'un ancrage faible (FIG. 7.3), caractérisé par une énergie $W(\varphi)$ présentant un minimum en 0.

Lorsque M_1 n'est plus rigide, d'autres constructions sont possibles; nous envisagerons par exemple:

- la déformation de l'interface «molle» $M_1/Sm-A$ (FIG. 7.4). Il s'agit là du modèle utilisé par FOURNIER pour décrire les premières étapes de la nucléation de défauts dans l'empilement Air-Sm-A-Isotrope [36].
- le cas intermédiaire incluant à la fois une déformation de l'interface et une paroi de courbure (voir FIG. 7.5) dont la limite pour $\sigma_1 \rightarrow +\infty$ (tension interfaciale M_1 -Sm-A) serait la FIG. 7.2¹.

Ces modèles ne sont que des approximations géométriques, bien sûr, mais permettent de modéliser les cas les plus courants. Les organisations réelles peuvent s'éloigner

1. On peut éventuellement améliorer ce modèle en utilisant des parois d'énergie minimale.

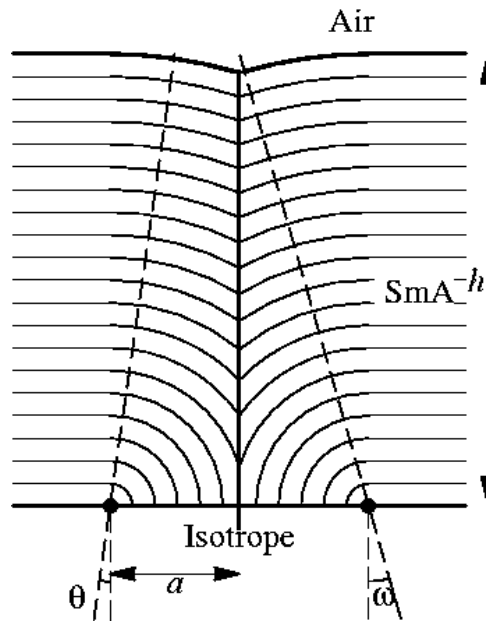


FIG. 7.4 – Déformation simple de la surface M_1/Sm sans autre défaut. Ce modèle de FOURNIER peut être amélioré en introduisant une déformation de type paroi (FIG. 7.5).

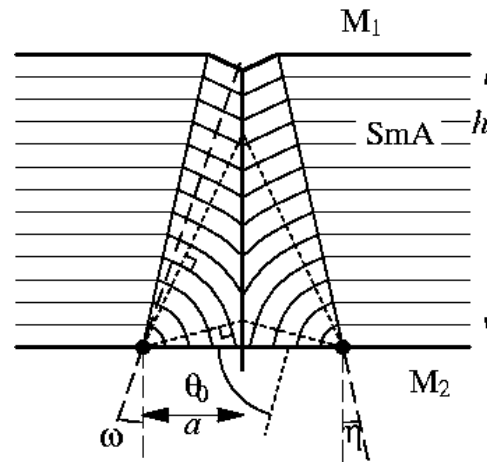


FIG. 7.5 – Modèle incluant à la fois une paroi et une déformation de la surface. La valeur de η est fixée par la compétition entre effets interfaciaux et effets de volume. On retrouve le cas de la FIG. 7.2 lorsque $\sigma_1 \rightarrow \infty$

des solutions proposées pour les raisons suivantes :

- il existe sans doute une faible déformation de l'interface M_2-Sm-A mais elle est limitée (et peu visible expérimentalement) car son énergie est en $\sigma\Delta S$ alors que les déformations volumiques sont dues au terme en $\Delta\sigma S$, où S est la surface du cercle singulier. Dans le cas limite d'une tension interfaciale forte, il n'y a pas de déformation.
- les termes de dilatation sont importants près des lignes de défauts où l'approximation confocale n'est plus valable.
- Le cercle singulier étant au voisinage extérieur de la surface (voir CHAP. 6), il peut être une surface focale occupant une faible surface. Dans ce cas, il est nécessaire qu'une plage finie d'orientations (allant de $\theta = 0$ à θ_0) soit présente à l'interface.

Je me restreindrai par la suite à ce type de modèles simples.

7.1.2 Aspects énergétiques

Le premier cas de figure, traité dans le chapitre précédent, possède une énergie adimensionnée (énergie en unité $K\alpha^2\lambda\pi$):

$$E_t = -\Phi x^2\omega^2 + x\omega + 2x^2\omega^4/3 \quad (7.1)$$

où $\Phi = \Delta\sigma\lambda/K$ et $x = h/\alpha\lambda$ est l'épaisseur de la couche adimensionnée. Pour les autres cas, le traitement du chapitre précédent est applicable et conduit aux mêmes expressions de l'énergie interfaciale ($-\Phi x^2\omega^2$) et de l'énergie élastique ($x\omega$) mais diffère pour le dernier terme (terme de saturation dû à la paroi, à la déformation ou à l'ancrage). Le second cas de la FIG. 7.3 conduit ainsi à une expression de même forme (voir les calculs des termes de saturation en annexe 7A):

$$E_t = -\Phi x^2\omega^2 + x\omega + \frac{\partial^2 W}{\partial \varphi^2} \frac{\lambda}{12K} x^2\omega^4 \quad (7.2)$$

où la grandeur $W(\varphi)$ mesure l'énergie d'ancrage du smectique orienté selon φ au voisinage de $\varphi = 0$. Le troisième cas de la FIG. 7.4 conduit à²

$$E_t = -\Phi x^2\omega^2 + x\omega + \frac{\sigma_1\lambda}{12K} x^2\omega^4 \quad (7.3)$$

où σ_1 est l'énergie interfaciale entre le smectique et M_1 .

Ces différents modèles géométriques simples conduisent donc, dans la limite des petits angles ω , à une approximation de l'énergie sous une forme polynômiale en ω dont les coefficients varient avec l'épaisseur de l'échantillon (x):

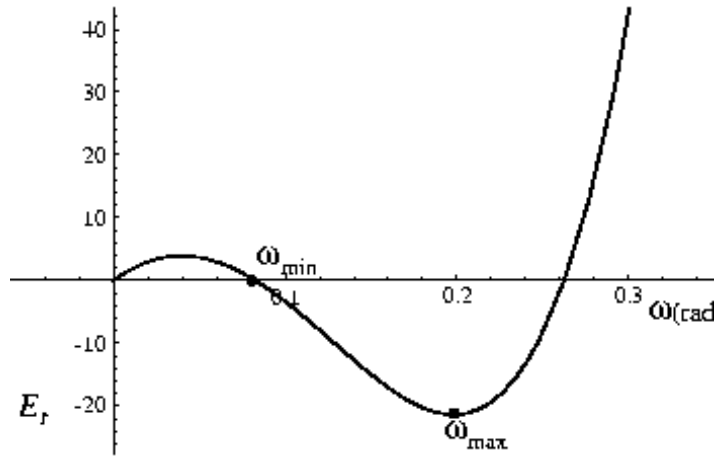
$$E_t(x,\omega) = -\Phi x^2\omega^2 + x\omega + \Phi_1 x^2\omega^4 \quad (7.4)$$

et dont l'allure est rappelée FIG. 7.6 pour le système expérimental étudié (nous utiliserons dans la suite les valeurs obtenues précédemment : $\Phi = 0,065$ et $\Phi_1 = 2/3$).

J'adopterai, dans ce chapitre, la démarche minimale consistant à négliger tous les effets de métastabilité³ et à rechercher, comme dans le chapitre précédent, les textures d'énergie par *unité de surface* la plus faible (la définition de cette quantité est précisée ci-dessous). En utilisant le fait que les cercles limitant les défauts à l'interface ne s'interpénètrent pas et que l'énergie d'un défaut est déterminée par le rayon de son cercle (car $\omega \approx a/h$ aux petits angles), le problème se ramène à celui de la recherche des

2. L'expression est légèrement différente de celle de [36], car il était considéré que l'énergie de la ligne de disclinaison donnait en plus un terme proportionnel à h , alors que nous avons vu en Annexe 6 C qu'il est bien proportionnel à a dans la limite des petits ω que nous considérons ici.

3. Voir une étude expérimentale sur la dynamique de nucléation des défauts dans [99].

FIG. 7.6 – Variation de E_t avec ω pour $x = 200$.

empilements de disques dans le plan (affectés de l'énergie totale du défaut) minimisant l'énergie totale par unité de surface.

Notons, enfin, que si de nombreux phénomènes physiques se ramènent à des empilements de disques (des sphères le plus souvent), ces modèles ne sont pas adaptables à notre problème car les disques ont une taille fixée et ne peuvent disparaître ou apparaître spontanément.

7.2 Propriétés générales des empilements

7.2.1 Densité d'énergie

Pour préciser quantitativement les notions précédentes, nous affecterons à la surface d'un disque quelconque $\mathcal{D}_i(\omega_i)$ de rayon adimensionné $r_i \approx x\omega_i$ une densité surfacique d'énergie :

$$\sigma_e(x, \omega) = \frac{E_t(x, \omega)}{\pi x^2 \omega^2} \quad (7.5)$$

L'allure de la densité $\sigma_e(x, \omega)$ est rappelée FIG. 7.7. L'énergie totale d'une assemblée de défauts $\{\mathcal{D}_i\}$ caractérisés par la position des centres des disques $\{\vec{r}_i\}$ et les rayons $\{\omega_i\}$ s'écrit alors :

$$\sum_{\mathcal{D}_i} \sigma_e(x, \omega_i) \pi x^2 \omega_i^2 \quad (7.6)$$

Nous recherchons donc les solutions minimisant la densité d'énergie interfaciale effective :

$$\Sigma_e(\{\mathcal{D}_i\}) = \frac{\sum_{\mathcal{D}_i} \sigma_e(x, \omega_i) \pi x^2 \omega_i^2}{S(\{\mathcal{D}_i\})} \quad (7.7)$$

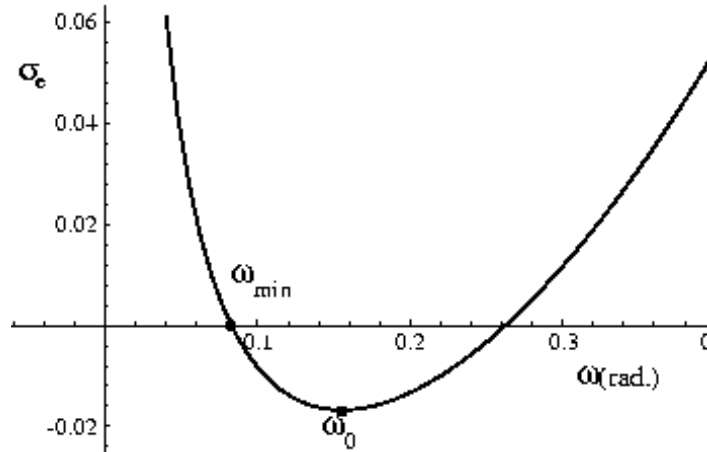


FIG. 7.7 – Variation de la densité surfacique d'énergie σ_e avec ω , pour $x = 200$.

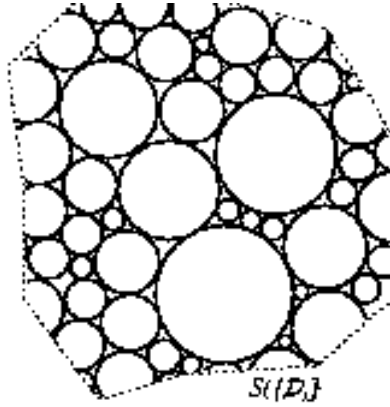


FIG. 7.8 – Assemblée quelconque de disques non-congruents, modélisant les assemblées de défauts précédents.

où $S(\{\mathcal{D}_i\})$ est la surface occupée par les disques \mathcal{D}_i en prenant en compte les interstices entre les cercles. La minimisation concerne à la fois la disposition géométrique des disques et leur rayon. Pour que cette minimisation ait un sens, il faut, bien sûr, que la surface $S(\{\mathcal{D}_i\})$ soit grande devant les rayons des disques (voir FIG. 7.8). Dans l'approche minimale qui sera faite, nous ne tiendrons pas compte des effets de bord éventuels en considérant que la surface à paver est le plan euclidien.

7.2.2 Domaine de variation des ω_i

A priori les angles ω_i peuvent prendre toutes les valeurs du domaine $\Delta = [\omega_{min}, \omega_{max}]$ et uniquement ces valeurs (les limites de Δ sont définies dans les FIG. 7.6 et 7.7). En effet, les règles suivantes abaissent l'énergie d'une assemblée de disques quelconque

$\{\mathcal{D}_i\}$:

- un disque de taille⁴ inférieure à ω_{min} , donc d'énergie positive, est supprimé;
- un disque de taille supérieure à ω_{max} , diminue de taille jusqu'à ω_{max} .

Ces règles ne concernant qu'un seul disque, elles sont toujours applicables et expérimentalement on s'attend à ce qu'elles se produisent spontanément. Par contre, un disque dont la taille appartient à Δ ne peut croître sans déranger ses voisins et entraîner une réorganisation globale de l'empilement. La diminution de l'énergie d'une telle assemblée se traduit donc par une réorganisation spatiale des disques (expérimentalement on s'attend donc à observer des textures métastables).

Les bornes de Δ sont des racines de polynômes du 3^e degré et s'expriment analytiquement :

$$E_t(x, \omega_{min}) = 0 \quad (7.8)$$

$$\omega_{min}(x) = -2\sqrt{\frac{\Phi}{3\Phi_1}} \cos\left(\frac{2\pi}{3} + \frac{\arctan\left(-\sqrt{\frac{4\Phi^3 x^2}{27\Phi_1} - 1}\right)}{3}\right) \quad (7.9)$$

$$\omega_{min}(x \rightarrow \infty) \approx \frac{1}{\Phi x} \quad (7.10)$$

et

$$E'_t(x, \omega_{max}) = 0 \quad (7.11)$$

$$\omega_{max}(x) = \sqrt{\frac{2\Phi}{3\Phi_1}} \cos\left(\frac{\pi}{3} + \frac{\arctan\left(-\sqrt{\frac{8\Phi^3 x^2}{27\Phi_1} - 1}\right)}{3}\right) \quad (7.12)$$

$$\omega_{max}(x \rightarrow \infty) \approx \sqrt{\frac{2\Phi}{3\Phi_1}} \cos \frac{\pi}{6} \quad (7.13)$$

Leur évolution selon x est donnée FIG. 7.9. En conclusion, les rayons des disques de toute assemblée de défauts (métastable ou en équilibre absolu) appartiennent à Δ . La recherche de la configuration d'énergie surfacique minimale devra donc se faire en respectant cette contrainte.

7.2.3 Stabilité sous dilatation

Par la suite, nous présenterons un ensemble de solutions possibles et le critère suivant permettra de trouver la solution optimale dans ce sous-ensemble de solutions. Considérons un empilement de disques $\{\mathcal{D}_i\}$ solution. Parmi les différentes transformations permettant de trouver un autre empilement à partir de cet empilement, toutes

4. Cela ne prêtant pas à confusion, nous appellerons «rayon» du disque l'angle ω_i du défaut correspondant, le vrai rayon étant $r_i = x\omega_i$.

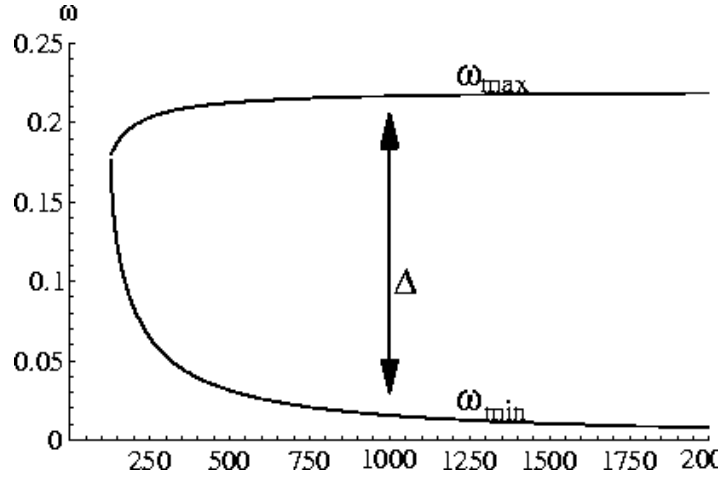


FIG. 7.9 – *Domaine de variation Δ pour ω en fonction de x pour le cas de la FIG. 7.2.*

les homothéties \mathcal{H}_γ de raison γ conviennent (voir FIG. 7.10). La densité d'énergie interfaciale effective de ces empilements est :

$$f(\gamma, \{\mathcal{D}_i\}) = \Sigma_e(\mathcal{H}_\gamma(\{\mathcal{D}_i\})) = \frac{\sum_{\mathcal{D}_i} \sigma_e(x, \gamma \omega_i) \gamma^2 \pi x^2 \omega_i^2}{\gamma^2 S(\{\mathcal{D}_i\})} = \frac{\sum_{\mathcal{D}_i} \sigma_e(x, \gamma \omega_i) \pi x^2 \omega_i^2}{S(\{\mathcal{D}_i\})} \quad (7.14)$$

Sa minimisation par rapport à γ devant s'annuler pour $\gamma = 1$ on obtient l'équation :

$$\sum_{\mathcal{D}_i} \frac{\partial \sigma_e(x, \omega_i)}{\partial \omega_i} \omega_i^3 = 0 \quad (7.15)$$

Cette équation permet de déterminer l'empilement d'énergie interfaciale effective minimale, dans une famille d'empilements de même disposition, mais homothétiques.

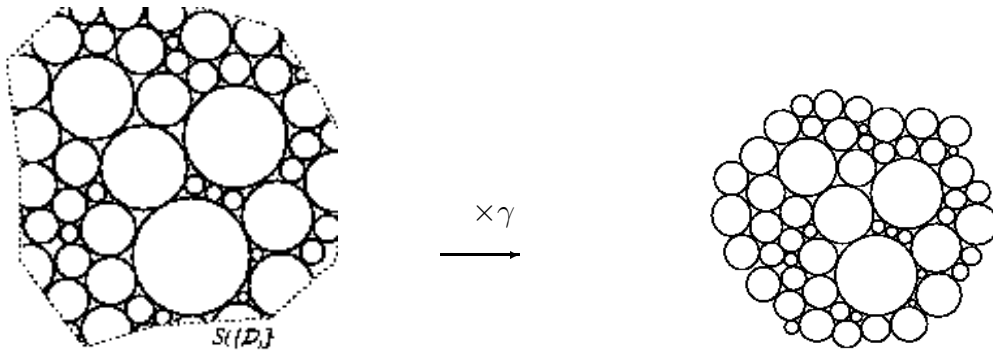


FIG. 7.10 – *Une homothétie de raison γ donne un autre empilement possible.*

7.3 Solutions partielles du problème

L'équation précédente ne permet pas d'obtenir la disposition géométrique des disques. En effet, le problème considéré est un problème de pavage et comme tout problème

de pavage est mathématiquement difficile (rappelons que la conjecture de Kepler concernant l'empilement de sphères congruentes et de densité maximale n'a été résolue que récemment : en voir le report dans [100]). En 2D, de nombreux résultats partiels ont été établis depuis le début du siècle sur les empilements de disques non-congruents (voir les références concernant ce problème dans les revues récentes [101, 102] et également l'ouvrage classique [103]). Ces résultats concernent surtout des densités maximales d'empilements de disque (la densité de chaque disque est constante $d = \sigma_e = cste$) et permettent d'obtenir des résultats exacts dans certains domaines d'épaisseur. Dans les autres cas, une approche numérique est nécessaire.

7.3.1 Solution exacte aux petites épaisseurs

Le minimum absolu de $\Sigma_e(\{\mathcal{D}_i\})$ peut être obtenu facilement aux petites épaisseurs h en ne considérant que la surface couverte par les disques. En effet, pour des disques non-congruents tels que $\omega_{min}/\omega_{max} \in [0,74299\dots,1]$, il a été montré analytiquement [103, 104] que la fraction de surface couverte par ces disques est bornée par la valeur $\pi/\sqrt{12}$, obtenue pour un empilement hexagonal de disques de même rayon, mais quelconque, appartenant à $[\omega_{min},\omega_{max}]$. Donc⁵ $\Sigma_e(\{\mathcal{D}_i\}) \geq \min\{\sigma_e(x,\omega_i)\}\pi/\sqrt{12}$ et l'égalité est vérifiée pour un réseau hexagonal RH de disques de même taille ω_0 vérifiant $\sigma'_e(x,\omega_0) = 0$ soit :

$$\omega_0(x) = (2\Phi_1 x)^{-1/3}, \quad (7.16)$$

ce qui, nous l'avons vu, reproduit assez bien l'évolution du réseau expérimental aux petites épaisseurs (voir CHAP. 6).

7.3.2 Solutions locales et globales

Comme la densité d'un disque σ_e est minimale à l'intérieur de Δ , on s'attend à ce que l'empilement hexagonal soit stabilisé pour de plus faibles valeurs du rapport $\omega_{min}/\omega_{max}$ ⁶. Pour vérifier cette hypothèse, j'ai recherché une solution locale à la minimisation précédente.

Soit $\mathcal{T}(\omega_1,\omega_2,\omega_3)$, un triangle dont les sommets sont les centres de 3 disques en contact $\{\mathcal{D}_1,\mathcal{D}_2,\mathcal{D}_3\}$ (voir FIG. 7.11). Nous noterons $\{\theta_1,\theta_2,\theta_3\}$, les angles au sommet correspondants.

5. Notez que les énergies utilisées sont négatives.

6. la limite précédente $0,74299\dots$ correspond en effet à une épaisseur proche de h_c ($h \approx 40 - 50\mu\text{m}$), alors que nous avons vu que le réseau est stable au-delà de $100\mu\text{m}$.

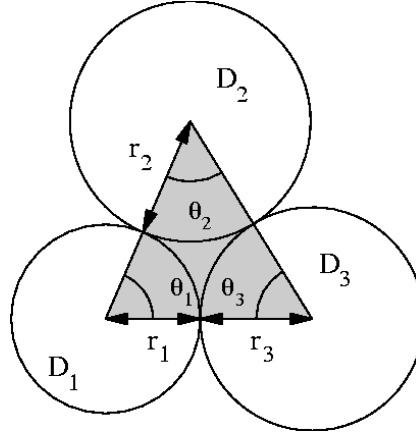


FIG. 7.11 – Contact de trois cercles et triangle considéré ($r_i = x\omega_i$).

La densité locale du triangle sera définie par:

$$\sigma_{\mathcal{T}}(x, \omega_1, \omega_2, \omega_3) = \frac{\sum_{i \in \{1,2,3\}} \theta_i \sigma_e(x, \omega_i) \omega_i^2 x^2}{2\mathcal{A}(\mathcal{T}(\{\omega_i\}))} \quad (7.17)$$

où $\mathcal{A}(\mathcal{T}(\{\omega_i\}))$ est l'aire du triangle. La recherche du minimum absolu de $\sigma_{\mathcal{T}}$, fonction du triplet $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$, où $\omega_i \in \Delta$, conduit à la solution d'énergie effective minimale si le pavage du plan avec ce seul triangle (en reconstituant les cercles complets, bien sûr!) est possible. Par contre, si le pavage n'est pas possible alors on ne peut rien dire de plus à partir de cette solution. Si la solution locale est également une solution globale (pavage possible), on doit s'attendre à ce que l'empilement rejoigne la solution d'équilibre rapidement, puisque la «meilleure combinaison» entre 3 disques au contact est la meilleure globalement. Par contre, pour des solutions locales ne pouvant être globales, il y aura sans doute une compétition entre le meilleur arrangement à courte distance et le meilleur arrangement à « l'infini » .

7.3.3 Expression des paramètres géométriques de $\sigma_{\mathcal{T}}$

Dans le triangle \mathcal{T} , les relations géométriques suivantes (avec les permutations $\{1,2,3\}$) sont vérifiées:

$$\cos \theta_1 = 1 - \frac{2\omega_2\omega_3}{(\omega_1 + \omega_3)(\omega_1 + \omega_2)} \quad (7.18)$$

$$\sin \theta_1 = \frac{2\sqrt{\omega_1\omega_2\omega_3(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)}}{(\omega_1 + \omega_2)(\omega_1 + \omega_3)} \quad (7.19)$$

$$\mathcal{A}(\mathcal{T}(\{\omega_i\})) = x^2 \sqrt{\omega_1\omega_2\omega_3(\omega_1 + \omega_2 + \omega_3)} \quad (7.20)$$

Ces expressions permettent d'exprimer $\sigma_{\mathcal{T}}$ uniquement en fonction des valeurs du triplet $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\} \in \Delta^3$. Le minimum absolu de $\sigma_{\mathcal{T}}$ sur Δ^3 peut alors être obtenu numériquement pour des valeurs croissantes de x .

7.3.4 Résultats

Le résultat de cette minimisation est donné FIG. 7.12, il correspond aux paramètres du système étudié : $\Phi_1 = 2/3$ et $\Phi \approx 0,065$.

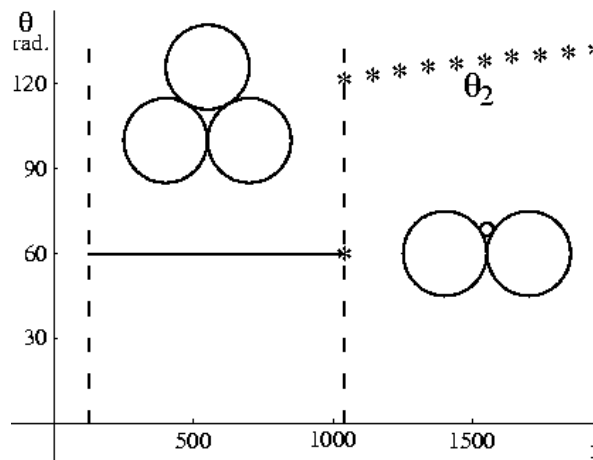


FIG. 7.12 – Évolution du triangle de densité locale minimale, avec l'épaisseur smectique. Au-delà de $x_{c,1} \approx 1041$, le triangle équilatéral n'est plus d'énergie $\sigma_{\mathcal{T}}$ minimale.

Avec les constantes propres au système lamellaire, la solution d'énergie minimale est un triangle équilatéral jusqu'à des valeurs importantes de l'épaisseur x , puis on observe une transition brutale de la solution locale à une seconde épaisseur critique $x_{c,1} \approx 1041$, vers une autre solution, composée de deux grands disques de même taille au contact d'un petit disque. On doit noter que l'angle θ_2 prend une valeur légèrement supérieure à 120° à la transition ($\approx 121^\circ$) et croît ensuite lentement en restant au-dessus de 120° , seule valeur qui permettrait un pavage du réseau composé d'un pavage hexagonal principale et de disques interstitiels (voir ci-dessous).

De cette simple démarche, deux prédictions découlent :

- le réseau hexagonal est solution locale et globale de plus basse énergie jusqu'à l'épaisseur $x_{c,1}$.
- il n'est plus solution locale au-delà de $x_{c,1}$. Même s'il reste encore solution globale au-delà, il devrait être désorganisé par l'apparition locale de la solution avec petit disque.

Partant de ces résultats locaux, on ne peut affirmer que le pavage hexagonal n'est plus une solution globale au problème. En effet, les triangles obtenus au-delà de $x_{c,1}$ ne permettent pas de paver le plan en formant des disques complets. Néanmoins, l'utilisation du second type de solution obtenue permet de proposer une solution possible, d'énergie interfaciale effective Σ_e plus faible, et montrer ainsi que le réseau hexagonal simple n'est plus solution globale au voisinage de cette épaisseur. En effet, étudions le réseau représenté FIG. 7.13. Le rapport $\omega_4/\omega_1 = r_4/r_1$ est fixé géométriquement à $\beta = 2/\sqrt{3} - 1 \approx 0.155$ (nombre d'Apollonius) et l'utilisation de l'eq. 7.15 permet d'obtenir le paramètre ω_1 minimisant l'énergie de ce réseau⁷:

$$\omega_1 = \left(\frac{2\beta + 1}{2\Phi_1 x (1 + 2\beta^4)} \right)^{1/3} \quad (7.21)$$

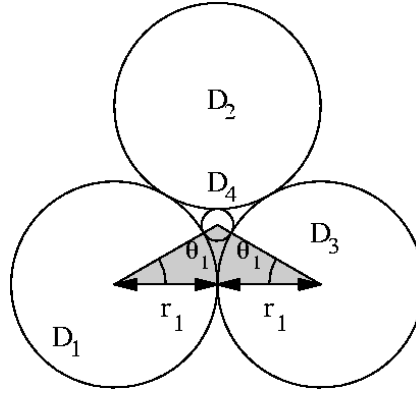


FIG. 7.13 – Réseau hexagonal avec première génération de défauts interstitiels RH_1 , $\theta_1 = 60^\circ$.

Les graphes des fonctions $\sigma_{\mathcal{T}} = \Sigma_e$ pour les deux réseaux sont représentés FIG. 7.14. On s'aperçoit que l'empilement avec disques interstitiels devient favorable lorsque $x > 1071$. Le réseau hexagonal perd donc sa stabilité globale entre $x \approx 1040$ (solution locale) et $x \approx 1070$.

Il est facile d'adapter la recherche numérique précédente au cas d'un empilement compact formé de trois grands disques en contact et d'un petit disque interstitiel (FIG. 7.15). Aux expressions géométriques précédentes, il convient d'ajouter la relation donnant le rayon r_4 d'un cercle tangent aux trois cercles quelconques de rayon $\{r_1, r_2, r_3\}$:

$$\frac{1}{r_4} = \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} + \frac{1}{r_3} + 2\sqrt{\frac{1}{r_1 r_2} + \frac{1}{r_1 r_3} + \frac{1}{r_2 r_3}} \quad (7.22)$$

7. Le facteur 2 provient du fait que la maille élémentaire contient 2 petits disques pour 1 grand.

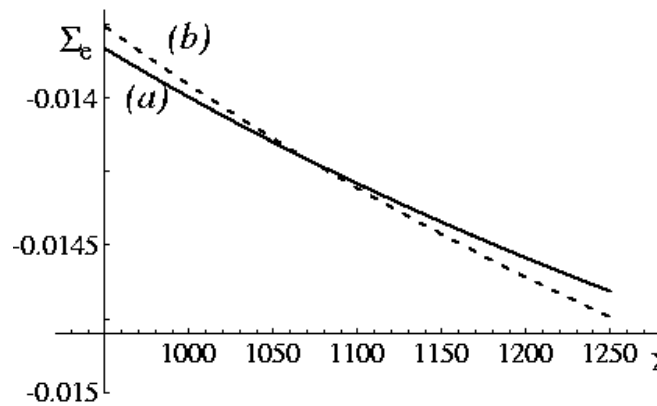


FIG. 7.14 – Comparaison de l'énergie surfacique des réseaux hexagonaux simples (a) et des réseaux hexagonaux avec une première génération intersticielle, notés RH_1 (b) (cf. FIG. 7.13)

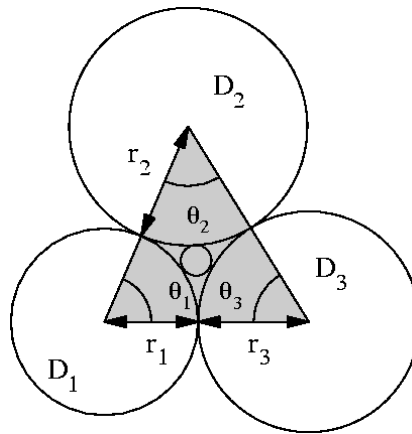


FIG. 7.15 – Empilement compact de disques avec disques intersticiels de beaucoup plus petit rayon.

Une relation identique est obtenue pour les ω_i en multipliant par x l'éq. 7.22. En utilisant cette équation et les relations des eq. 7.20, on peut exprimer la «densité d'énergie locale» $\sigma_{\mathcal{T}}$ en fonction du triplet $\{\omega_1, \omega_2, \omega_3\}$ et chercher de nouveau son minimum absolu sur Δ^3 . On vérifie alors que le réseau RH_1 est bien une solution locale de cette géométrie sur une plage allant de $x_{c,1}$ à l'épaisseur $x = 2220$.

En se limitant au réseaux hexagonaux réguliers, des transitions successives sont donc attendues avec apparition de disques intersticiels, jusqu'à former le pavage fractal d'Apollonius, dans lequel le plan est pavé totalement par des disques de taille minimale nulle (voir dernière section de ce chapitre). Ainsi, la formation du réseau RH_2 avec deux générations intersticielles est attendue pour une épaisseur $x_{c,2}$ voisine de 3600 (FIG.

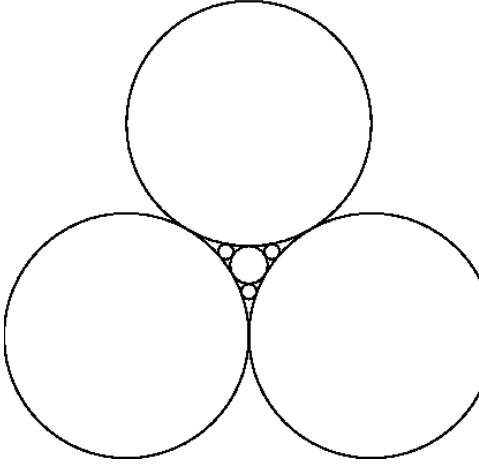


FIG. 7.16 – Réseau hexagonal avec deux générations intersticielles, noté RH_2

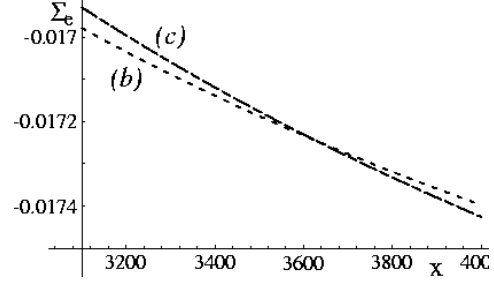


FIG. 7.17 – Comparaison de l'énergie surfacique des RH_1 (b) et des réseaux hexagonaux avec une 2^e génération intersticielle, notés RH_2 (c) (cf. FIG. 7.16).

7.16 et FIG. 7.17), le paramètre ω_1 des grands cercles étant donné par l'eq. 7.15 :

$$\omega_1 = \left(\frac{1 + 2\beta + 6\xi}{2\Phi_1 x (1 + 2\beta^4 + 6\xi^4)} \right)^{1/3} \quad (7.23)$$

où $\xi = (2\sqrt{3} - 3)/(6\sqrt{3} - 3)$ donne le rayon du plus petit disque ($\omega_4 = \xi\omega_1$) et les préfacteurs 2 et 6 prennent en compte le nombre de disques par disque de grande taille.

En conclusion, cette analyse sommaire prolonge l'étude du chapitre précédent aux grandes épaisseurs lamellaires. Elle prédit un comportement universel dans les couches minces smectiques (mêmes formes de l'énergie d'un défaut⁸), pour les cas expérimentaux les plus courants. En ce qui concerne le système étudié, elle permet de prédire plusieurs observations possibles :

- Même aux petites épaisseurs, la taille d'un disque n'est pas intrinsèque, elle doit seulement appartenir à Δ . Ce phénomène sera mis en évidence dans les observations de défauts du réseau RH .
- Augmenter l'épaisseur conduit à la désorganisation de RH , qui est le meilleur empilement jusqu'à l'épaisseur $x_{c,1}$.
- Si localement un réseau hexagonal est observé, il sera de type RH , RH_1 , RH_2 ,... selon la taille de l'épaisseur smectique. Les données expérimentales du chapitre précédent nous permettent de calculer les valeurs numériques des épaisseurs de transition pour $\phi_{w,m} = 0,7$. La première transition est attendue au voisinage de $h_{c,1} = \alpha\lambda x_{c,1} \approx 320\mu\text{m}$ et la seconde transition, de RH_1 vers RH_2 , est attendue au voisinage de $h_{c,2} = \alpha\lambda x_{c,2} \approx 1080\mu\text{m}$.

8. Voir l'annexe 7B discutant de ce point dans les Sm-A.

7.4 Observations expérimentales

Les prédictions précédentes ne peuvent pas être vérifiées dans les capillaires rectangulaires précédemment utilisés. En effet, l'épaisseur maximale de $400\mu\text{m}$ ne permet qu'une observation de couches d'épaisseur maximale inférieure⁹ à $200\mu\text{m}$ (les couches croissent en effet sur les deux faces du capillaire). J'ai alors utilisé des cellules d'épaisseur plus importantes (typiquement 2mm), construites à partir d'une lame et une lamelle de verre collées sur une plaque de «plexi-glass» trouée. Deux petites ouvertures permettent le remplissage par capillarité et sont ensuite obturées. Ces cellules permettent l'observation des réseaux de défauts pendant plusieurs jours (les cellules ainsi construites n'étant pas parfaitement étanches). Les observations qui suivent ont été obtenues à partir du mélange de dilution ($\phi_{w,m} = 0,7$).

7.4.1 les défauts du réseau RH .

Pour montrer que le réseau RH est bien une solution apparaissant spontanément aux petites épaisseurs, il faut éviter de faire croître la couche lamellaire lentement en température. Par exemple, un échantillon préparé dans le domaine biphasique avec peu de phase lamellaire se présente sous la forme de bâtonnets dans la cellule. Au bout de quelques heures, ces bâtonnets ont disparu au voisinage de la paroi supérieure de la cellule et donnent une couche lamellaire homéotrope. Les défauts forment bien un réseau RH , malgré cette préparation «brutale». Le réseau existe à grande échelle, mais présente de nombreux défauts d'empilements (FIG. 7.18).

Ces défauts permettent d'ailleurs de vérifier que la taille des disques n'est pas intrinsèque mais dépend de son environnement local. Ainsi, dans la FIG. 7.18, les défauts entourés de plus de 6 voisins sont-ils plus brillants car les disques sont de plus grande taille (voir également FIG. 7.19).

Pour clore ce point, indiquons qu'il est assez bien vérifié que la taille des défauts reste dans le domaine Δ . En particulier, aux grandes épaisseurs la taille minimale des défauts observés est juste au-dessus de la résolution optique (diamètre $2r \approx 5 \sim 6\mu\text{m}$ pour $h \approx 1\text{mm}$: voir ci-dessous), ce qui est un peu plus faible que la limite $2\omega_{min}h \rightarrow 2\frac{\alpha\lambda}{\Phi} \approx 9\mu\text{m}$, mais nous avons déjà remarqué, chapitre précédent, l'écart positif croissant entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des angles ω_i .

9. C'est pourquoi la présence des réseaux RH_1 et RH_2 n'a pas été détectée avant l'analyse de la section précédente.

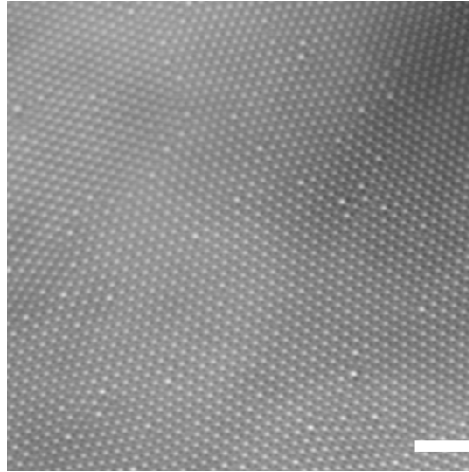


FIG. 7.18 – Les réseaux formés par les bâtonnets entrant en contact avec la paroi de verre présentent souvent des joints de grains entre différents domaines. Le réseau RH est néanmoins bien formé à grande distance. *Rm*: le plan d'observation est volontairement défocalisé afin de rendre les défauts plus visibles. Barre $100\mu\text{m}$. Hauteur $h \approx 65\mu\text{m}$.

7.4.2 Les différents réseaux hexagonaux

Nous le verrons ci-dessous, le réseau hexagonal RH initial est détruit lorsque l'épaisseur de la couche smectique augmente. Il est néanmoins présent localement à toutes les épaisseurs, ce qui m'a permis de rechercher si les transitions $RH - RH_1$ et $RH_1 - RH_2$ étaient observées.

Des échantillons du domaine biphasique sont préparés en choisissant un rapport h/c variant entre 1,05 et 1,115 pour une même dilution $\phi_{w,m} = 0,7$. Selon la valeur de h/c , le rapport des quantités respectives de phase L_α et de phase L_3 évolue de 0 à 1, ce qui permet d'estimer l'épaisseur de la couche lamellaire future dans la cellule. Les cellules remplies de ce mélange reposent de 24h à 48h afin que le réseau se forme (l'orientation homéotrope des couches s'obtient plus lentement aux grandes épaisseurs).

Les transitions attendues sont bien observées (voir FIG. 7.20, 7.21 et 7.22). Notons toutefois que si les ordres de grandeurs des tailles des grands disques sont bien donnés par les eq. 7.21 et 7.23, les tailles sont moins bien définies aux grandes épaisseurs (voir ci-dessous) et les tailles expérimentales sont systématiquement en dessous des valeurs numériques attendues; l'écart observé aux petites épaisseurs s'accroît. Ainsi, l'angle ω_1 correspondant à la FIG. 7.20 est de $\omega_1 \approx 0,05\text{rad}$. alors que l'eq. 7.21 donne une valeur de $0,07\text{rad}$. D'autre part, les transitions ne sont pas brutales, les petits disques apparaissant sur une plage d'épaisseur assez importante (FIG. 7.21). Ces plages se situent au voisinage de $200\mu\text{m} \sim 300\mu\text{m}$, pour la transition $RH - RH_1$ et $800\mu\text{m}$

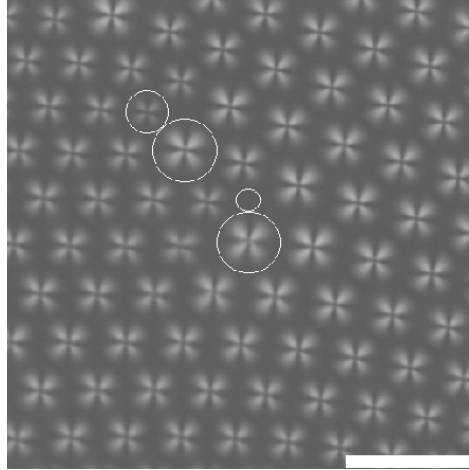


FIG. 7.19 – La taille des disques varie avec le nombre de voisins entourant ce disque. Remarquons également que la taille des disques est bornée par une limite inférieure voisine de ω_{min} (voir le plus petit disque entouré vide). Barre= $50\mu m$.

$\sim 1000\mu m$ pour la transition $RH_1 - RH_2$. Ces plages sont proches des valeurs attendues puisque $h_{c,1} = \alpha\lambda x_{c,1} = 321\mu m$ et $h_{c,2} = \alpha\lambda x_{c,2} \approx 1080\mu m$.

Enfin, pour être complet, rappelons que si ces réseaux s’observent fréquemment localement, aux grandes épaisseurs la texture est désordonnée à grande échelle (voir une texture caractéristique FIG. 7.23). Néanmoins, les histogrammes des tailles de disques révèlent la présence des tailles caractéristiques $\omega_1 \approx \omega_0$ et les tailles qui s’en dérivent $\beta\omega_1 \dots$ (voir l’histogramme correspondant FIG. 7.23).

En conclusion, l’approche simple basée sur la minimisation de la tension interfaciale effective Σ_e permet d’expliquer les faits expérimentaux les plus remarquables concernant les assemblées de défauts (empilement hexagonal parfait aux petites épaisseurs, existence d’une plage de tailles Δ croissante, désorganisation des réseaux aux grandes épaisseurs et nucléation de disques interstitiels...). Cette approche nous a permis d’expliquer l’évolution des paramètres expérimentaux $\omega(h)$ du réseau RH dans le chapitre précédent et un bon ordre de grandeur des épaisseurs de transitions des réseaux hexagonaux.

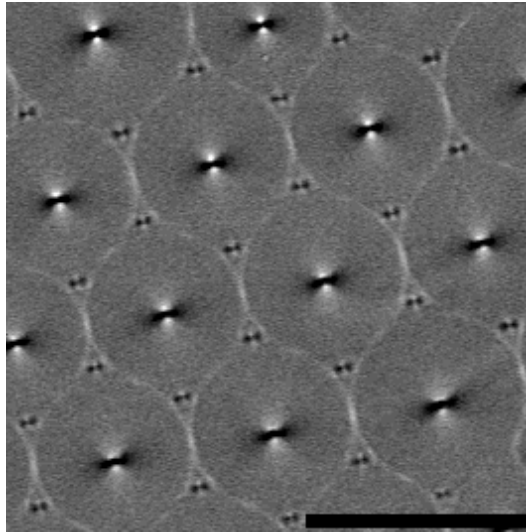


FIG. 7.20 – Les couches de phase L_α d'épaisseur comprise entre $250 \sim 300 \mu\text{m}$ et $900 \sim 1000 \mu\text{m}$, présentent localement un réseau local qui est le réseau RH_1 . Épaisseur de la couche $780 \mu\text{m}$. Une partie du fond lumineux a été soustrait afin de renforcer le contraste et montrer le contact des disques. Barre $100 \mu\text{m}$.

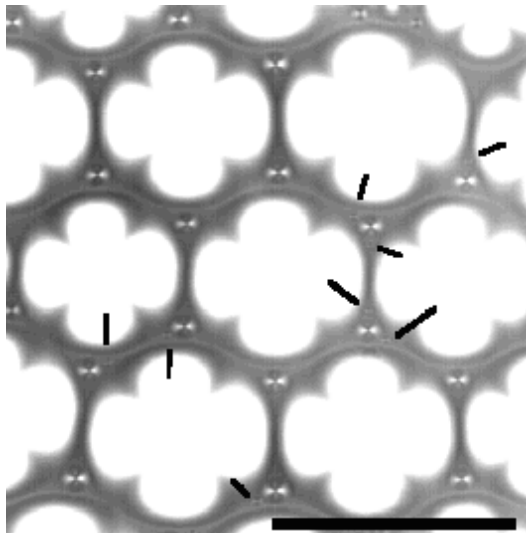


FIG. 7.21 – Ici, l'épaisseur est voisine de $x_{c,2}$ et quelques disques interstitiels de 2^e génération sont présents (indiqués par les traits sombres). Épaisseur $905 \mu\text{m}$ (ce qui donne $\omega_{1,exp} \approx 0,043$ pour $\omega_{1,theo} \approx 0,068$). Barre $100 \mu\text{m}$.

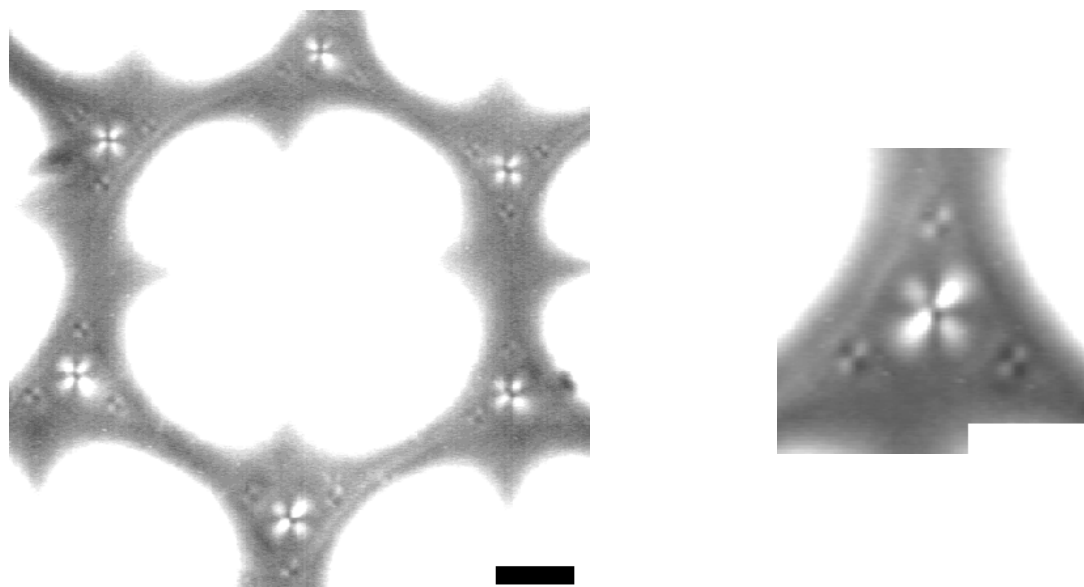


FIG. 7.22 – Au grandes épaisseurs, l'empilement hexagonal observé est RH_2 . Ici, $h \approx 1200\mu m$, ce qui donne $\omega_1 \approx 0,42$ rad. (l'eq. 7.23 donne $\omega_1 \approx 0,65$ rad.). Barre= $20\mu m$.

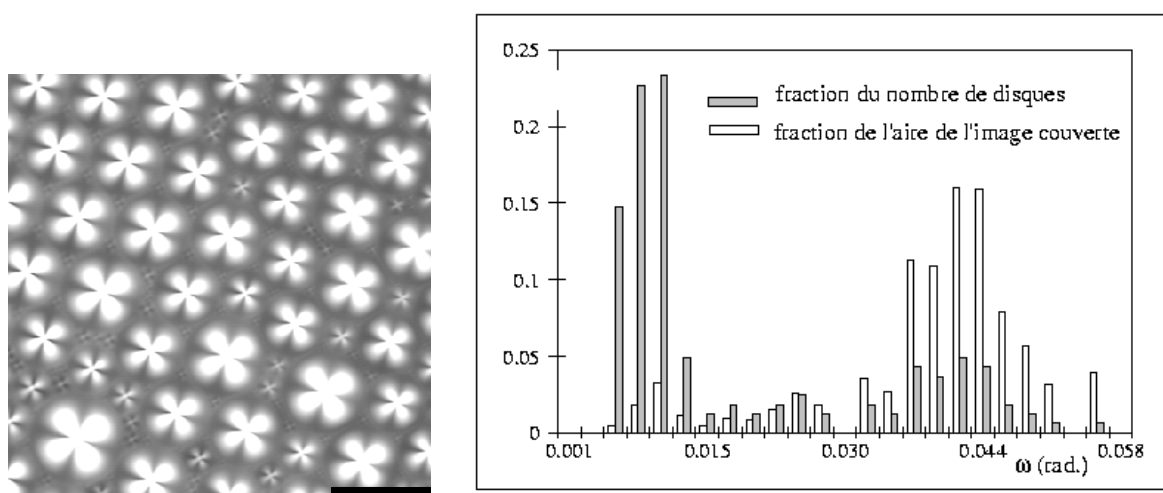


FIG. 7.23 – Aux grandes épaisseurs, il n'y a pas d'organisation à grande distance. Néanmoins les distances caractéristiques $\omega_1 \approx \omega_0$ et les tailles dérivées (ici $\beta\omega_1$) sont mises en évidence dans l'histogramme des tailles, sous la forme de deux bosses représentant un maximum dans la surface couverte ($\omega_1 \approx 0,44$) et le nombre de disques (petit défauts de taille $\beta\omega_1 \approx 0,008$). Épaisseur $900\mu m$. Barre= $100\mu m$.

7.5 Conclusion : «Facettage Volumique» et pavage d'Apollonius

Le système étudié nous a permis d'observer les textures de la couche de phase L_α à des épaisseurs importantes ($> 1\text{mm}$), obtenues beaucoup plus facilement qu'avec un Sm-A. Les textures de type RH_i sont les premières étapes du remplissage fractal apollonien, modèle théorique¹⁰ classique utilisé dans les Sm-A [30, 28] (voir FIG. 7.24) pour décrire les textures de coniques focales permettant un changement rapide de l'orientation des couches dans les parois ou au voisinage d'une interface. Les observations précédentes montrent que la texture observée aux grandes tailles n'est pas un réseau régulier et que, même localement, le pavage apollonien n'est pas un très bon modèle géométrique puisque seules les premières générations sont présentes à des épaisseurs importantes. Le modèle géométrique du pavage d'Apollonius néglige en effet les facteurs qui limitent l'apparition des coniques focales de petites tailles (déformations volumiques et termes de saturation...).

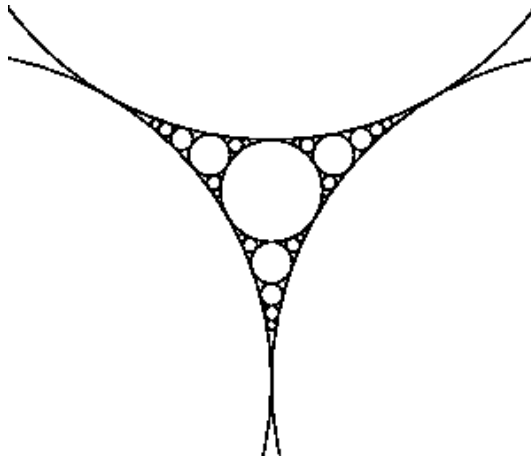


FIG. 7.24 – Le pavage apollonien consiste à remplir les interstices du réseau RH par des disques de tailles décroissantes (ici seuls les disques les plus grands sont représentés). La dimension fractale (de Hausdorff) de cet empilement est voisine de 1,31.

Néanmoins, les textures observées permettent une assez bonne réalisation du «facettage volumique» à l'angle θ_0 . Ainsi la fraction de la surface présentant cette orientation s'approche rapidement de 1 lorsque les générations intersticielles successives apparaissent (FIG. 7.25). Notons toutefois que Σ_e tend plus lentement vers $-\Phi/\pi$ (qui correspond à l'énergie interfaciale $\Delta\sigma$).

¹⁰. À ma connaissance, il n'existe pas d'observations expérimentales de ce pavage, en-dehors de la présente étude. Bien souvent, le modèle à une seule taille est préférable.

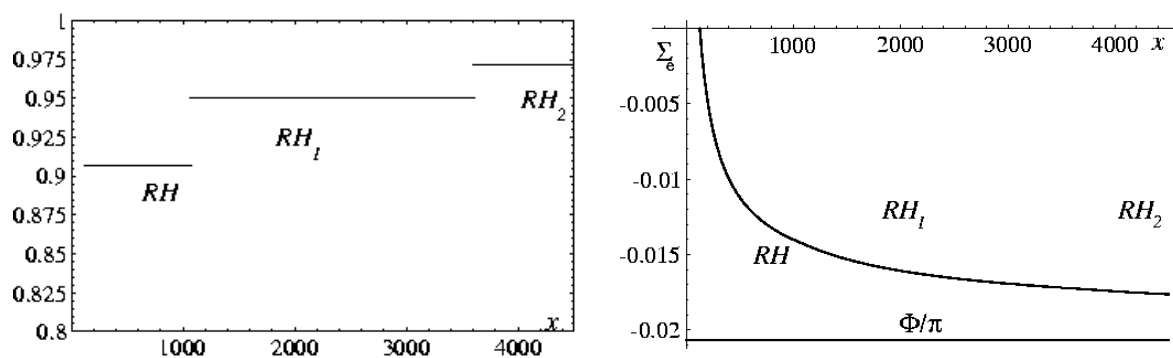


FIG. 7.25 – L'apparition des disques intersticiels se traduit par une augmentation de la fraction de l'interface correspondant à l'orientation θ_0 (à gauche) et une diminution lente de Σ_e (qui tend lentement vers $-\Phi/\pi$).

Annexe 7A: calculs des termes de saturation

Dans cet annexe, nous calculons les termes de saturation des différents modèles de défauts à l'ordre le plus bas en ω . Les notations utilisées sont celles des figures correspondantes.

Ancrage faible: Fig. 7.3

Dans ce modèle, l'énergie de l'interface M_1 -Sm-A dépend de l'orientation φ des couches smectiques. Soit $W(\varphi)$, la différence entre les énergies par unité de surface correspondant aux orientations $\varphi = 0$ (le minimum) et l'orientation ϕ . La création d'un défaut s'accompagne d'un coût énergétique dû à $W(\varphi)$:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \int_{\varphi=0}^{\omega} 2\pi h(\tan \omega - \tan \varphi)W(\varphi)dh \tan \varphi \\ &\approx \int_{\varphi=0}^{\omega} 2\pi h^2(\omega - \varphi)\frac{\varphi^2}{2}\frac{\partial^2 W}{\partial \varphi^2}d\varphi \\ &\approx \frac{\pi h^2 \omega^4 \frac{\partial^2 W}{\partial \varphi^2}}{12}\end{aligned}\quad (\text{A.1})$$

Déformation de l'interface M_1 -Sm-A: Fig. 7.4

Cette contribution a déjà été calculée dans [36, 32]. Elle correspond à l'augmentation de l'aire de cette interface. Le coût de cette déformation correspond au supplément d'aire par rapport à πa^2 . Le coût énergétique est donc de:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \sigma_{M_1,SmA} \int_{\varphi=0}^{\omega} 2\pi h(\sin \omega - \sin \varphi)h d\varphi - \pi h^2 \tan^2 \omega \\ &\approx \sigma_{M_1,SmA} \int_{\varphi=0}^{\omega} 2\pi h^2(\omega - \frac{\omega^3}{6} - \varphi + \frac{\varphi^3}{6})d\varphi - \pi h^2(\omega^2 - \frac{\omega^4}{3}) \\ &\approx \frac{\pi h^2 \sigma_{M_1,SmA} \omega^4}{12}\end{aligned}\quad (\text{A.2})$$

Modèle mixte: Fig. 7.5

Bien sûr, il est possible d'imaginer des cas mixtes mêlant les effets précédents. Prenons par exemple un modèle incluant une paroi conique et une déformation de l'interface M_1 -Sm-A (FIG. 7.5). Le coût de la paroi et de la déformation s'écrit:

$$\begin{aligned}\mathcal{E} &= \frac{2Kh^2}{3\lambda} \frac{\tan^2 \omega - (\tan \omega - \tan \eta)^2}{\sin \eta} \eta^3 + \sigma_{M_1,SmA} \pi h^2 (\tan \omega - \tan \eta)^2 (1/\cos \eta - 1) \\ &\approx \frac{2Kh^2(2\omega\eta - \eta^2)\eta^2}{3\lambda} + \sigma_{M_1,SmA} \pi h^2 (\omega - \eta)^2 \frac{\eta^2}{2}\end{aligned}\quad (\text{A.3})$$

La forme de cette énergie permet de s'assurer que sa minimisation est assurée par $\eta = \gamma\omega$ où γ est un facteur de proportionnalité. L'énergie est donc aussi en $h^2\omega^4$.

Annexe 7B: les réseaux de défauts des Sm-A.

Le problème équivalent dans les Sm-A a été étudié en détail par FOURNIER dans [36]. Il correspond à la situation de la FIG. 7.4, lorsqu'une couche de Sm-A est « prise en sandwich » entre l'air et l'isotrope. Plusieurs faits expérimentaux relatés dans le travail cité et observés dans le 4,4' – diéthyl azoxydibenzoate incitent à la prudence lors de la transposition du modèle de ce chapitre.

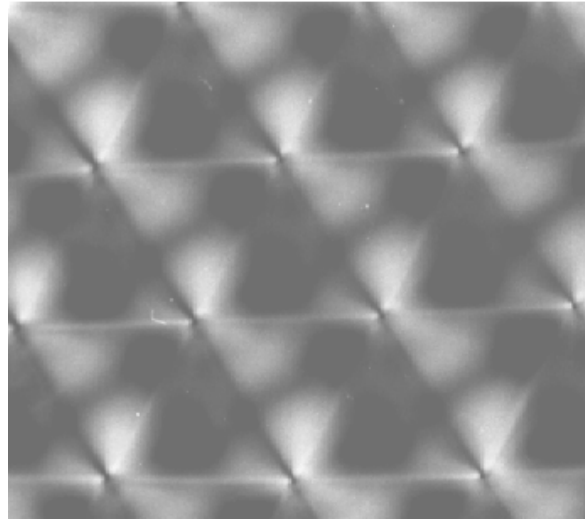


FIG. 7.26 – Aux grandes épaisseurs ($> 100\mu$), l'interface Sm-A-Air présente un treillis dont les sommets sont les hyperboles des défauts. On ne peut donc considérer que la géométrie des défauts en contact est celle des défauts isolés.

Les raisons en sont les suivantes :

- Les effets hystérétiques au voisinage de la transition sont plus importants. Si l'énergie E_t adimensionnée est sans doute voisine, sa valeur dimensionnée s'exprime en unités $K\alpha^2\lambda\pi$, soit avec les grandeurs typiques pour un Sm-A $K = 10^{-11}\text{J.m}^{-1}$ et $\lambda \approx d_{SmA} \approx 20\text{\AA}$ une valeur de l'énergie 6 fois plus grande que celle correspondant aux valeurs utilisées dans le lyotrope. Les barrières d'énergies correspondant à la première partie de la courbe de E_t (FIG. 7.6) sont alors beaucoup plus difficiles à franchir.
- Pour la même raison, lors de leur apparition les défauts observés restent souvent isolés, car la transition est plus fortement du 1^{er} ordre. Dans ce cas, la taille est obtenue en minimisant E_t et non Σ_e .
- Enfin, même lorsque le réseau est formé (FIG. 7.1) aux épaisseurs importantes, le modèle utilisé n'est guère valable. En effet, si dans le cas étudié (Verre, L_α , L_3),

la rigidité du verre impliquait que les défauts en contact possèdent la même organisation que les défauts isolés, l'interface Sm-A-Air est déformable et ne présente pas cette propriété. Ainsi l'observation des défauts à une grande épaisseur montre que cette interface se déforme de façon non isotrope autour d'un défaut mais privilégie les directions données par les plus proches voisins (voir FIG. 7.26).

Cette déformation n'est pas aujourd'hui parfaitement comprise.

Chapitre 8

Croissance et forme des bâtonnets

LES PHÉNOMÈNES DE CROISSANCE d'un cristal dans son liquide et les instabilités qui accompagnent cette croissance sont connus depuis longtemps, mais leur approche est restée assez descriptive jusqu'à très récemment. Ce domaine de la physique ne s'est ainsi mathématisé qu'au cours de la seconde partie du XX^e siècle et les premières expériences quantitatives sur les instabilités de front en croissance datent d'une trentaine d'années. Si les cristaux liquides ont été souvent utilisés¹ (en raison de leur transparence notamment) pour étudier les instabilités de front, c'est principalement dans des conditions où on peut les assimiler à des corps rigides (échantillons minces assurant l'orientation des molécules). Ainsi, il n'existe pas d'approche globale de la croissance 3D d'un smectique déformable et la croissance des bâtonnets Sm-*A* n'a jamais été étudiée rigoureusement (expérimentalement ou théoriquement).

Le but de ce chapitre n'est pas de proposer une telle étude dans le système étudié, qui, nous le verrons, n'est d'ailleurs pas très adapté à cette démarche, mais d'expliquer l'origine des principales instabilités observées conduisant à la formation des bâtonnets à partir de phénomènes élémentaires et bien compris de la croissance. Cette démarche simple, mais qualitative, aura pour principal intérêt de dégager les difficultés théoriques liées à la présence de défauts dans la croissance des lamellaires déformables (Sm-*A* ou L_α). Nous verrons ainsi comment la forme des bâtonnets résulte de la compétition entre différentes instabilités (de front et de défauts) se produisant sur des échelles de temps différentes.

Avant d'aborder ces thèmes lors de l'étude de la croissance libre obtenue en changeant la température, je présenterai rapidement une autre approche expérimentale souvent utilisée dans les études cinétiques de phases de surfactants. Ces expériences de

1. Groupes de LIBCHABER, OSWALD ...

contact nous permettront d'obtenir simplement les ordres de grandeur des coefficients de diffusion pertinents lors de la transition lamellaire éponge.

8.1 Expériences de contact

Dans les phases de surfactants à plusieurs composants, il est usuel de mettre en contact des solutions de composition différentes afin d'étudier des phases intermédiaires ou des aspects dynamiques liés à la diffusion ou aux écoulements hydrodynamiques. Ainsi, la formation des figures myéliniques dans les lamellaires lyotropes en présence d'un excès de solvant a-t-elle été étudiée récemment (voir cet exemple et des références dans [1]). Dans ces situations, les écoulements du solvant et le rôle obstructeur de la membrane jouent un rôle déterminant lors de la formation des gouttes faites d'empilements cylindriques. Nous avons vérifié que ce n'était pas le cas dans le système étudié en mettant en contact une phase éponge et une phase lamellaire de compositions différentes (la diffusion des différentes espèces chimiques provoque la transition d'une des deux phases). Ces expériences de contact n'ont pas révélé de textures et figures particulières. Je les présente néanmoins car elles permettent d'obtenir facilement l'ordre de grandeur des coefficients de diffusion pertinents, utiles à la poursuite de notre étude.

8.1.1 Réalisations expérimentales

Ces expériences de contact consistent à mettre en présence une phase (L_α ou L_3) se situant sur une frontière du domaine de coexistence L_α - L_3 et la phase de nature différente située en-dehors du domaine de coexistence (se reporter au diagramme des phases à température ambiante FIG. 2.3).

Réalisation du contact

Le contact est réalisé dans des capillaires de section ($2000 \times 200 \mu\text{m}$ ou $1000 \times 100 \mu\text{m}$) de la façon suivante (voir FIG. 8.1). La phase L_α est introduite (sur une hauteur proche de 5cm) et une extrémité du capillaire est scellée. Cet échantillon est alors centrifugé une dizaine de minutes pour ôter les bulles d'air. Ensuite une quantité comparable de phase éponge est soigneusement introduite par capillarité par la seconde extrémité du capillaire (un capillaire de $50 \mu\text{m}$, courbé en U, est introduit auparavant pour permettre l'évacuation de l'air). Enfin, après avoir scellé la seconde extrémité, une courte centrifugation permet de chasser l'air résiduel et assurer le contact des deux phases. L'étude

qui suit a été faite sur des échantillons de dilution $\phi_{w,m} \approx 0,7$ dans les deux situations suivantes :

- contact entre une phase L_α de rapport massique hexanol/CPCl $h/c \approx 1,00$ et une phase L_3 de $h/c \approx 1,12$. La phase lamellaire, homéotrope, croît alors dans la phase éponge.
- contact entre une phase L_α de rapport massique hexanol/CPCl $h/c \approx 1,055$ et une phase L_3 de $h/c \approx 1,16$. La phase L_3 croît dans la phase L_α .

Observations

Aucune instabilité particulière n'a été mise en évidence, ce qui peut être expliqué par le fait que les croissances observées ont des dynamiques lentes. Dans les deux cas possibles (échantillon L_α ou L_3 sur la frontière du domaine de coexistence), l'interface L_α - L_3 , qui n'est pas parfaitement rectiligne lors de la préparation du contact, se translate simplement au cours du temps. Le front L_α - L_3 , repéré à $t=0s$, est suivi sous microscope, la mesure de son avancée se faisant sur plusieurs jours par lecture micrométrique sous microscope (précision du vernier : $\pm 50\mu m$).

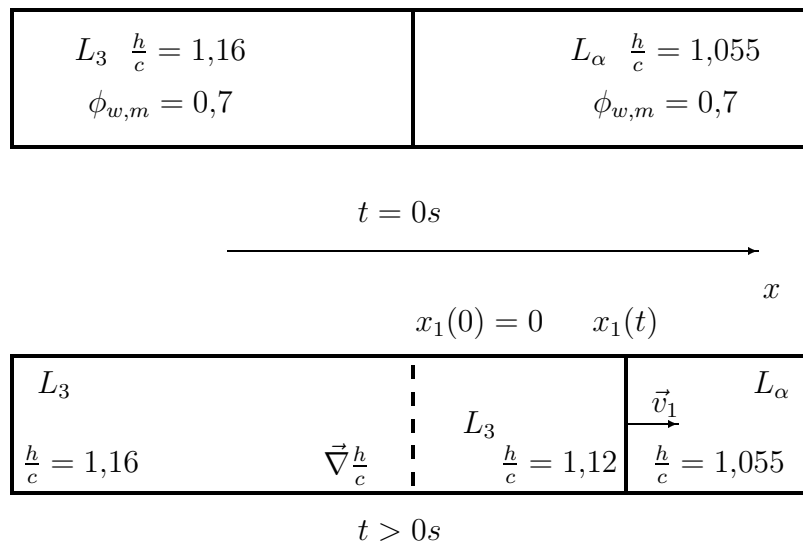


FIG. 8.1 – Au contact de la phase éponge, riche en alcool, la phase L_α disparaît.

Pour chaque contact, il est vérifié que les fronts se déplacent selon une loi en \sqrt{t} :

nous sommes en présence d'un régime de croissance diffusif (voir l'exemple de la FIG. 8.2).

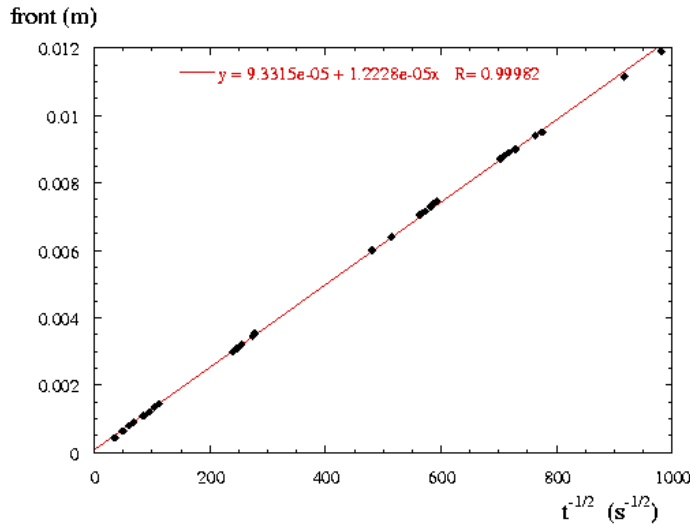


FIG. 8.2 – Évolution du front en fonction de \sqrt{t} . Expérience de contact entre une phase éponge $h/c = 1,16$ et une phase lamellaire $h/c = 1,055$ pour une dilution de $\phi_{w,m} = 0,7$.

8.1.2 Analyse rapide

La forme particulière du diagramme de phase (FIG. 2.3) au voisinage de la dilution étudiée permet de s'assurer que seul le rapport h/c détermine la nature des phases à l'équilibre. L'avancée du front est donc dû à la diffusion des espèces de la membrane (hexanol et CPCl). Les différents travaux sur la diffusion des molécules dans une membrane montrent que les molécules de petite taille diffusent le plus rapidement (voir ci-dessous), aussi nous supposerons que c'est l'hexanol qui diffuse principalement. D'autre part les longueurs correspondant à la quantité des phases introduites étant grandes devant le déplacement de l'interface, nous supposerons qu'elles sont infinies.

Ainsi dans l'exemple présenté, nous noterons $c_{\alpha,3}$ la concentration d'hexanol dans la membrane d'une phase lamellaire située sur la limite inférieure ($h/c \approx 1,055$) du domaine de coexistence, $c_{3,\alpha}$ la concentration d'hexanol dans la membrane d'une phase L_3 située sur la limite supérieure ($h/c \approx 1,12$) du domaine de coexistence, $c_{3,\infty}$ la concentration d'hexanol dans la membrane de la phase L_3 à l'infini $x \rightarrow -\infty$ (ici $h/c \approx 1,16$) et $c(x,t)$ le champ de concentration dans la phase L_3 . Dans une géométrie

1D, les différentes équations gouvernant la déplacement de l'interface s'écrivent :

- équation de diffusion dans la phase éponge :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_3 \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (8.1)$$

- conditions aux limites

$$\begin{aligned} c(x < 0, t = 0) &= c_{3,\infty} \\ c(x = -\infty, t) &= c_{3,\infty} \\ c(x = x_1(t), t) &= c_{3,\alpha} \end{aligned} \quad (8.2)$$

- conservation de l'hexanol à la traversée de l'interface (le flux du côté des x négatifs doit être égal à ce qui est absorbé lors de l'avancée de l'interface) :

$$-D_3 \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=x_1(t)} = (c_{3,\alpha} - c_{\alpha,3}) \frac{dx_1}{dt} \quad (8.3)$$

Il est aisé de voir que le champ de concentration et la position du front :

$$\begin{aligned} c(x, t) &= a + b \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt}) \\ x_1(t) &= 2\gamma\sqrt{D_3 t} \end{aligned} \quad (8.4)$$

vérifient les équations précédentes², les variables a, b et γ étant données par les conditions initiales.

On obtient:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{c_3 - c_{3,\alpha}}{c_{3,\alpha} - c_{\alpha,3}} &= \gamma e^{\gamma^2} (1 + \operatorname{erf}(\gamma)) \\ b &= -(c_{3,\alpha} - c_{\alpha,3}) \sqrt{\pi} \gamma e^{\gamma^2} \\ a &= c_3 + b \end{aligned} \quad (8.5)$$

La première de ces équations fournit la valeur de γ (avec une précision faible de l'ordre de 20% due à l'imprécision sur les limites du domaine de coexistence). La position du front permet alors d'obtenir D_3 avec une précision relative de l'ordre de 40%. Ainsi les données précédentes donnent $\gamma \approx 0,3$ et $D_3 \approx (4 \pm 2) \cdot 10^{-10} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. De même, à $\phi_{w,m} = 0,7$, cet ordre de grandeur est obtenu pour le coefficient de diffusion de l'hexanol dans la phase lamellaire homéotrope, la faible précision ne permettant pas de distinguer ces deux coefficients.

2. Rappel: la fonction erf est définie par $\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$.

Note importante

Cet ordre de grandeur sera utilisé dans la discussion qualitative sur les instabilités de croissance. C'est en effet ce coefficient de diffusion qui intervient en croissance libre, lors de la formation d'une des phases au dépens de l'autre. C'est un coefficient de diffusion *collective* qui décrit la réponse des espèces chimiques de la membrane à un gradient de concentration global. Il est différent (plus grand) du coefficient *d'autodiffusion* des molécules dans la membrane, qui lui, peut être mesuré de façon plus précise par différentes méthodes, études en RMN ou en FRAP³. Mentionnons ainsi que dans le système voisin (C₁₄DMAO-hexanol-eau)[105], les coefficients d'autodiffusion de différentes molécules de fluorescéine modifiées dans les couches de phase éponge ont été mesurés par méthode FRAP. Ces coefficients d'autodiffusion sont de l'ordre de $5.10^{-11} \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Outre le fait que les coefficients d'autodiffusion sont plus faibles que les coefficients de diffusion collective, ils varient[105] en $m^{-1/2} \exp^{-a^*/a_0}$ où m est la masse de la molécule diffusante, a^* l'aire qu'elle occupe et a_0 l'aire moyenne des molécules de la membrane. Aussi l'ordre de grandeur obtenu dans l'expérience de contact est sans doute comparable avec les coefficients d'autodiffusion de l'hexanol dans la membrane.

8.2 Croissance libre et formation des bâtonnets

Les bâtonnets L_α présentent une caractéristique commune avec les bâtonnets Sm-A : leur forme et texture varient fortement d'un bâtonnet à l'autre (voir CHAP. 4). Nous allons nous attacher maintenant à démontrer qualitativement les principaux mécanismes responsables de ce polymorphisme. Si certains sont génériques aux instabilités de front et dépendent donc des conditions expérimentales de croissance, d'autres sont intrinsèques à la croissance des phases lamellaires déformables. Ayant caractérisé l'anisotropie de tension interfaciale et discuté du « facettage volumique » de la phase lamellaire dans les chapitres précédents, je m'attacherai ici à montrer leur rôle dans la croissance des bâtonnets L_α . Nous le verrons, l'ensemble forme un tout assez complexe, aussi je commencerai par rappeler les mécanismes élémentaires à l'œuvre dans les expériences présentées (je renvoie ici le lecteur aux revues et ouvrages classiques sur les instabilités de fronts en croissance [47, 48, 106, 107, 108] et leurs références résumées en Annexe 8A).

3. De l'anglais, Fluorescence Recovery After Photobleaching : des molécules marquées fluorescentes sont « éteintes » par une impulsion laser intense dans une région de l'échantillon et les temps de retour de la fluorescence (dû à la diffusion des molécules marquées) permet d'accéder au coefficient d'autodiffusion de ces molécules.

8.2.1 Aspects expérimentaux

Dans la plupart des expériences qui seront décrites, les bâtonnets sont obtenus en croissance libre de la façon suivante. Un échantillon de phase éponge est chauffé à la limite du domaine de coexistence $L_\alpha-L_3$, typiquement de l'ordre de 40°C pour $h/c \approx 1,12$ et $\phi_{w,m} = 0,7$ (voir ci-dessous). Une entrée lente dans le domaine de coexistence à la température T_3 permet d'isoler un germe de très petite taille. Puis l'échantillon est soumis à un saut de température $\delta T = T - T_3$ (dont la valeur peut aller typiquement de $0,1^\circ\text{C}$ à 10°C). La croissance du germe est alors enregistrée, une horloge au centième incrustée sur la vidéo permettant de suivre la dynamique de croissance.

Les expériences décrites ci-dessous ont été faites à la dilution $\phi_{w,m} = 0,7$ ($\phi \approx 0,32$) et l'allure du diagramme de phase en température est donnée FIG. 8.3. Il faut noter ici que les barres d'erreurs sont importantes en absolu, elles sont vraisemblablement dues à des variations de composition lors de la préparation des échantillons et le remplissage des capillaires (grande sensibilité des frontières avec la composition de la membrane).

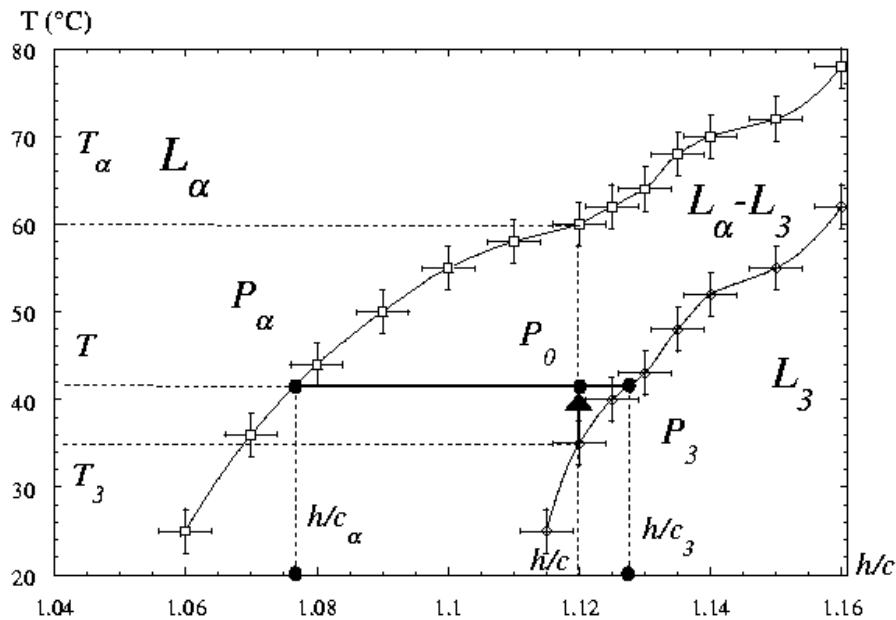


FIG. 8.3 – Diagramme des phases en température pour une dilution de $\phi_{w,m} = 0,7$. On suppose ici que la dilution est la même dans les deux phases en présence (établi CHAP. 10).

8.2.2 Phénomènes de croissance dans une solution à plusieurs composants

Nous considérerons que la dilution est la même dans les deux phases en présence⁴; le comportement d'un échantillon sous changement de température sera donc proche de celui d'un binaire (voir FIG. 8.3). Si l'on part d'une phase éponge de rapport h/c initial à la température T_3 , l'entrée dans le domaine de coexistence (point P_0) à la température $T = T_3 + \delta T$ se traduit par un partage des différentes espèces chimiques de telle sorte que les phases en présence (points P_α et P_3) possèdent les compositions de coexistence à la température considérée $(h/c)_\alpha$ et $(h/c)_3$. Comme dans les binaires dilués, ce partage se fera par diffusion des espèces de la membrane, CPCl et (ou) hexanol. Nous supposerons pour la discussion qualitative qui suit, que c'est l'hexanol seul qui est expulsé de la phase L_α vers la phase L_3 environnante⁵ et par analogie, nous définirons une «sursaturation» $\Delta = (T - T_3)/(T_\alpha - T_3)$ appartenant à $[0,1]$. Notons toutefois que la sursaturation ainsi définie ne donne qu'une approximation de la fraction de phase lamellaire présente à l'équilibre.

La plupart des observations expérimentales des binaires dilués sont donc ici valables. En particulier, parmi les deux principaux facteurs limitants pouvant contrôler la croissance:

- le dégagement ou absorption de chaleur latente au cours de la solidification.
- l'expulsion d'impuretés devant le front de croissance.

c'est la diffusion d'impuretés (ici ce rôle est joué par l'hexanol) qui contrôle la croissance⁶. Ce phénomène permet ainsi d'expliquer très simplement le fait expérimental suivant qui était implicite dans les observations du CHAP. 4: les bâtonnets croissent toujours dans le plan central du capillaire. En effet, pour des vitesses v de croissance typiques entre un et une centaine de microns par seconde, la longueur de diffusion définie⁷ par $l_D = D/v$ est de l'ordre de $l_D = 4 \sim 400 \mu\text{m}$ et a donc l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon. Le front d'hexanol rejeté (FIG. 8.4) dans la phase éponge diffuse donc mal dans la direction des parois, ce qui freine la croissance dans

4. Ce point est vérifié CHAP. 10.

5. La prise en compte de la diffusion du CPCl ne modifie pas les raisonnements qui suivent.

6. En fait, même dans les corps considérés comme «purs», c'est la diffusion d'impuretés présentes en très faible quantité qui contrôle la croissance, la diffusion thermique étant toujours beaucoup plus rapide: voir discussion de ce point dans [109].

7. Elle caractérise l'épaisseur du front d'impuretés rejetées devant l'interface: on la retrouve aisément à partir d'une équation de conservation à l'interface de même nature que l'eq. 8.3: voir annexe A.

cette direction. Ce phénomène permet d'expliquer les faits expérimentaux suivants :

- les bâtonnets croissent toujours dans le plan intermédiaire du capillaire, puisque la présence des parois limite la diffusion de l'hexanol, qui s'accumule autour du germe.
- La croissance d'un bâtonnet est sensiblement et brutalement ralentie par l'apparition d'un second bâtonnet à une distance d'une centaine de microns.

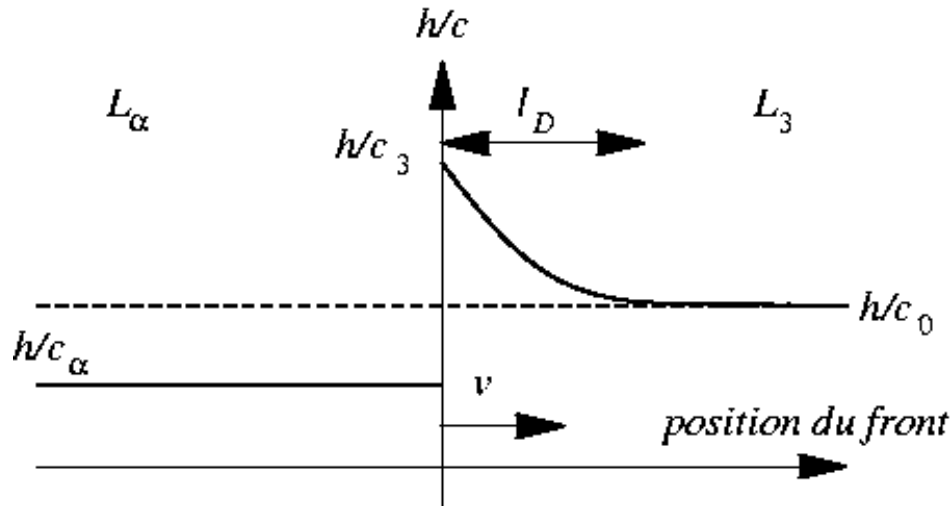


FIG. 8.4 – La croissance des germes lamellaires, dans le régime diffusif, se traduit par une croissance du rapport h/c devant le germe.

En conclusion, la croissance étudiée est contrôlée par la diffusion des espèces chimiques et les aspects uniquement liés aux instabilités interfaciales de la croissance se rattacheront à ceux observés lors de la croissance d'un binaire⁸. De plus, les bâtonnets observés en capillaires de quelques centaines de microns ne croissent pas véritablement en trois dimensions. Néanmoins, l'observation de ces mêmes bâtonnets en cellules épaisses de quelques millimètres montrent que leurs caractéristiques principales ne sont pas modifiées : en 3D, ils croissent simplement dans une direction aléatoire mais leur forme reste voisine. Qualitativement, l'effet du confinement est donc principalement de sélectionner le plan de croissance des bâtonnets.

8.2.3 Croissance lente en quasi-équilibre

Ces expériences correspondent à une montée très lente en température par sauts successifs de $0,1^\circ\text{C}$. Les observations des bâtonnets de taille supérieure à plusieurs

8. Il faut noter ici que peu d'étude rigoureuses des instabilités de croissance ont porté sur des systèmes binaires lyotropes non dilués (à l'exception notable de l'étude en croissance directionnelle d'un hexagonal quasi-azéotrope dans [58, 110]).

dizaines de microns montrent qu'ils sont quasi-sphériques et présentent de nombreux défauts internes. Ici, le mécanisme principal responsable de la forme des gouttes est le «facettage volumique» de la phase lamellaire.

En régime de croissance lente, les bâtonnets peuvent être considérés proches de l'équilibre thermodynamique global. Les défauts permettent toujours d'approcher une forme sphérique tout en assurant le contact préférentiel θ_0 sur toute la surface du bâtonnet (cela revient à minimiser l'énergie interfaciale sans tenir compte des distorsions de volume peu coûteuses aux grandes tailles)[28, 36]. Ce phénomène se renforce dans les régions diluées où les bâtonnets de grande taille deviennent tous quasi-sphériques très rapidement (voir chapitre suivant).

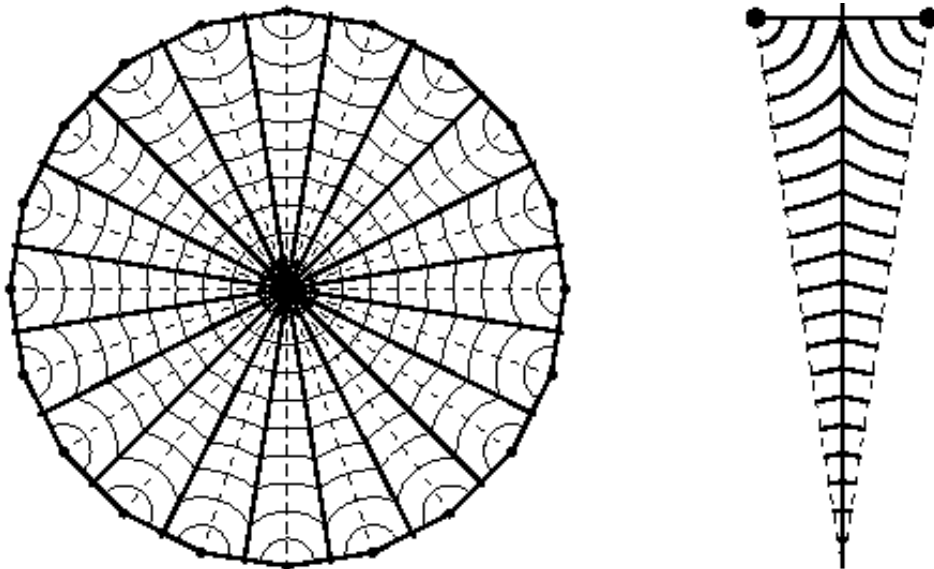


FIG. 8.5 – L'introduction de défauts permet toujours d'approcher une forme sphérique en assurant l'orientation θ_0 des couches à l'interface. Dans ce pavage de DCFs, aucune paroi n'est géométriquement nécessaire car les interstices entre domaines peuvent toujours être comblés par des portions de sphères centrées sur le centre de la goutte.

En adaptant le facettage volumique des couches minces vu dans les chapitres précédents, il est aisé d'imaginer des textures possibles de faible énergie assurant un ancrage des couches à l'orientation θ_0 . Ainsi, en se basant sur [27, 28], on peut proposer l'organisation de la FIG. 8.5 constituée de domaines focaux de même sommet le centre de la goutte et généraliser le traitement du chapitre précédent. Les textures observées en microscopie optique étant très diverses et difficilement exploitables, je ne détaillerai pas plus loin ce point. Remarquons seulement que la plupart des lignes ou points singuliers de la texture se trouvent au voisinage de la surface du germe (c'est aussi vrai pour les germes de petites tailles de forme quelconque). Ce phénomène est une conséquence

géométrique de l'ancrage des couches à un angle $\theta_0 \neq 0$. En effet, si l'on considère l'ensemble des textures possibles à l'intérieur d'une goutte sphérique, vérifiant l'ancrage des couches à l'angle θ_0 sur toute la surface alors le champ de vecteurs \vec{n}_p que l'on forme en projetant le directeur sur la sphère est un champ uniforme ne s'annulant pas. Or un tel champ ne peut exister sur la sphère S_2 sauf si c'est le champ nul, ou s'il présente des discontinuités. Des singularités points ou lignes sont donc nécessairement présentes à la *surface* du germe pour assurer un contact des couches à l'angle θ_0 ⁹.

En conclusion, en régime de croissance lente dans les régions concentrées du diagramme des phases ainsi que dans les régions diluées, les gouttes de grande taille adoptent une forme sphérique car le «facettage volumique» permet de satisfaire les conditions d'ancrage à l'interface. On peut parler alors de comportement liquide du domaine de coexistence et nous utiliserons cette propriété dans le chapitre suivant. Par contre, les effets cristallins apparaissent lorsque le «facettage volumique» est moins efficace : tailles petites (cf CHAP. 6) et vitesse rapide de croissance.

8.2.4 Croissance rapide dendritique

Nous discuterons tout d'abord de la croissance rapide, ce qui va nous permettre ensuite de comprendre les phénomènes se déroulant dans les régimes intermédiaires.

Lorsque les sauts de température δT sont de l'ordre plusieurs degrés ($\Delta > 0,1 \sim 0,15$), la croissance de la phase L_α est simple à décrire. Elle se fait sous la forme des bâtonnets représentés FIG. 4.3 (p.56) et 8.6 et dont la texture est rappelée FIG. 8.6. Ces structures, formées d'un empilement de couches planes et dont la surface extérieure est bien décrite par une succession de troncs coniques, peuvent atteindre une longueur typique de 1 à 2 mm pour un diamètre d'une centaine de microns. Le taux de nucléation des germes étant élevé, ils ne sont véritablement isolés que sur une courte plage temporelle inférieure à une minute (durée caractéristique de la croissance). Pendant cette courte durée, leur vitesse de croissance apparaît quasi-constante (de l'ordre de plusieurs dizaines de microns par seconde), elle diminue ensuite brutalement à l'approche d'un autre bâtonnet. Les effets de taille finie du système se font donc rapidement ressentir.

Rappelons que la solidification d'une substance aux sursaturations importantes, en croissance libre, n'est généralement pas observée dans le régime diffusif (que produirait par exemple la croissance homothétique d'un germe à la forme d'équilibre). Lorsque des

9. Ce n'est plus vrai pour un contact tangentiel des couches à l'interface pour lequel $\vec{n}_p = \vec{0}$. Ainsi un empilement de couches sphériques permet le contact sans singularités de surface.

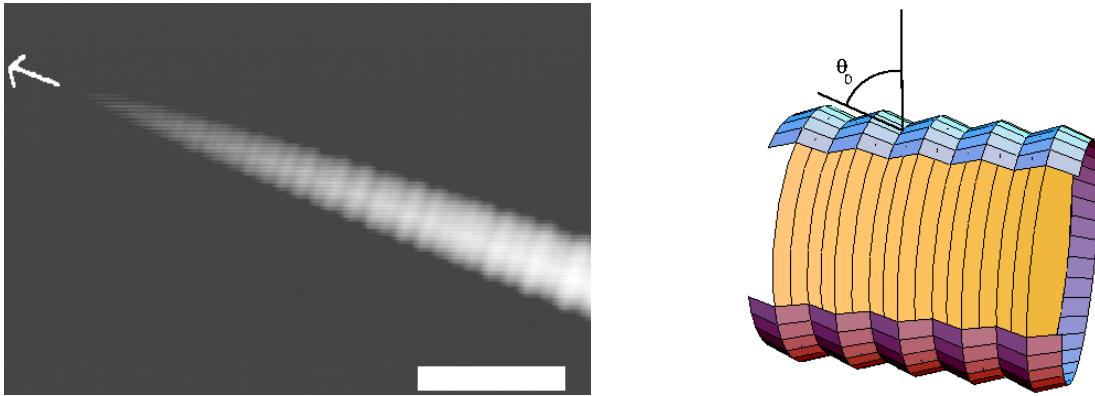


FIG. 8.6 – La croissance de la phase L_α se fait sous la forme de dendrites lorsque la sursaturation est plus grande que $0,1 \sim 0,2$. $\Delta \approx 0,25$, $h/c \approx 1,12$ et $\phi_{w,m} = 0,7$, $V \approx 100 \mu.s^{-1}$. Barre $50 \mu m$.

anisotropies sont présentes (tension interfaciale...), des germes stationnaires, appelés dendrites, sont toujours observés (voir leur description et leurs propriétés principales rappelées en Annexe 8A). Dans les cristaux liquides, ces structures et leur croissance ont été étudiées en détail dans de nombreuses phases : phases colonnaires en croissance libre [111, 112, 113], lors des transitions Sm-A /Sm-B en croissance directionnelle [114] ou encore lors de la transition nématique-Smectique B [115, 116, 117] ...

Il n'a pas été possible d'étudier soigneusement la croissance de ces structures pour les raisons suivantes :

- l'étude en 2D est empêchée par l'orientation homéotrope spontanée;
- le « facettage volumique » (voir ci-dessous) déforme la pointe dendritique aux faibles sursaturations;
- aux grandes sursaturations, le « facettage volumique » est moins important mais le taux important de nucléation des germes limite la croissance à quelques dizaines de secondes : les effets de confinement sont donc inévitablement présents (d'autant plus que la longueur de diffusion est voisine de l'épaisseur des capillaires).

Nous vérifions néanmoins en Annexe B que l'ensemble des caractéristiques géométriques principales (forme générale, ordre de grandeur des distances typiques, direction cristalline de croissance) sont bien données par la théorie standard de la croissance dendritique.

Ce n'est donc pas l'existence de tels germes stationnaires qui est surprenante, mais plutôt leurs propriétés originales. En effet, il est constaté :

- une absence des branches latérales secondaires (« side-branching ») habituellement observées;

- la surface latérale, néanmoins instable, présente des arêtes prononcées, alors que la plupart des dendrites présentent des instabilités de surface plus «douces»;
- seules deux branches, croissant dans des directions opposées, sont présentes dans les germes quasi orientés qui apparaissent spontanément lors du saut de température δT .

En fait ces propriétés sont également attendues puisque la forme d'équilibre des gouttes (CHAP. 5) donne pour seule direction de croissance des dendrites la direction perpendiculaire aux couches, direction dans laquelle $\tilde{\sigma}(0)$ est minimale et $\sigma(0)$ maximale. Cela implique l'apparition de deux branches uniques sur un petit germe (peu déformé) et l'absence de branches latérales secondaires (FIG. 8.7). D'autre part, la forme allongée des dendrites conduit naturellement à une orientation latérale globale proche de $\theta = \pi/2$. Or cette plage d'orientation étant interdite (CHAP. 5), l'équilibre thermodynamique local se traduit donc par une instabilité d'Herring ainsi que nous l'avons expliqué CHAP. 5.

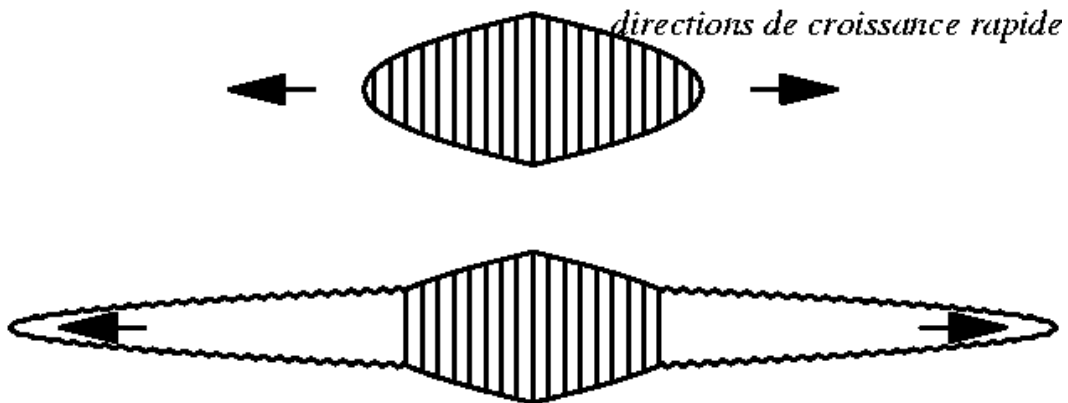


FIG. 8.7 – La symétrie particulière du cristal L_α , la raideur de surface (minimale en $\theta = 0$) et la plage d'orientations interdites au voisinage de $\theta = \pi/2$ conduisent à des dendrites sans branches secondaires présentant une instabilité d'Herring sur sa surface latérale.

Par contre, l'approche minimale présentée en Annexe A ne permet pas d'obtenir la longueur d'onde de l'instabilité d'Herring¹⁰. En fait, assez curieusement, le modèle minimal de la croissance dendritique d'un germe possédant une forme de la tension interfaciale comparable à celle de l'interface L_α - L_3 n'a pas du tout été abordé théoriquement [118]: si les modèles de dendrites rugueuses (non-facettées) sont bien établis, ce n'est pas le cas des dendrites facettées. Signalons toutefois l'approche d'un problème voisin dans [119] correspondant à des dendrites 2D présentant deux facettes à la place de la

¹⁰. Notons qu'un tel calcul a été fait pour une interface Sm-A/Sm-B, lorsqu'une orientation interdite est imposée au repos dans un gradient de température (voir [50]).

pointe parabolique (les observations expérimentales correspondantes sont décrites dans [120]). Ce modèle n'est pas applicable ici puisque c'est la surface en arrière de la pointe qui est facettée dans les bâtonnets L_α . L'étude rigoureuse de ce mode de croissance est donc un problème ouvert que je n'ai pas abordé. D'un point de vue expérimental, il serait également souhaitable de trouver un meilleur système d'étude avec un taux de nucléation des germes bien plus faible, des dendrites moins effilées (des mesures classiques comme celle du rayon de courbure de la pointe sont en effet ici impossibles) et permettant une étude en échantillons minces 2D.

8.2.5 Relaxation des dendrites : le rôle-clé des parois transitoires.

La croissance dendritique décrite ci-dessus est découplée du «facettage volumique» car elle ne met pas en jeu de déformations de la phase lamellaire. Or l'énergie interfaciale des dendrites est très défavorable en raison de leur surface latérale importante. Dans le régime rapide, le «facettage volumique» se manifeste donc après la croissance des dendrites : dans la majorité des cas, les bâtonnets se déforment et deviennent les bâtonnets «glaive» décrits dans les CHAP. 4 (p. 57) et 6. Au cours de cette déformation (dont la vitesse caractéristique est de l'ordre d'une dizaine de $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$: voir FIG. 8.8 et 8.9), la surface latérale est diminuée (d'un facteur $\cos\theta_0$) tout en conservant l'orientation θ_0 des couches à l'interface et sans écoulement global de matière (la faible perméation des couches l'empêche).

Une observation attentive de cette transformation met en évidence le rôle-clé de parois de courbure transitoires. Elles permettent ainsi de passer d'un dendrite à un bâtonnet «glaive» sans perdre l'ordre smectique local. Séparant une région de lamelles quasi-planes et l'empilement de couches coniques des bâtonnets «glaive», elles ont fréquemment une forme conique (paroi «bissectrice» d'un empilement plan et d'un empilement de cônes d'après le CHAP. 6) et se déplacent le long du bâtonnet avec une vitesse caractéristique d'une dizaine de $\mu\cdot\text{s}^{-1}$. La réorganisation de l'ex-dendrite est complète en quelques minutes (voir les schémas associés aux FIG. 8.8 et 8.9) sans que l'ordre smectique soit détruit, même localement. Enfin, la présence de stries doit être signalée (visibles FIG. 8.8). Ces stries, dont la direction est perpendiculaire aux couches, sont à la limite de résolution optique et il est difficile de préciser leur nature. Comme elle disparaissent en même temps que la surface externe du bâtonnet devient lisse, il s'agit vraisemblablement de parois de courbure de petit angle (de l'ordre du degré), qui répondent aux contraintes interfaciales -la surface des couches étant initialement

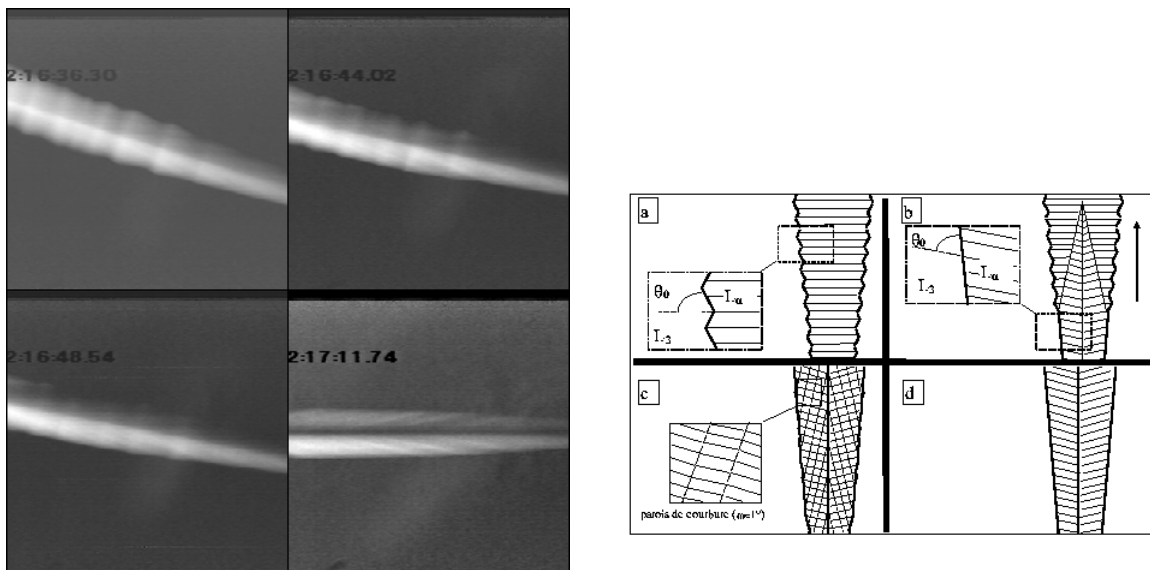


FIG. 8.8 – Les parois permettent de transformer rapidement les empilements de couches planes (dendrites) en empilements de couches coniques (bâtonnet « glaive I »).

modulée, les bâtonnets glaives ne peuvent présenter une surface lisse instantanément sans réorganisation locale du cristal à l'interface.

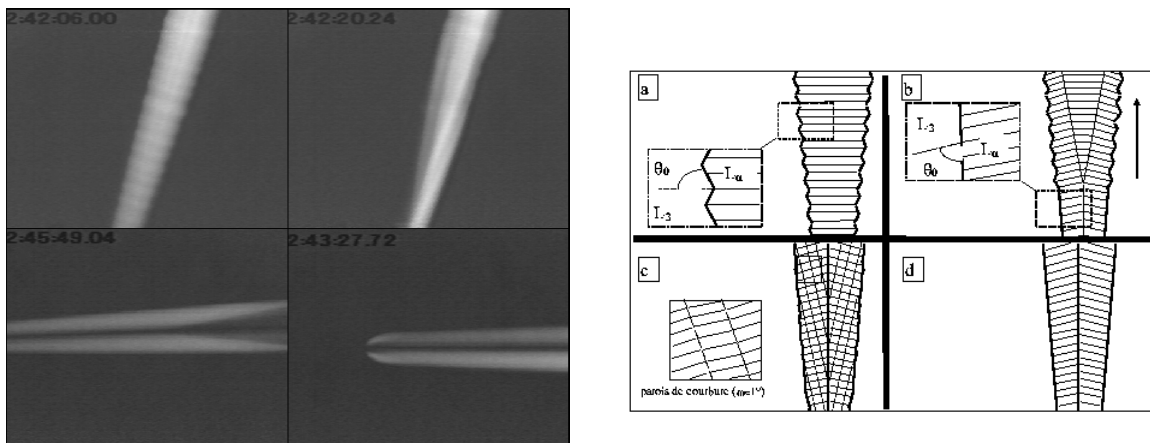


FIG. 8.9 – Dans ce bâtonnet « glaive II », les couches sont inclinées dans la direction opposée à celle du bâtonnet « glaive I ».

Notons enfin que loin de la pointe (FIG. 8.10), dans les régions d'épaisseur importante, ce sont des *DCF*s qui apparaissent et non des parois seules, conformément à ce qui a été dit dans le chapitre consacré aux défauts.

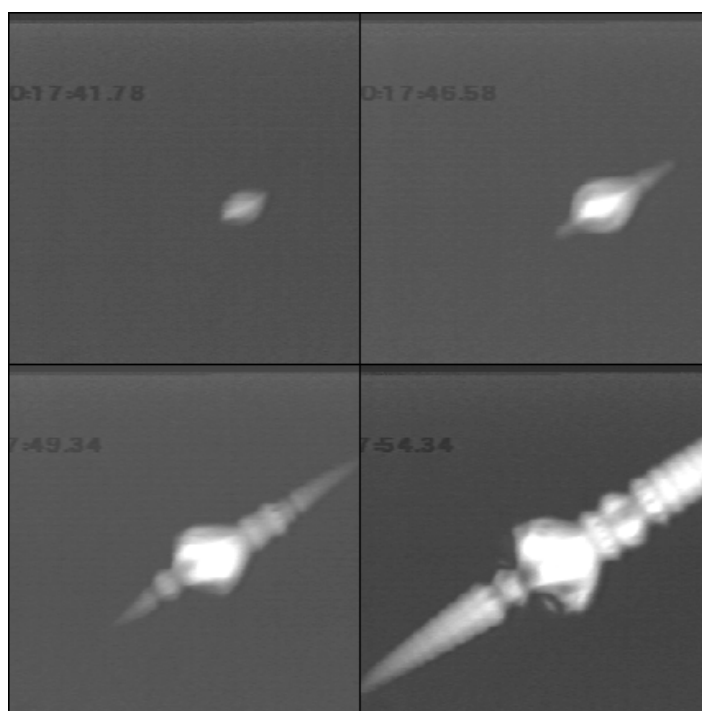


FIG. 8.10 – Loin de la pointe le «*facettage volumique*» est également assuré par des DCFs .

8.2.6 Régime intermédiaire : couplage du facettage volumique et des instabilités de fronts

C'est le régime dans lequel la forme extérieure et les textures des bâtonnets sont les plus variables (voir CHAP. 4). Les formes des bâtonnets (voir FIG. 4.1) sont complexes, allongées, diverses et présentent quelques défauts macroscopiques.

Facettage volumique et brisures de symétrie.

Prenons pour objet d'étude le cas simple de la relaxation des dendrites. Le «*facettage volumique*» se manifeste par la relaxation de l'énergie interfaciale de la paroi latérale due à la déformation des couches planes en couches coniques empilées. Nous avons précédemment vu que le bâtonnet «*glaive I*», aux tailles caractéristiques $\approx 20 \sim 40 \mu\text{m}$, pouvait se terminer par deux textures différentes (une paroi de courbure p. 85 et un *DCF* p. 91). La FIG. 8.9 décrit également l'organisation des couches dans un autre bâtonnet fréquemment rencontré que nous nommerons «*glaive II*». L'extrémité de ce bâtonnet ne présente pas de paroi de discontinuité, mais des parois de second ordre (voir FIG. 8.11) et un empilement de couches sphériques.

Ainsi, même aux faibles diamètres, la surface latérale des dendrites peut être relaxée

par au moins trois types de déformations distinctes. Ces dernières sont équivalentes pour la surface latérale mais sont dramatiquement différentes pour l'extrémité du bâtonnet (qui est la région déterminante de la croissance dendritique). On peut donc légitimement parler ici de véritables « brisures de symétrie » de la texture par le facettage volumique.

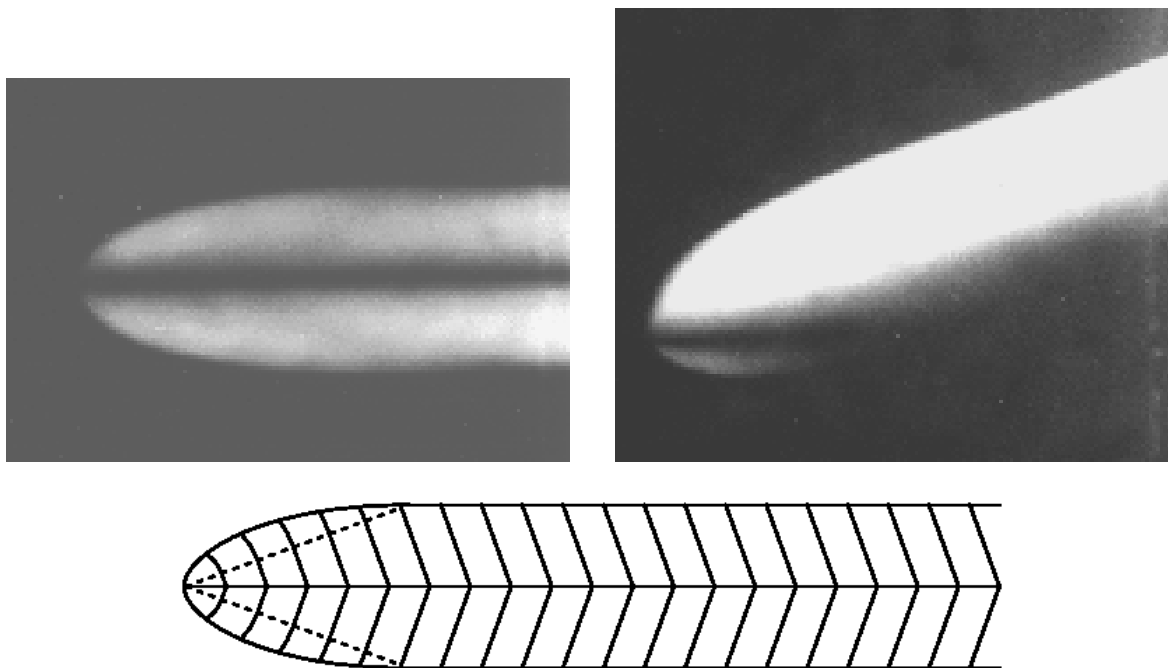


FIG. 8.11 – *Extrémité des bâtonnets « glaive II » et arrangement des couches compatible avec les extinctions. La texture proposée permet un contact à l'angle θ_0 sur toute la surface (l'empilement extrême est composé de couches sphériques centrées sur le point singulier final).*

Rôle du régime de croissance

Aux sursaturations importantes, la pointe dendritique avance rapidement sans que les déformations de la paroi latérale ne la perturbent : la pointe est assez stable. En effet, on peut penser, d'après les observations précédentes, que les déformations dues au facettage volumique de la surface latérale se propagent à vitesse finie quasi-constante v_p le long de la dendrite grâce à des parois (v_p est de l'ordre d'une dizaine de microns par seconde). Les dendrites dont la vitesse à la pointe v_d est plus grande que v_p ne sont pas rejointes par les déformations qui naissent en arrière : elles peuvent croître librement en régime stationnaire sur plusieurs centaines de microns. De plus, le rayon de courbure de la pointe est petit et le « facettage volumique » à la pointe plus difficile. Par contre, en régime plus lent (typiquement $\Delta < 0,2$), la vitesse de la pointe est plus faible ($v_d < v_p$),

sa taille latérale augmente et la texture de la pointe dendritique est fortement modifiée par les déformations qui la «rattrapent»; la croissance n'est plus stationnaire. Il existe alors un couplage entre la nucléation des défauts (se traduisant par des brisures de symétries de l'orientation des couches) et la croissance proprement dite, qui dépend de l'orientation locale des couches. Du fait des brisures de symétrie de l'orientation des couches lors de l'apparition des défauts macroscopiques, le comportement ne peut plus être décrit de façon simple : le régime intermédiaire est donc le régime de formation des bâtonnets de texture complexe comme par exemple celui de la FIG. 4.1 p.55.

8.3 Conclusion

Cette étude est restée très qualitative pour deux raisons expérimentales. D'une part, le taux important de nucléation et les vitesses importantes de croissance empêchent l'étude de bâtonnets isolés en croissance libre 3D (sans oublier l'effet de confinement des parois latérales et le facettage volumique toujours présent). D'autre part, l'orientation spontanée homéotrope ne m'a pas permis d'étudier ces phénomènes en échantillons minces 2D (en croissance libre ou directionnelle). Néanmoins, elle a permis de décortiquer les mécanismes élémentaires intervenant dans la formation des bâtonnets L_α .

En l'absence de «facettage volumique», la croissance est dendritique et compatible avec une sélection de direction par l'anisotropie de tension interfaciale. Ce type de croissance reflète donc le caractère cristal 1D de la phase lamellaire. En revanche, la particularité des phases smectiques qu'est l'existence du «facettage volumique» conduit à la formation des bâtonnets de texture complexe qui résultent du couplage entre les mécanismes habituels de croissance et la relaxation de l'interface. Le «facettage volumique» procède par brisure de symétrie et permet l'apparition de défauts très différents à partir d'une situation initiale semblable (parois, *DCF*s ...), ce qui est à l'origine de la grande variabilité morphologique des bâtonnets.

La FIG. 8.12 résume les grandes tendances des formes et textures observées dans le domaine de coexistence L_α - L_3 . Le comportement cristallin de la phase lamellaire est atténué par le «facettage volumique» aux grandes tailles et aux grandes dilutions. La phase lamellaire acquiert dans ces régions un comportement plus «liquide». Par contre, aux petites tailles et dans les régions concentrées, la phase lamellaire est plus proche d'un solide en ce qui concerne les modes de croissance, les textures et les formes des cristaux.

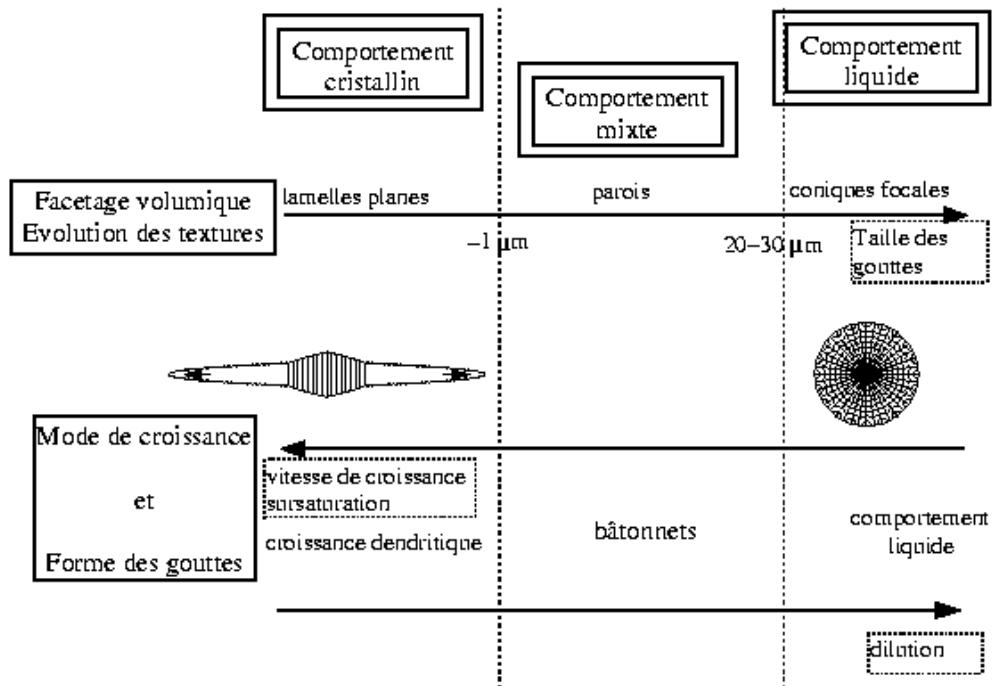


FIG. 8.12 – Evolution qualitative des caractéristiques des gouttes de phase L_α dans la phase L_3 en fonction de la taille des gouttes, des vitesses de croissance et de la dilution.

Enfin, il est raisonnable de penser que de nombreux arguments développés ici peuvent s'appliquer aux Sm-A. Ainsi, la forme allongée des bâtonnets Sm-A (voir p. 55) est sans doute due à une croissance préférentielle dans la direction perpendiculaire aux couches smectiques, compatible avec une croissance dendritique sélectionnée également par l'anisotropie de tension interfaciale. L'hypothèse d'un tel mécanisme pourrait sans doute être testée expérimentalement par l'étude de la croissance en 2D dans des échantillons minces de Sm-A en ancrage planaire.

Annexe 8A : croissance dendritique

Cet annexe est destiné à rappeler rapidement les propriétés principales de la croissance libre d'un cristal, propriétés que nous avons utilisées qualitativement dans ce chapitre pour expliquer les textures observées. Nous prendrons le cas standard d'un binaire dilué dont la concentration en impureté est c (voir le diagramme des phases FIG. 8.13). Si le système étudié n'est pas un binaire dilué, les mécanismes fondamentaux en jeu sont qualitativement les mêmes.

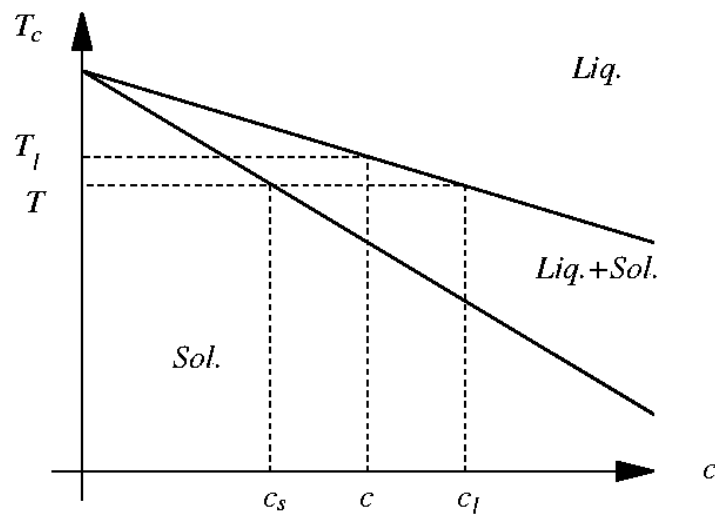


FIG. 8.13 – Diagramme des phases caractéristique d'un corps pur contenant une impureté à la concentration C (binaire dilué).

Les instabilités observés en microscopie optique sont à une échelle macroscopique, ce qui permet l'utilisation d'un formalisme «hydrodynamique» et l'hypothèse habituelle d'équilibre thermodynamique local (champ des températures, concentrations ...). Soit un liquide à la température T_l et de concentration C en impuretés, dans lequel un germe de solide¹¹ est isolé. Si la température est abaissée à T , le germe croît (il atteint rapidement la composition c_s) dans le liquide dont la concentration en impureté augmente jusqu'à c_l . La sursaturation Δ , ici proportionnelle au sous-refroidissement, est définie par :

$$\Delta = \frac{c_l - c}{c_l - c_s} \quad (\text{A.1})$$

11. Bien sûr, les termes solides et liquides peuvent représenter deux mésophases quelconques.

Rôle primordial de la diffusion

Le principal phénomène à prendre en compte est la diffusion des impuretés qui, pour des raisons fortes de conservation de matière, ne peut jamais être négligée. En 2D, les équations de diffusion des impuretés dans le liquide et dans le solide s'écrivent :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{l,s} \nabla^2 C \quad (\text{A.2})$$

De plus, leur conservation à l'interface implique :

$$(C_{l,I} - C_{s,I}) \vec{v} \cdot \vec{n} = \vec{n} \cdot [D_s (\vec{\nabla} C)_s - D_l (\vec{\nabla} C)_l] \quad (\text{A.3})$$

où \vec{v} est la vitesse de l'interface, \vec{n} sa normale (dirigée ici vers le liquide) et $D_{s,l}$ les coefficients respectifs de diffusion des impuretés dans le solide et le liquide¹². Dans le cas d'un germe conservant sa forme au cours du temps (par exemple un germe sphérique), la résolution de ces équations conduisent, aux tailles macroscopiques, à un régime diffusif (avec $C_{s,I} = c_s$ et $C_{l,I} = c_l$) : la croissance de l'interface d'un germe isolé se fait en \sqrt{t} car l'accumulation des impuretés devant l'interface sur une épaisseur de largeur la longueur de diffusion $l_D = D_l/v$ (cf eq. A.3) ralentit son avancée (FIG. 8.14).

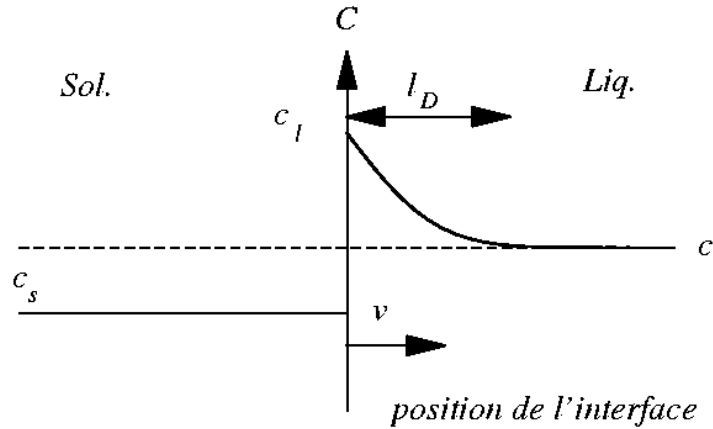


FIG. 8.14 – Dans le régime diffusif, l'accumulation des impuretés devant l'interface freine son avancée au cours du temps en \sqrt{t} .

Instabilité de Mullins et Sekerka

En fait, ce régime n'est pas observé expérimentalement car la surface du germe est instable dans le régime diffusif (instabilité de MULLINS et SEKERKA [121], mise

¹². D_s est en fait un tenseur dans le solide.

en évidence par l'étude de la stabilité linéaire des solutions diffusives). Pour illustrer cette instabilité (FIG. 8.15), considérons une perturbation de l'interface dans le régime diffusif. Une avancée du front resserre localement les lignes d'isoconcentration des impuretés et donc augmente le gradient de C . D'après l'eq. A.3, la vitesse de l'interface s'accroît. Ce processus amplifie donc les perturbations de petite amplitude et le front se déstabilise. La solution en régime diffusif n'est donc jamais observée en-dehors du voisinage immédiat de $\Delta = 0$ où la tension interfaciale qui s'oppose aux perturbations de petite longueur d'onde stabilise l'interface.

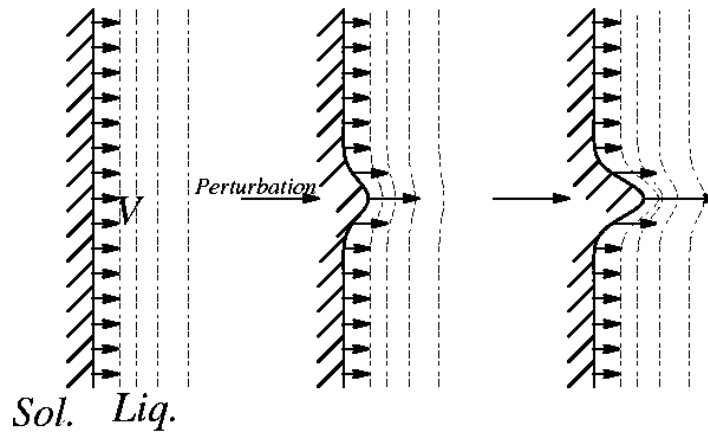


FIG. 8.15 – Schématisation de l'instabilité de MULLINS et SEKERKA : une perturbation de l'interface resserme les lignes d'isoconcentration, la vitesse du front est donc localement augmentée : en régime diffusif, le front est donc instable.

Dendrite D'Ivantsov

En fait, en croissance libre, il est observé que ces instabilités conduisent rapidement à des structures *stationnaires* appelées dendrites. Ivantsov (1947), dans une première approche de ce phénomène, montra que le système non-linéaire formé par les équations de diffusion, de continuité à l'interface et les conditions aux limites possède en effet un continuum de solutions stationnaires sous la forme de paraboloides se déplaçant à vitesse constante V dans le référentiel du laboratoire (voir FIG. 8.16). Cette famille de solutions est indexée par $P_e(\Delta) = \rho V / 2D_l$, le nombre de PÉCLET qui fixe uniquement le produit du rayon de courbure ρ et de la vitesse de la pointe en fonction de la sursaturation Δ (voir par exemple [122]) :

$$\begin{aligned} \text{dendrite 2D} \quad \Delta &= 2\sqrt{P_e} e^{P_e} \int_{\sqrt{P_e}}^{+\infty} e^{-t^2} dt \\ \text{3D de révolution} \quad \Delta &= \sqrt{P_e} e^{P_e} \int_{P_e}^{+\infty} \frac{e^{-t}}{t} dt \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

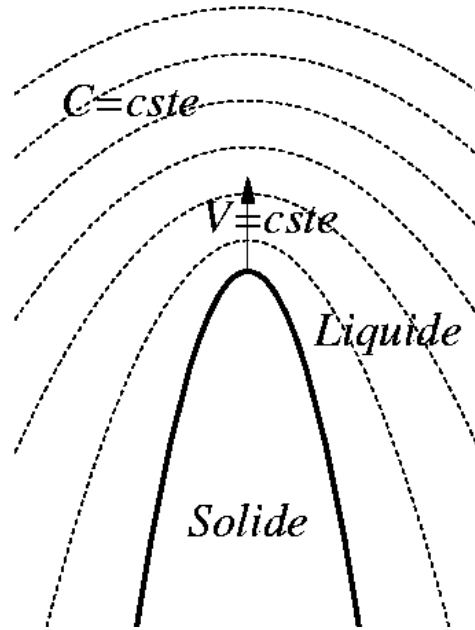


FIG. 8.16 – *Dendrite d'Ivantsov : cette solution stationnaire est un paraboloïde, comme les surfaces d'isoconcentration.*

Équation de Gibbs-Thomson

Expérimentalement, si cette relation est bien vérifiée, il est observé qu'un seul mode de croissance est sélectionné (ρ et V sont donc fixés pour une valeur de Δ). L'approche «dendrite d'Ivantsov», qui ne tient pas compte des propriétés de l'interface, ne possède pas de longueur intrinsèque et ne peut donc aboutir à une sélection de ρ . Il manque donc une équation qui introduise une longueur microscopique pour déterminer les valeurs de V et de ρ . Ce modèle «minimal» a donc été étendu, l'étape suivante consistant à prendre en compte l'équilibre thermodynamique local de l'interface *via* l'équation de GIBBS-THOMSON (pour le corps pur en 2D, voir p. 79) exprimée dans les variables idoines. L'équilibre local de l'interface (I) s'écrit pour un binaire dilué en 2D :

$$\begin{aligned}
 P_s - P_l &= \tilde{\sigma}/R \\
 \mu_s(P_s, T, C_{s,I}) &= \mu_l(P_l, T, C_{l,I}) \\
 \eta_s(P_s, T, C_{s,I}) &= \eta_l(P_l, T, C_{l,I})
 \end{aligned}
 \tag{A.5}$$

où P_s et P_l sont les pressions respectives du solide et du liquide, $\tilde{\sigma} = \sigma(\theta) + \sigma''(\theta)$ la raideur de surface correspondant à l'orientation θ de l'interface par rapport à la direction de référence du réseau cristallin, R le rayon de courbure de l'interface, μ et η les potentiels chimiques du solvant et du soluté dans les phases solides (s) et liquides (l). En linéarisant la seconde équation portant sur μ autour du point représentant le corps pur ($T = T_c, P = P_l, C = 0$) (voir FIG. 8.13) et en utilisant la première relation,

on obtient la relation :

$$L \frac{T_c - T}{T_c} = \frac{\tilde{\sigma}}{R} - \frac{Lm}{T_c} C_{l,I} \quad (\text{A.6})$$

où L est la chaleur latente par unité de volume de solide et m la pente (ici négative) de la frontière supérieure du domaine de coexistence (liquidus). Comme $T_c - T = -mc_l$, l'équation de GIBBS-THOMSON décrivant l'équilibre local de l'interface à l'aide de la concentration de soluté dans le liquide s'écrit alors :

$$C_{l,I} = c_l + \frac{\tilde{\sigma} T_c}{mLR} \quad (\text{A.7})$$

Modèle minimal de la croissance

Si l'on veut être complet, on peut également remarquer que l'interface n'est pas exactement à l'équilibre thermodynamique (puisque'elle se déplace!); on peut ajouter des corrections cinétiques¹³ reliant la vitesse normale du front v_n à l'écart à l'équilibre $C_{l,I} - c_l$. En utilisant le champ adimensionné, $u = (C - c_l)/(c_l - c_s)$, l'équation précédente ainsi complétée prend une forme compacte :

$$u_{l,I} = -\frac{d_0}{R} - \beta v_n \quad (\text{A.8})$$

où la longueur capillaire $d_0 = -\tilde{\sigma} T_c / mL(c_l - c_s)$ est la longueur microscopique attendue, fournie par l'interface et β le coefficient cinétique décrivant la cinétique d'attachement des particules du liquide sur le solide.

Outre cette équation de GIBBS-THOMSON, le «modèle minimal» de croissance consistera donc dans le système non linéaire d'équations :

– de diffusion :

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_{l,s} \nabla^2 u \quad (\text{A.9})$$

– de conservation du soluté à l'interface :

$$(u_{l,I} - u_{s,I}) \vec{v} \cdot \vec{n} = \vec{n} \cdot [D_s (\vec{\nabla} u)_s - D_l (\vec{\nabla} u)_l] \quad (\text{A.10})$$

– conditions aux limites :

$$u(\infty) = -\Delta \quad (\text{A.11})$$

– de partage du soluté à l'interface :

$$u_{s,I} = \frac{m}{m_s} u_{l,I} - \Delta \quad (\text{A.12})$$

13. Dans un cas général d'interface rugueuse, cette relation est linéaire en première approximation : c'est en fait une relation de type ONSAGER (voir [109]).

Si la résolution de ce modèle minimal est techniquement difficile, les approximations analytiques et les simulations numériques suffisent aujourd'hui à rendre compte (qualitativement et quantitativement) des structures complexes de croissance observées en solidification dans un cas général.

Rôle de l'anisotropie

Bien sûr, l'anisotropie du solide joue un rôle très important dans la morphologie des structures de croissance. En l'absence d'anisotropie, *il n'y a pas en effet de croissance dendritique*. Dans le modèle minimal précédent, elle apparaît dans les deux termes¹⁴ d_0 -à travers $\tilde{\sigma}$ - (rôle de l'anisotropie de tension interfaciale) et β (rôle de la cinétique). Ces deux variables dépendent en effet fortement de l'orientation de l'interface par rapport à l'orientation cristalline du solide. On montre alors que les dendrites croissent dans les directions θ pour lesquelles $d_0(\theta)$ et (ou) $\beta(\theta)$ sont minimales.

En fait, dans les solides la croissance à l'échelle atomique se fait généralement à l'aide d'une multitude de défauts microscopiques (dislocation vis, marches...) et la vitesse d'incorporation des atomes sur le substrat solide a pour ordre de grandeur [109] $v_a \approx a/\tau > 1 \text{ m.s}^{-1}$ où a est une taille atomique et τ un temps caractéristique des vibrations atomiques (inférieur à 10^{-10} s). Les effets d'attachements peuvent donc être négligés lorsque les vitesses caractéristiques de croissance sont largement inférieures à v_a . La direction de croissance des dendrites est alors donnée par les directions dans lesquelles $\tilde{\sigma}$ est minimale (directions dans lesquelles les formes d'équilibre sont les plus courbées) ce qui est en accord avec les expériences (voir par exemple [123]).

Outre les directions de croissance des dendrites, cette même anisotropie fixe seule (pour P_e petit devant 1) la constante de stabilité :

$$\gamma^*(\epsilon) = \frac{2D_l d_0}{\rho^2 V} \quad (\text{A.13})$$

où ϵ décrit l'anisotropie de $\tilde{\sigma}$ au voisinage de la direction de croissance $m\theta$:

$$\tilde{\sigma} \approx \tilde{\sigma}_0(1 - \epsilon \cos m\theta) \quad (\text{A.14})$$

(m décrivant la symétrie des formes d'équilibre). Le nombre de PÉCLET P_e fixant le produit ρV et la constante de stabilité le produit $\rho^2 V$, les deux paramètres décrivant la dendrite ρ et V sont ainsi connus. De nombreux tests et vérifications expérimentales

14. En croissance libre du solide dans le liquide, l'anisotropie de D_s n'est pas très importante car la diffusion du soluté se fait dans le liquide, le solide qui apparaît possède une concentration constante (très proche de c_s).

de ces lois ont été menées (pour les cristaux liquides voir par exemple [111, 112, 113] ...). Si les prédictions théoriques ne sont pas exactement vérifiées, elles donnent une bonne approximation de la croissance à la pointe du dendrite.

Annexe 8B : Application à la croissance de la phase L_α dans la phase L_3 .

Ainsi qu'il est expliqué p.150, les mesures classiques $\rho(\Delta)$ et $V(\Delta)$ ne sont pas possibles sur une grande plage. En effet, le « facettage volumique » perturbe la croissance dendritique aux petites valeurs de Δ , alors que le taux de nucléation important et la faible durée de croissance perturbe la région des Δ importants. Néanmoins, nous nous attacherons dans cette annexe à vérifier que les propriétés générales sont bien données par l'approche théorique de l'annexe précédente dans la zone voisine de $\Delta \approx 0,2$.

Pour une sursaturation de $\Delta \approx 0,25$ la vitesse de la pointe en croissance libre (estimée pendant la courte durée où il n'y a pas de très proches voisins) est de l'ordre de $V \approx 100 \mu\text{s}^{-1}$ (sa forme a été donnée FIG. 8.6). Le nombre de PÉCLET correspondant ($P_e = 0,15$ pour un dendrite 3D) donne alors un rayon de la pointe ($D \approx 4.10^{-10} \text{m}^2.\text{s}^{-1}$):

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{2D_1P_e}{V} \\ &\approx 1\mu.\text{m} \end{aligned} \quad (\text{B.1})$$

Si le rayon exact de la pointe n'est pas accessible, la forme générale du bâtonnet est bien approchée par un paraboloïde. Ainsi le bâtonnet de la FIG. 8.6 possède un rayon de courbure de $0,52\mu\text{m}$ proche de cette valeur (voir FIG. 8.17). En l'absence de branches latérales, la forme parabolique est donc conservée au-delà de la pointe (c'est bien le champ de diffusion qui contrôle ici la forme globale de la pointe dendritique proche d'une dendrite d'Ivantsov).

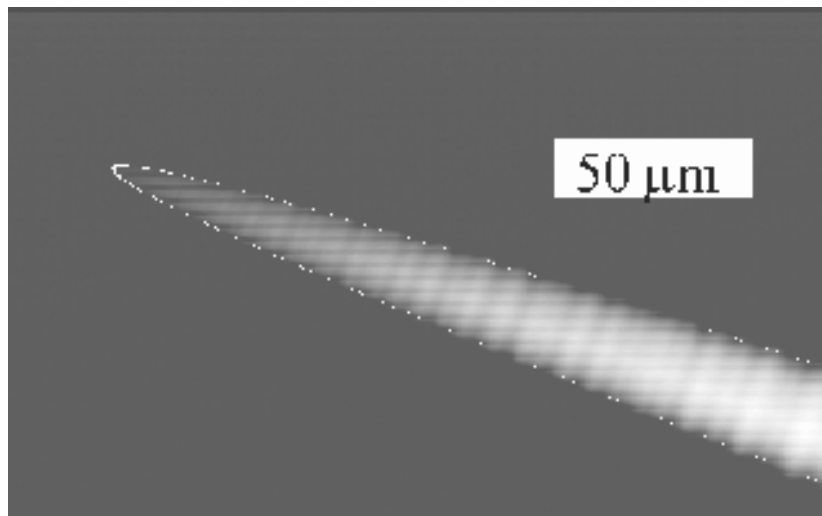


FIG. 8.17 – En cours de croissance, la forme générale de la dendrite FIG. 8.6 est très proche d'un paraboloïde. Ici le rayon de courbure de la pointe est $\rho = 0,52\mu\text{m}$.

Pour estimer la constante de stabilité, il est nécessaire de connaître la valeur de la constante capillaire d_0 . D'après l'allure du diagramme de phase (voir FIG. 8.3), nous prendrons $m \approx (T_\alpha - T_3)/(c_3 - c_\alpha)$ où $c_3 - c_\alpha$ est la différence de concentration (de l'hexanol ou du CPCl) des phases en coexistence. La chaleur latente L est estimée à kT/d^3 ¹⁵ où $d \approx 10^{-8}\text{m}$ (à la concentration $\phi \approx 0,32$) est la distance caractéristique entre les couches. Il vient donc, avec $\sigma \approx kT/d^2$ (voir chapitre suivant) :

$$\begin{aligned} d_0 &\approx -\frac{kT}{d^2} \frac{T_3}{T_\alpha - T_3} \frac{d^3}{kT} \\ &\approx 10d \\ &\approx 10^{-7}\text{m} \end{aligned} \tag{B.2}$$

La constante de stabilité a donc pour ordre de grandeur, avec les valeurs précédentes :

$$\gamma^* \approx 1 \tag{B.3}$$

Cette valeur est élevée ($\gamma_c^* \approx 0,02$ pour un cristal de symétrie cubique 2D dans la limite $\epsilon \rightarrow 0$), mais il est ici nécessaire de tenir compte de l'anisotropie très importante (l'extrapolation des mesures de la FIG. 5.9 conduit ainsi pour $\phi \approx 0,32$ ($\sigma_{max}/\sigma_{min} \approx 1,6$) à une valeur de ϵ de l'ordre de l'unité!). Les lois $\gamma^*(\epsilon)$ proposées par les approches analytiques ou numériques évoluent rapidement et fournissent des ordres de grandeurs de la valeur obtenue. Par exemple, une loi d'évolution de γ_c^* proposée dans [124] aux petits ϵ est donnée par $\gamma_c^*(\epsilon) \approx 3\epsilon^{7/4}$.

Outre la valeur importante de la constante de stabilité, il faut remarquer que l'anisotropie de surface fixe également pour seule direction de croissance dendritique $\theta = 0$, direction dans laquelle $\tilde{\sigma}$ est minimale (rayon de courbure minimal de la forme d'équilibre). Il est vraisemblable que cette propriété suffise à éviter la survenue des branches latérales secondaires (même si la présence d'orientations interdites joue peut-être un rôle non négligeable).

Enfin, pour compléter ces ordres de grandeur, nous discuterons des effets cinétiques et de leur rôle dans la direction de croissance. En transposant les arguments de l'annexe précédente (p. 163) à la phase éponge, il apparaît que les effets cinétiques seront négligeables si la vitesse de croissance est plus petite que d/τ où τ est un temps caractéristique de la dynamique de la phase éponge. Plusieurs temps caractéristiques

15. Les énergies libres des deux phases sont en $\approx kT/d^3$ ce qui fournit une limite supérieure de L . D'autre part, la transition est du premier ordre et la chaleur latente ne saurait être beaucoup plus faible que kT par cellule de phase L_3 .

ont été mis en évidence dans la phase éponge et permettent de comprendre les temps caractéristiques observés pendant la croissance :

- Il est vraisemblable que des défauts microscopiques (marches, dislocations vis et coin ...) participent à la croissance, comme pour les solides, et le temps caractéristique d'attachement est celui de la dynamique des membranes (temps caractéristique de déplacement des membranes sur une distance d). Ce temps τ_r est accessible par des expériences de biréfringence électrique et est de l'ordre de la μs pour les phases éponges concentrées [11]. La vitesse caractéristique d'attachement de la phase éponge est alors de $V_a \approx 10^{-2}\text{m.s}^{-1}$. La correction cinétique de l'équation de GIBBS-THOMSON peut donc être négligée (d'autant plus que la longueur capillaire est seulement 10 fois plus faible que le rayon de courbure à la pointe). Néanmoins, il est possible que l'on ne puisse pas négliger l'anisotropie de l'attachement cinétique, qui pourrait être responsable, lui aussi, de la direction de croissance dans la direction $\theta = 0$.
- Les temps caractéristiques τ_c de modification de la symétrie et de la connectivité de la phase éponge ont été mesurés lors du retour à l'équilibre global d'une phase éponge soumise à un saut de température [125]. Au voisinage de la phase lamellaire dans le système étudié, ces temps sont supérieurs à la seconde [125]. Ils correspondent à des modifications spontanées de la topologie de la phase éponge dans des échantillons macroscopiques. Par analogie, il est vraisemblable que ce soit ces temps qui interviennent dans les fluctuations topologiques mésoscopiques de la phase éponge conduisant aux germes critiques de phase L_α (c'est à dire qu'ils contrôlent le taux de nucléation I des germes lamellaires). En l'absence de données expérimentales supplémentaires, je ne détaillerai pas plus ce point.

Chapitre 9

Rôle des écoulements - Estimation expérimentale de l'énergie interfaciale

L'ANISOTROPIE DE L'ÉNERGIE INTERFACIALE a été mesurée précisément dans le CHAP. 5 et nous a permis, dans le chapitre précédent, d'expliquer les formes de croissance (bâtonnets) observées dans les régions concentrées du système étudié ($\phi \approx 0,3$). En raison du «facettage volumique», l'anisotropie de l'énergie interfaciale joue un rôle moins important pour les gouttes de tailles dans les régions diluées du diagramme des phases puisque les observations montrent que la forme des grosses gouttelettes devient quasi-sphérique et les bâtonnets ne sont plus observés : le comportement des gouttes devient ainsi plus «liquide». Ce comportement a été utilisé pour obtenir une estimation de la tension interfaciale dans la région diluée du système étudié.

Dans les chapitres précédents, nous avons utilisé pour ordre de grandeur de l'énergie interfaciale $\sigma_0 \approx kT/d_3^2$ où $d_3 \approx 1,4d_\alpha$ est la distance typique de la phase éponge, ce qui sera justifié en troisième partie. Ce chapitre est consacré à l'estimation expérimentale de cette grandeur. Dans une première partie, nous soulignerons les difficultés d'une telle mesure, en raison de la valeur faible de σ_0 ($kT/d^2 < 10^{-5} \text{J.m}^{-2}$ pour une fraction volumique de membrane $\phi < 0,15$) et nous examinerons les mesures et méthodes existant dans la littérature. En particulier, nous montrerons que les données expérimentales du CHAP. 6 permettent d'obtenir σ_0 dans la région concentrée. Dans une seconde partie, nous mesurerons une tension interfaciale effective dans la région diluée du diagramme des phases. Cette mesure fait interférer σ_0 et une tension interfaciale due à l'élasticité de la phase lamellaire : nous discuterons donc de l'importance des deux effets.

9.1 Données et méthodes présentes dans la littérature

9.1.1 Estimation de σ_0 à partir du « facettage volumique ».

Avant d'aborder les données relevées dans la littérature, notons que l'instabilité conduisant à la formation des réseaux de défauts RH (p. 96) fournit une estimation de la valeur de σ_0 dans la zone concentrée ($\phi \approx 0,3$) à travers la mesure du paramètre $\Phi = \Delta\sigma\lambda/K \approx 0,065$. L'anisotropie $\Delta\sigma$ de l'énergie interfaciale valant dans cette zone de concentration $\sigma(0) - \sigma(\theta_0) \approx 0,5\sigma(\theta_0)$ (voir p.72), nous pouvons déduire la valeur :

$$\sigma(\theta_0) \approx 0,13 \frac{\kappa}{\lambda d_\alpha} \quad (9.1)$$

où λ et d_α sont respectivement la longueur de pénétration smectique et la distance caractéristique de la phase L_α . En utilisant les valeurs $\kappa \approx 1,3kT$ (voir p. 202), $\lambda = 8\kappa d_\alpha/3\pi kT$ (p.16), $d_\alpha \approx 26,5/0,32 = 83 \text{ \AA}$ (CHAP. 10) et $T = 300\text{K}$, on obtient $\sigma(\theta_0) = 9,2 \cdot 10^{-6} \text{J.m}^{-2}$. La valeur de l'énergie interfaciale est donc, en tenant compte de l'anisotropie, $\sigma_0 = 1 \sim 1,5 \cdot 10^{-5} \text{J.m}^{-2}$. A priori, cette valeur n'est valable que pour la concentration étudiée ($\phi = 0,32$). On s'attend, en effet à ce que σ_0 s'annule lorsque $\phi \rightarrow 0$ (les deux phases en contact ne sont composées que de solvant dans cette limite).

9.1.2 Mesures indirectes lors de la transition L_α - L_3 en géométrie confinée

Une série d'expériences originales sur la phase L_3 en géométrie confinée a été rapportée dans les références [126, 127]. Dans une machine de force (l'échantillon de phase L_3 est placé entre deux parois de silice dont la distance est contrôlée précisément-typiquement à $0,1 \sim 1\text{nm}$ près), l'étude du profil de force en fonction de la distance entre les deux parois de silice a mis en évidence la présence d'un ordre lamellaire sur une épaisseur de quelques couches¹. Lorsque les parois sont très proches et la phase éponge proche de la phase lamellaire, la phase L_3 initialement présente est totalement transformée en phase lamellaire (voir FIG. 9.1); le retour vers la phase L_3 ne se fait qu'au-delà d'une distance caractéristique $d_2 > d_1$. Ce phénomène est comparable à ce qui est observé en condensation capillaire classique (transition gaz \rightarrow liquide) dans laquelle la proximité des parois entraîne la formation d'une phase liquide, métastable en volume mais stabilisée par la présence des parois. Lors de la transition L_3 - L_α par confinement, il existe une interaction attractive entre les parois dues à la suppression

1. Ce résultat est compatible avec le fort ancrage tangentiel de la phase L_α sur le verre que nous avons observé.

de l'interface L_α - L_3 . La mesure de cette interaction a permis aux auteurs d'estimer $\sigma(0)$, l'énergie de l'interface tangentielle aux couches lamellaires. Les auteurs ne donnent qu'un seul point expérimental sur le mélange lyotrope AOT/NaNO₃/H₂O à une concentration en membrane $\phi = 0,182$: $\sigma(\theta = 0) \approx 2 \sim 2,5 \cdot 10^{-5} \text{N.m}^{-1}$. Ainsi, l'ordre de grandeur de 10^{-5}N.m^{-1} précédent est retrouvé dans le système utilisé par les auteurs. Malheureusement, les expériences en appareil de force étant délicates et longues, seule une concentration a été étudiée, ce qui ne permet pas d'établir la dépendance de σ_0 avec la dilution [128].

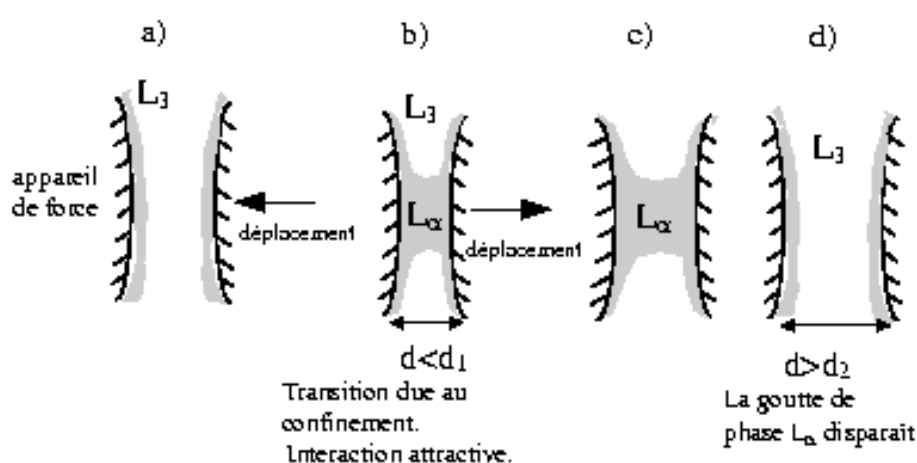


FIG. 9.1 – Lors du confinement de la phase éponge dans une machine de force, une goutte de phase lamellaire est formée aux petites épaisseurs, lorsque la distance entre les parois est inférieure à d_1 (a-b). Une fois formée, la goutte est stable pour des distances $d > d_1$ mais disparaît au-delà d'une seconde distance critique d_2 . (c-d)

9.1.3 Mesures des faibles énergies interfaciales

À titre indicatif, mentionnons la méthode du joint de grains consistant à observer la déformation de l'interface étudiée au voisinage d'un joint de grains et dans un gradient de température. Cette méthode convient parfaitement aux cristaux liquides puisqu'elle permet de mesurer des énergies interfaciales faibles (de l'ordre de 10^{-4}J.m^{-2} pour une interface hexagonal lyotrope-isotrope dans [58]) à partir d'une méthode développée pour les cristaux rigides. Cette méthode n'est pas applicable ici en raison de l'orientation homéotrope spontanée de la phase lamellaire (écoulements liquides dans les couches smectiques).

À l'opposé, les nombreuses méthodes de mesure des faibles tensions interfaciales entre liquides simples (voir [129]) ne conviennent pas *a priori*. En effet, les méthodes

basées sur les déformations statiques (gouttes tournantes ...) ne sont applicables qu'à des fluides isotropes dont les formes de gouttes sont parfaitement sphériques au repos et avec des phases de densités différentes. De plus, l'obtention d'une interface macroscopique plane à grande échelle étant malaisée, les méthodes basées sur les diffusions de lumière dues aux fluctuations [130] de l'interface ne conviennent pas².

L'observation suivante, dans les régions diluées du diagramme des phases, m'a conduit à utiliser une autre méthode que je détaillerai ci-dessous. En raison du «facettage volumique», les grosses gouttes de phase L_α dans la phase L_3 (taille typique $100\mu\text{m}$) sont quasi-sphériques dans la région diluée et lorsque ces gouttes entrent en contact, elles coalescent avec un temps caractéristique de relaxation (formation d'une plus grosse goutte sphérique) de l'ordre de la seconde; la relaxation peut donc être suivie en vidéo. Ce temps caractéristique de relaxation τ provient de la compétition entre les effets de surfaces qui dégagent une énergie de l'ordre de $\sigma_0 4\pi a^2$ (où a est la taille typique de la goutte finale) et la dissipation visqueuse dont l'ordre de grandeur est donnée par $\frac{4\pi}{3} a^3 \mu (\dot{\gamma})^2 \tau$ où μ est une viscosité typique des liquides et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement donné par $\dot{\gamma} \approx a/a\tau \approx \tau^{-1}$. Il vient donc $\sigma_0 \approx \mu a \tau^{-1}$.

En fait, cette analyse d'ordre de grandeur suppose implicitement que la relaxation se fait dans le régime visqueux (faible nombre de Reynolds Re). Or le nombre de Reynolds est ici donné³ par $Re = \rho \sigma a \mu^{-2}$ avec ρ la masse volumique des fluides. Les conditions expérimentales (un enregistrement vidéo standard impose $\tau > 10^{-2}\text{s}$) permettant l'utilisation de cet effet pour mesurer σ_0 sont donc assez restrictives :

$$\begin{aligned} \frac{\sigma_0 \rho a}{\mu^2} &\ll 1 \\ \tau &\geq 10^{-2}\text{s} \end{aligned} \tag{9.2}$$

Ces conditions ont limité l'utilisation de cet effet à la mesure de tensions interfaciales :

- Dans les liquides très visqueux (polymères...) [131] présentant une tension interfaciale importante. La méthode n'est pas très utile ici car d'autres méthodes plus précises sont disponibles. Néanmoins cette référence montre que l'étude de la relaxation (voir ci-dessous) fournit les valeurs attendues de σ_0 ;
- Dans le cas où σ_0 et la dimension caractéristique a sont très faibles [132]. C'est notamment le cas, de la mesure de tension de ligne entre des phases distinctes de

2. D'autant plus qu'une des principales caractéristiques des phases éponges diluées est la diffusion importante de la lumière.

3. Le nombre de REYNOLDS est défini par $Re = \rho U L \mu^{-1}$ où U est l'ordre de grandeur de la vitesse et L la taille caractéristique de l'écoulement. Ici $L \approx a$ et $U = a/\tau$.

monocouches 2D [133, 134, 135];

Dans ces différentes références, l'étude n'a pas porté sur la relaxation d'une goutte résultant de la coalescence de deux autres gouttes mais de la relaxation d'une goutte, initialement sphérique (ou circulaire en 2D), qui a été déformée.

9.1.4 Mesure de la tension interfaciale entre deux fluides isotropes Newtoniens

La relaxation de gouttes d'une phase (I) de viscosité μ^* dans une autre phase (II) de viscosité μ se ramène au problème classique⁴ de la déformation d'une goutte sous cisaillement. Le cas des faibles déformations est classique -voir l'article de revue [137]; la forme de la goutte est décrite en coordonnées sphériques selon (voir FIG. 9.2):

$$r(t, \vec{x}) = a(1 + \vec{x} \cdot \mathbf{A}(t) \cdot \vec{x}) \quad (9.3)$$

où t est le temps, a le rayon de la sphère au repos, \vec{x} parcourt la sphère unité et les coefficients de \mathbf{A} , petits devant 1, décrivent la déformation de la goutte au cours du temps. L'évolution de \mathbf{A} est alors donnée par [137]:

$$\frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} - (\mathbf{w} \cdot \mathbf{A} - \mathbf{A} \cdot \mathbf{w}) = \frac{5}{2\lambda^* + 3} \mathbf{e} - \frac{40(\lambda^* + 1)\sigma}{(2\lambda^* + 3)(19\lambda^* + 16)\mu a} \mathbf{A} \quad (9.4)$$

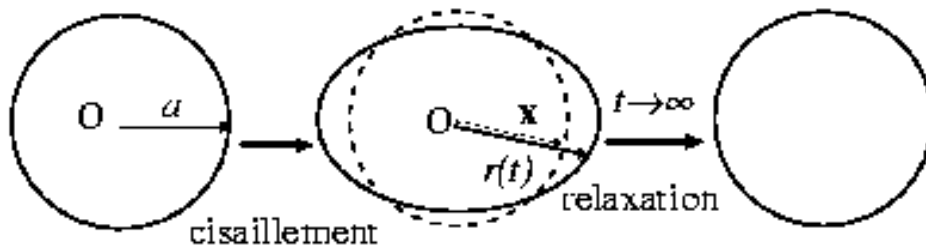


FIG. 9.2 – Notations utilisées pour décrire la déformation et la relaxation d'une goutte sphérique cisailée.

où \mathbf{e} et \mathbf{w} sont les tenseurs respectifs du taux de cisaillement et de la vorticité loin de la goutte et λ^* le rapport μ^*/μ . Un écoulement conduit à une déformation de la goutte en ellipsoïde.   l'arrêt de l'écoulement ($\mathbf{e} = 0, \mathbf{w} = 0$), l'équation précédente conduit à une relaxation exponentielle de $\mathbf{A} = \mathbf{A}_0 \exp(-t/\tau)$ où le temps de relaxation τ est donn e par :

$$\tau = \frac{(2\lambda^* + 3)(19\lambda^* + 16)}{40(\lambda^* + 1)} \frac{\mu a}{\sigma} = f(\lambda^*) \frac{\mu a}{\sigma} \quad (9.5)$$

4. Les premières études ont été faites par TAYLOR en 1932 [136].

En d'autres termes, la goutte relaxe exponentiellement avec un temps caractéristique τ . La mesure de ce temps permet de remonter à σ , si l'on connaît les viscosités des deux phases en présence.

Bien évidemment, dans notre système, cette méthode ne pourra fournir qu'une estimation de σ_0 . En effet, même si les effets cristallins sont moins présents dans les régions diluées où les phases sont constitués principalement de saumure, le smectique n'est pas un liquide simple isotrope et newtonien, et nous devons donc tenir compte de l'énergie élastique et de l'anisotropie importante de l'énergie interfaciale. Nous discuterons de ces différents points, après la présentation des résultats expérimentaux.

9.2 Étude expérimentale

9.2.1 Préparation des échantillons et étude de la relaxation

Les échantillons de différentes dilutions, préparés dans le domaine de coexistence au voisinage immédiat de la phase L_3 à température ambiante, possèdent une très faible quantité de phase lamellaire au contact de la phase L_3 (rapport h/c variable selon la dilution, mais proche de 1,11~ 1,12). Une faible agitation permet de disperser la phase lamellaire dans la phase éponge sous forme de gouttelettes de tailles variables. Les échantillons sont observés dans des capillaires cylindriques de diamètre 1,5mm sous microscope en lumière blanche parallèle. En effet, la biréfringence de la phase lamellaire est trop faible dans les régions diluées du diagramme de phase pour suivre l'évolution des textures en mouvement entre polariseur et analyseur croisés.

La déformation des gouttes n'est pas obtenue à l'aide d'une aiguille comme dans la référence [134], mais à l'aide d'un faible écoulement de la phase éponge provoqué par le déplacement manuel d'un piston de verre (FIG. 9.3). L'écoulement de la phase éponge sur quelques centaines de microns permet une faible déformation de la goutte lamellaire. La goutte ainsi déformée retourne vers sa forme d'origine dans la phase L_3 au repos. Seule cette dernière étape a été étudiée quantitativement sur des gouttes isolées et éloignées de la paroi du capillaire (voir exemple FIG. 9.4). Le paramètre mesuré est le rapport $b(t)/a$ qui est le rapport du demi-grand axe de la goutte sur sa valeur finale (la mesure des distances a pour incertitude quelques μm , mais l'incertitude sur le rayon est plus importante car la forme n'est pas parfaitement sphérique).

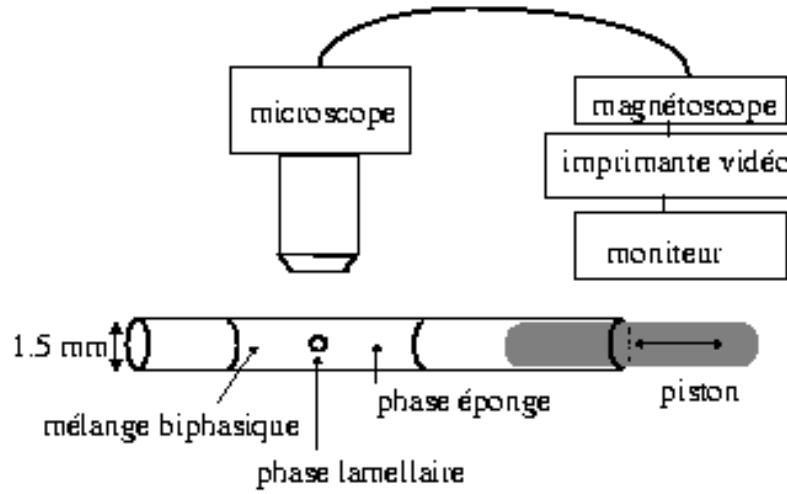


FIG. 9.3 – La déformation initiale est obtenue par un cisaillement initial causé par le déplacement d'un piston dans le capillaire.

9.2.2 Mesures expérimentales

Temps de relaxation

Les lois proposées précédemment pour les fluides simples newtoniens ajustent les mesures expérimentales. Ainsi, la relaxation d'une goutte est exponentielle (voir par exemple la FIG. 9.5). Plus précisément, chaque goutte possède un temps de relaxation bien défini, mais il faut noter une dispersion importante (de l'ordre de 20 %) des temps τ relevés sur différentes gouttes de même rayon. Cette dispersion est vraisemblablement due aux différentes textures smectiques présentes dans différentes gouttes. Néanmoins, on vérifie que la relation $\tau(a)$ est linéaire (voir FIG. 9.6). La pente des courbes $\tau(a)$ varie avec la dilution ϕ , la table 9.1 indiquant sa valeur en fonction de ϕ .

| | | | | | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ϕ | 0,225 | 0,20 | 0,19 | 0,17 | 0,16 | 0,15 |
| $\tau/a(\text{s.m}^{-1})$ | 4900 | 4600 | 6200 | 6600 | 5500 | 7300 |
| ϕ | 0,125 | 0,115 | 0,09 | 0,08 | 0,06 | 0,035 |
| $\tau/a(\text{s.m}^{-1})$ | 8100 | 12000 | 21000 | 25000 | 32000 | 35000 |

TAB. 9.1 – Pente mesurée τ/a pour différentes fractions volumiques de membrane ϕ .

Il semblerait donc, d'après ces mesures, que les gouttes de la région diluée se comportent comme des gouttes fluides immergées dans un autre fluide et non comme les bâtonnets « cristallins » de la zone plus concentrée du diagramme des phases. La mesure de la viscosité des phases lamellaires et éponge va ainsi nous permettre de calculer une tension interfaciale apparente de l'interface σ_{eff} contrôlant la relaxation des gouttes.

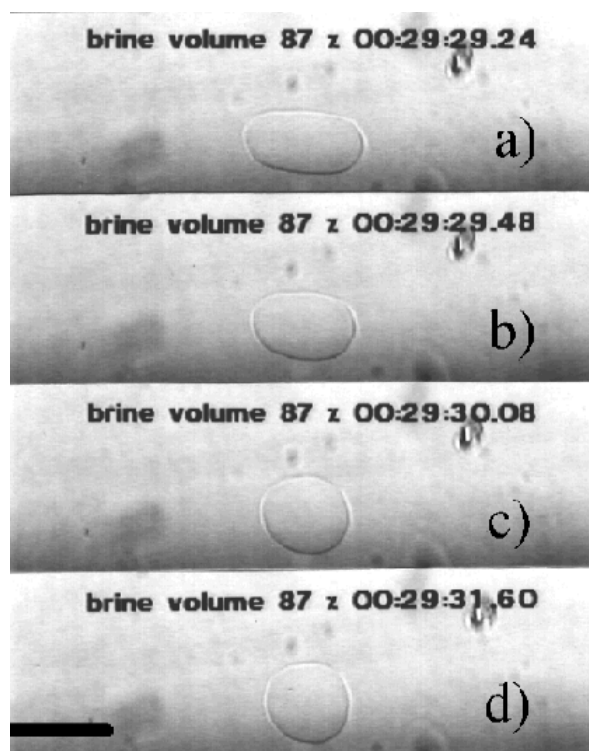


FIG. 9.4 – Exemple typique de la relaxation d’une goutte de phase lamellaire dans la phase éponge. Fraction massique de solvant $\phi_{w,m} = 0,87$, fraction volumique de membrane $\phi = 0,147$; rayon de la goutte $44\mu\text{m}$.

Viscosité des phases lamellaires et éponges

Pour la phase éponge, la viscosité μ paraît être définie sans ambiguïté puisqu’on considère généralement que cette phase isotrope est un fluide Newtonien [7]. Néanmoins, je rappelle ici qu’il a été montré [65, 66, 64] que cette phase transitait vers la phase L_α lors de cisaillements importants et prolongés⁵ sans qu’aucune modification des propriétés rhéologiques ne soit détectée (la phase L_α^* ainsi créée présente la même viscosité apparente que la phase éponge). Lors de l’étude de la relaxation, les cisaillements et leur durée sont insuffisants pour entraîner une transition locale de la phase L_3 vers la phase L_α et cet effet n’est pas observé.

La viscosité μ (FIG. 9.7) de la phase L_3 au contact du domaine de coexistence a été mesurée dans une géométrie cône-plan (angle du cône : 0,04 rad.) d’un rhéomètre LSR 500 (Rheometrics) et est en bon accord (à 15 % près) avec les valeurs de la référence [7].

La phase lamellaire, en raison de son ordre smectique, ne possède pas une seule

5. Typiquement plusieurs centaines de secondes sous un taux de cisaillement de $\dot{\gamma} = 100\text{s}^{-1}$ pour une dilution de $\phi = 0,15$.

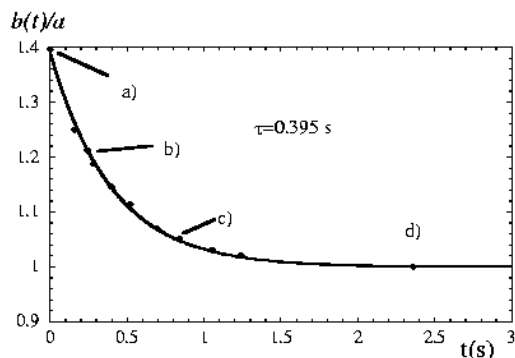


FIG. 9.5 – Relaxation de la goutte de phase L_α de la FIG. 9.4. Le retour vers la forme initiale se caractérise par un temps caractéristique τ .

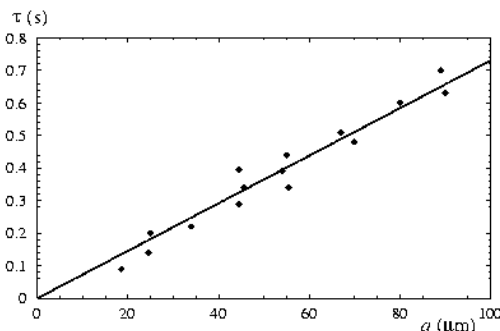


FIG. 9.6 – Pour une même dilution, le temps de relaxation τ croît avec le rayon a des gouttes linéairement. Fraction volumique de solvant $\phi = 0,147$.

viscosité et n'est pas un fluide Newtonien. Néanmoins, les textures étant désordonnées dans les gouttes étudiées, nous prendrons pour viscosité effective la viscosité d'une phase lamellaire «en poudre» mesurée dans la cellule cône-plan du rhéomètre dont l'épaisseur variable ($50 \mu\text{m}$ - $400 \mu\text{m}$) est comparable à la taille des gouttes. Nous supposons donc que la texture est suffisamment désordonnée pour que la phase lamellaire étudiée se comporte de façon isotrope à l'échelle de la goutte. Même en faisant cette hypothèse, la rhéologie des phases lamellaires est complexe (voir CHAP. 3). Néanmoins, la référence [64] a mis en évidence des effets prétransitionnels importants dans le système étudié : la viscosité de la phase lamellaire chute rapidement au voisinage du domaine de coexistence et prend une valeur μ^* voisine de celle de la phase éponge ($\mu^* \approx (2 \sim 3)\mu$). La viscosité reportée ici (FIG. 9.7) est donc celle de la phase lamellaire du domaine de coexistence à des taux de cisaillement voisins de τ^{-1} (voir l'étude détaillée dans [64]). Il faut noter également que les mesures sont faites pendant des durées courtes de cisaillement afin d'éviter la formation de structures en régime stationnaire sous cisaillement comme les sphérolites qui modifient fortement la viscosité.

9.3 Discussion

9.3.1 Tension interfaciale effective σ_{eff}

Les mesures précédentes permettent de déterminer une tension interfaciale effective σ_{eff} qui est à l'origine de la relaxation après coalescence ou déformation des gouttes. En utilisant les valeurs de viscosité de la FIG. 9.7, nous obtenons une estimation de

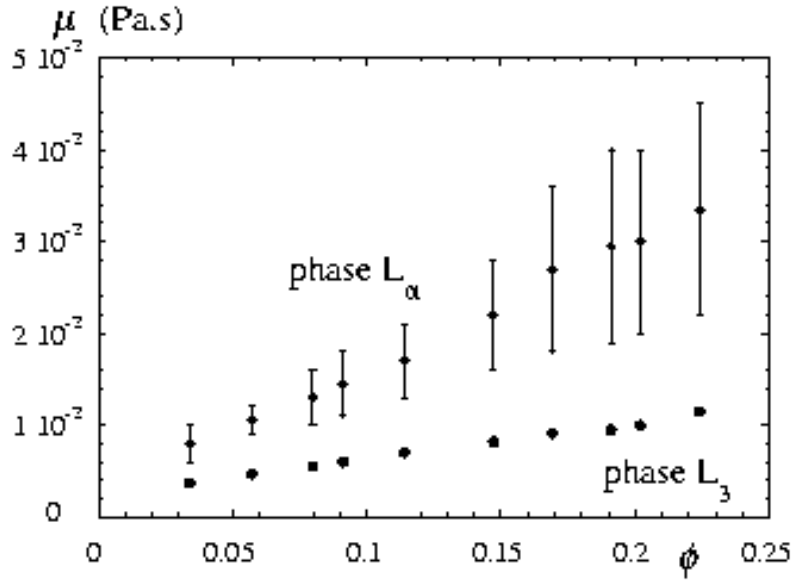


FIG. 9.7 – Viscosité apparente des phases L_3 et L_α du domaine de coexistence mesurés en géométrie cône-plan en fonction de la fraction volumique ϕ de membrane.

cette tension interfaciale effective reportée Table 9.2 et FIG. 9.8.

| | | | | | |
|--|-------|------|------|------|-------|
| ϕ | 0,225 | 0,20 | 0,19 | 0,17 | 0,15 |
| $\sigma_{eff}(10^{-6}\text{N.m}^{-1})$ | 9,7 | 8,2 | 6,5 | 5,7 | 4,2 |
| $\Delta\sigma_{eff}(10^{-6}\text{N.m}^{-1})$ | 2,3 | 1,8 | 1,6 | 1,3 | 0,8 |
| ϕ | 0,115 | 0,09 | 0,08 | 0,06 | 0,035 |
| $\sigma_{eff}(10^{-6}\text{N.m}^{-1})$ | 2,0 | 1,2 | 0,77 | 0,50 | 0,35 |
| $\Delta\sigma_{eff}(10^{-6}\text{N.m}^{-1})$ | 0,3 | 0,2 | 0,1 | 0,05 | 0,05 |

TAB. 9.2 – Tension interfaciale effective responsable de la relaxation des gouttes de phase L_α .

L'ajustement des points expérimentaux $\sigma_{eff}(\phi)$ par une loi de puissance $\sigma_{eff} = A\phi^n$ N.m^{-1} conduit à une valeur de $n = 2,2 \pm 0,2$ (voir FIG. 9) avec $A = 2,6 \cdot 10^{-4} \text{N.m}^{-1}$. Nous discuterons plus en détail de ces valeurs dans la troisième partie consacrée aux modèles microscopiques (CHAP. 11) en proposant une loi d'échelle pour la tension interfaciale. Notons néanmoins ici que l'ordre de grandeur de σ_0 que nous avons utilisé $\sigma_0 = kT/d_3 \approx kT\phi^2/2\delta^2 \approx 3 \cdot 10^{-4} \phi^2 \text{N.m}^{-1}$ est proche des valeurs mesurées.

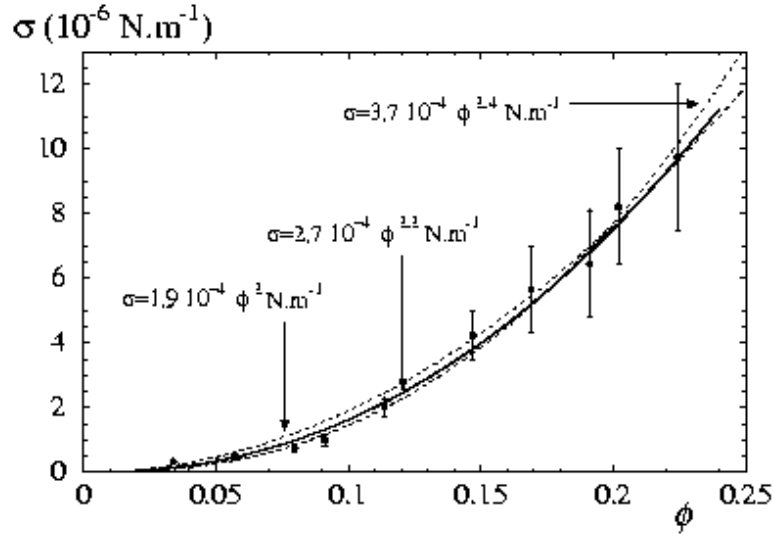


FIG. 9.8 – Tension interfaciale effective σ_{eff} en fonction de la fraction volumique de membrane ϕ .

9.3.2 Discussion des hypothèses

Régime d'écoulement

Nous pouvons vérifier maintenant que la relaxation se réalise à bas nombre de REYNOLDS (régime visqueux). En effet, ce dernier est défini ici par $Re = \sigma \rho a / \mu^2$. En utilisant $\sigma = 10^{-5} \text{N.m}^{-1}$, $a = 100 \mu\text{m}$, $\rho = 10^3 \text{kg.m}^{-3}$ et $\mu = 10^{-2} \text{Pa.s}$, on obtient $Re = 0,01 \ll 1$. L'hypothèse du régime visqueux de la relaxation est donc bien vérifiée.

Rôle de l'élasticité smectique

L'hypothèse la plus contestable que nous avons faite est de supposer que l'élasticité du smectique est négligeable dans la relaxation des gouttelettes. Un argument trompeur consiste à affirmer que puisque les larges gouttes sont quasi-sphériques, l'énergie élastique est bien plus faible que l'énergie interfaciale totale (voir les chapitres précédents et la réf. [28]). Si l'on suppose que cela est toujours vrai dans les gouttelettes déformées, alors le moteur principal de la relaxation est uniquement les effets de surface.

Cet argument est trompeur comme l'exemple suivant détaillé dans la référence [138] le montre. Si l'on considère la déformation *selon un mode ellipsoïdal* d'une goutte sphérique de rayon R composée de couches sphériques (oignon) à volume fixe, l'augmentation d'énergie élastique de volume est $K/\lambda \delta A$ où K est le module de courbure de la phase lamellaire, λ la longueur de pénétration smectique et δA l'augmentation de l'aire de la goutte. Les effets élastiques se traduisent donc par l'existence d'une tension

interfaciale effective $\sigma_{el,eff} \approx K/\lambda$. L'énergie élastique initiale vaut $4\pi KR$ qui peut être très petit devant l'énergie interfaciale intrinsèque $4\pi\sigma_0 R^2$ mais la déformation de la goutte se traduit par une tension interfaciale effective K/λ^6 qui peut être comparable à σ_0 .

Dans les observations de relaxation des gouttes, il n'est pas possible de déterminer la texture de la phase lamellaire. En l'absence de données supplémentaires, nous ne pouvons pas estimer quelle est la partie de σ_{eff} provenant de l'élasticité de la phase lamellaire et la partie intrinsèque aux effets interfaciaux. Comme $K/\lambda \approx \kappa/d_\alpha^2$ a même ordre de grandeur que les valeurs mesurées, nous pouvons seulement affirmer que la valeur mesurée σ_{eff} est une borne supérieure pour la tension interfaciale intrinsèque σ_0 . Néanmoins, comme les mesures indépendantes de la tension interfaciale fournissent des valeurs comparables dans la région concentrée, la grandeur mesurée donne vraisemblablement un bon ordre de grandeur de σ_0 .

9.3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence le caractère «liquide» des bâtonnets dans la région diluée du diagramme des phases et mesuré la tension interfaciale effective responsable de la relaxation de l'interface. Cette valeur est différente de la tension interfaciale intrinsèque σ_0 , mais *a priori* en donne l'ordre de grandeur. D'autre part deux mesures indépendantes de σ_0 confirment la faible valeur de la tension interfaciale, même dans les régions concentrées du diagramme des phases. Ces différents résultats sont rassemblés dans la FIG. 9.9.

6. On retrouve ici le terme classique de DE GENNES qui décrit l'énergie stockée par unité de surface dans un empilement plan de couches smectiques faiblement modulé en surface [13].

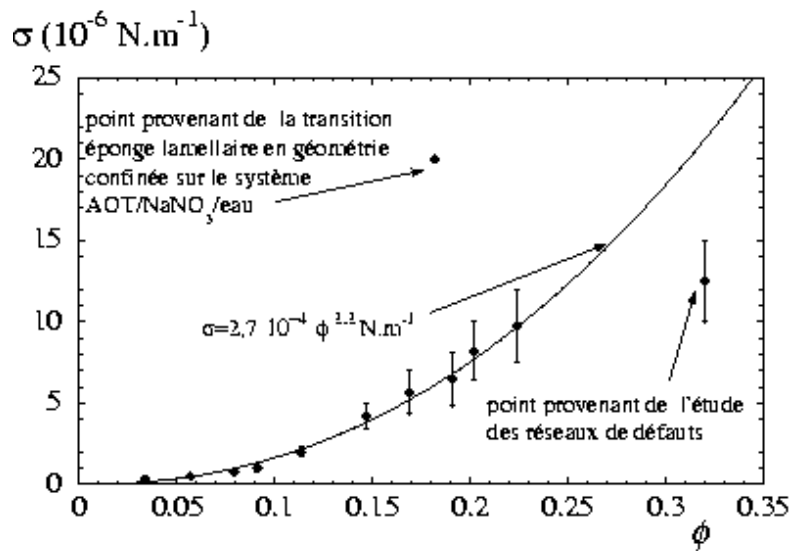


FIG. 9.9 – Réunion des différentes valeurs de la tension interfaciale dans le système CPCI/hexanol/saumure étudié. Les points ajustés par la courbe sont les tensions interfaciales effectives responsables de la relaxation des gouttes. Les deux autres points mesurent des tensions interfaciales intrinsèques σ_0 .

Conclusion de la 2^e partie

LE DOMAINE DE COEXISTENCE L_α - L_3 est caractérisé par une profusion de textures, de formes et d'instabilités de croissance observables en microscopie optique. Nous avons, dans cette partie, dégagé les principales origines de cette abondance. Celles-ci peuvent être regroupées en trois thèmes principaux qui sont :

- les propriétés intrinsèques de l'interface à l'équilibre;
- le «facettage volumique» de la phase lamellaire;
- les instabilités de croissance et la formation des bâtonnets.

Le 1^{er} point a été étudié dans les CHAP. 5 et 9. Nous avons caractérisé précisément l'anisotropie de tension interfaciale $\sigma(\theta)$ et estimé son ordre de grandeur σ_0 . Si l'on considère que les phases étudiées sont principalement composées de solvant, les propriétés de l'interface sont très originales car la dépendance angulaire de σ est importante.

Il existe, ainsi, une orientation θ_0 des couches lamellaires à l'interface pour laquelle σ est minimale. L'anisotropie de tension interfaciale est importante dans les régions concentrées où l'on observe principalement l'orientation θ_0 , mais diminue sensiblement dans les régions diluées. La plage d'orientations $\theta > \theta_0$ n'apparaît pas dans les formes d'équilibres. D'après la terminologie d'HERRING, cette plage d'orientations est interdite et ce point est vérifié expérimentalement, car ces orientations ne sont jamais observées, que les textures soient à l'équilibre ou en régime de croissance. En revanche, les orientations ($\theta < \theta_0$) sont observées, mais étant défavorables, elles entraînent un «facettage volumique» de la phase lamellaire (terminologie de FOURNIER).

Le «facettage volumique» de la phase lamellaire a été étudié dans les CHAP. 6 et 7. Deux points théoriques importants ont été développés pour expliquer les textures observées.

D'une part, nous avons montré la présence de parois de discontinuité angulaire, non planes, dans les phases lamellaires et explicité leurs propriétés géométriques. Lorsque

l'angle de discontinuité est faible, ces parois sont vraisemblablement des parois de courbure, ce qui permet de calculer leur énergie. Cette approche permet d'étendre l'approximation géométrique des smectiques, qui néglige la dilatation des couches, en insérant des parois entre les empilements smectiques géométriques et ainsi, prendre en compte la dilatation. Les parois étant de forme quelconque, on peut, en théorie, utiliser un formalisme variationnel pour obtenir la texture de plus basse énergie satisfaisant des conditions aux limites imposées par les interfaces.

D'autre part, nous avons étudié le «facettage volumique» présent dans une mince couche de phase lamellaire au contact du verre et de la phase éponge. En introduisant une tension interfaciale effective, nous avons expliqué l'origine du réseau hexagonal de défauts toriques et sa nécessaire disparition aux grandes épaisseurs. Cette partie complète le travail de FOURNIER sur l'interface SmA-Isotrope en montrant l'existence de transitions entre les réseaux simples et des textures plus complexes s'apparentant au pavage d'APOLLONIUS.

Enfin, le 3^e point a été abordé plus qualitativement. Nous avons montré que la formation des bâtonnets et les formes de gouttes complexes résultaient d'une croissance dendritique (habituellement observée lors de la solidification des solides anisotropes) perturbée par le «facettage volumique» de la phase lamellaire. Les bâtonnets allongés ne sont donc pas, comme les cristaux, des corps à l'équilibre thermodynamique global, mais leur forme résulte des instabilités présentes lors de leur croissance.

Ces différents résultats forment un ensemble cohérent. Ils ont été obtenus en utilisant un formalisme macroscopique qui peut être appliqué à tout smectique au contact d'un fluide (ou de sa phase) isotrope. Il nous reste à préciser l'origine microscopique des effets observés et donc à prendre en compte les structures microscopiques des phases étudiées. Nous nous limiterons, dans les deux chapitres de la dernière partie, à proposer quelques modèles rendant compte des deux faits les plus surprenants de cette étude :

- l'existence de l'angle θ_0 préférentiel;
- l'origine de la forte anisotropie de la tension interfaciale.

Troisième partie

Aspects microscopiques

Épitaxie, modélisation de l'interface...

Introduction de la 3^e partie

Les différents thèmes abordés dans la partie précédente ont été traités en utilisant un formalisme macroscopique (utilisation d'une tension interfaciale $\sigma(\theta)$ par exemple) adapté à l'étude des textures et des formes de gouttes observées en microscopie optique. Cette approche serait la même pour l'étude de toute transition de type smectique-isotrope et est donc indépendante de la nature microscopique des phases en présence.

En revanche, les valeurs particulières prises par ces grandeurs macroscopiques (par exemple la dépendance angulaire originale de la tension interfaciale) sont propres aux deux phases de surfactants. Nous proposerons donc, dans cette partie, des modèles simples permettant d'expliquer les comportements macroscopiques de l'interface à partir des caractéristiques microscopiques des deux phases en présence. En particulier, nous discuterons et développerons quelques modèles proposés par LAVRENTOVITCH [95] à la suite des premières observations de bâtonnets. Les données expérimentales recueillies jusqu'ici nous permettront (avec de nouvelles expériences) de tester quelques prédictions intéressantes de ces modèles et mettre en évidence des phénomènes nouveaux.

Chapitre 10

Épitaxie des phases L_α et L_3

LA CARACTÉRISTIQUE MACROSCOPIQUE LA PLUS ORIGINALE de l'interface L_α - L_3 est l'existence de l'angle de facettage θ_0 , présent dans les formes d'équilibre, mais que l'on retrouve également dans tous les bâtonnets et surtout dans les régions du diagramme des phases les moins diluées. Cet angle de contact préférentiel entre les couches lamellaires et l'interface est surprenant, car il ne correspond pas à une direction cristallographique de la phase lamellaire (comme c'est souvent le cas pour les facettes des solides). Il faut donc vraisemblablement tenir compte de la nature microscopique de la phase isotrope qu'est la phase éponge pour expliquer ce phénomène.

Dans ce chapitre, nous discutons d'un modèle simple d'épitaxie [78, 95] rendant compte de l'existence d'un tel angle. Nous vérifierons que les propriétés principales de l'angle de contact θ_0 que nous avons établies CHAP. 5 :

- faible dépendance avec la température mais évolution sensible avec la dilution;
- ordre de grandeur proche de 50° dans les régions diluées;

sont bien expliquées par ce modèle.

10.1 Ajustement géométrique des distances d_3 et d_α .

10.1.1 Approche qualitative

Cette approche consiste à remarquer que les deux phases L_α et L_3 possèdent la même structure locale qui est une bicouche de surfactants et de cosurfactants dans le solvant, de composition très proche. Cette membrane est réputée être continue dans la phase lamellaire comme dans la phase éponge. Il est donc raisonnable de penser qu'elle se prolonge continûment à la traversée de l'interface. Or quelques rares clichés de microscopie électronique, obtenus après cryofracture d'échantillons dans le domaine

de coexistence L_α - L_3 par le groupe d'HOFFMANN[139], montrent que la transition est brutale et se produit sur une distance ξ très petite, de l'ordre du pas lamellaire. Une telle transition n'est alors possible que si les distances caractéristiques des deux phases sont les mêmes dans le plan de l'interface. Or la distance caractéristique de la phase éponge isotrope dans ce plan, d_3 , est indépendante de l'orientation de l'interface, alors que celle de la phase lamellaire est $d_\alpha/\sin\theta$ et varie avec l'orientation θ des couches lamellaires à l'interface. Les deux phases en contact seront donc peu déformées (voir FIG. 10.1) au voisinage de l'interface, si l'orientation des couches lamellaires vaut $\theta = \theta_0$ avec :

$$\theta_0 \approx \arcsin \frac{d_\alpha}{d_3} \quad (10.1)$$

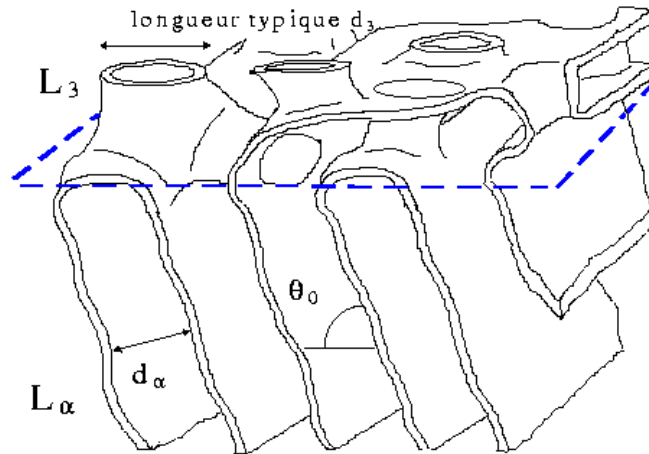


FIG. 10.1 – Vue schématique de l'interface L_α - L_3 . Une faible déformation des phases en contact nécessite un ajustement des distances caractéristiques des deux phases à l'interface.

L'ajustement des distances caractéristiques impose l'orientation macroscopique des couches smectiques; le contact des membranes des deux phases est donc assuré par une véritable *épitaxie* des deux phases en contact. Si de telles relations épitaxiales sont observées dans des mésophases thermotropes ou lyotropes (par exemple entre les phases lamellaires, hexagonales et cubiques du binaire $C_{12}E_6$ -eau dans la référence [140]), ce phénomène est ici original puisque l'une des phases en contact est isotrope aux échelles macroscopiques; la seule orientation cristalline locale imposée par l'interface est celle de la phase lamellaire.

10.1.2 Application au système étudié

Ce modèle, simple, utilise donc pour seuls paramètres les distances caractéristiques d_α et d_3 . Si l'évolution de la distance d_α avec la dilution est bien comprise (en prenant en compte ou non les effets des fluctuations d'origine thermique : voir ci-dessous), ce n'est pas le cas de la phase L_3 . Le système lyotrope CPCI/ hexanol/saumure utilisé dans la seconde partie a été extensivement étudié en DXPA, notamment par le groupe de PORTE. Ces études permettent d'accéder aux distances caractéristiques d_α et d_3 . Nous verrons en détail ci-dessous que le pic de BRAGG de la phase lamellaire donne directement l'épaisseur des couches d_α alors que les spectres de la phase éponge présentent une bosse en intensité mettant en évidence une distance caractéristique d_3 (voir les formes des spectres dans la section suivante). Ces études antérieures montrent que l'évolution de d_α au voisinage immédiat du domaine de coexistence est bien décrite par une relation linéaire¹ avec l'inverse de la fraction volumique de membrane ϕ^{-1} :

$$d_\alpha = \frac{\delta}{\phi} \quad (10.2)$$

où l'épaisseur de membrane $\delta \approx 26\text{\AA}$ [51].

En ce qui concerne la phase éponge, la taille caractéristique d_3 peut s'écrire selon :

$$d_3 = \beta \frac{\delta}{\phi} \quad (10.3)$$

où δ , l'épaisseur de la bicouche dans la phase éponge, a une valeur voisine de celle de la phase lamellaire et β est une constante proche de 1,4 [9]. Si l'on prend d_3 comme taille moyenne des pores de la phase éponge, on obtient un angle d'inclinaison des couches :

$$\theta_0 \approx \arcsin \frac{1}{1,4} \approx 46^\circ \quad (10.4)$$

dont l'ordre de grandeur est bien compatible avec les mesures expérimentales de θ_0 (cf p. 73, reportée FIG. 10.2) mais qui est indépendant de la dilution.

10.1.3 Illustration du phénomène

L'amélioration de ce modèle nécessite une meilleure description théorique de la phase éponge à l'échelle de d_3 et en particulier de la topologie² de la surface S

1. La prise en compte des fluctuations des lamelles modifie cette relation, voir plus loin.

2. J'utilise ici ce terme au sens restrictif mathématique suivant: il s'agit de l'ensemble des propriétés globales d'une surface S décrivant sa forme dans l'espace euclidien E^3 , comme par exemple sa caractéristique d'Euler χ et son genre g définis (pour une surface S fermée ou périodique) par $\chi = \frac{1}{2\pi} \int_S K dS = 2(1 - g)$, où K est la courbure gaussienne de la surface. Le genre g donne directement le nombre de «pores» de la surface (par cellule dans le cas des surfaces périodiques).

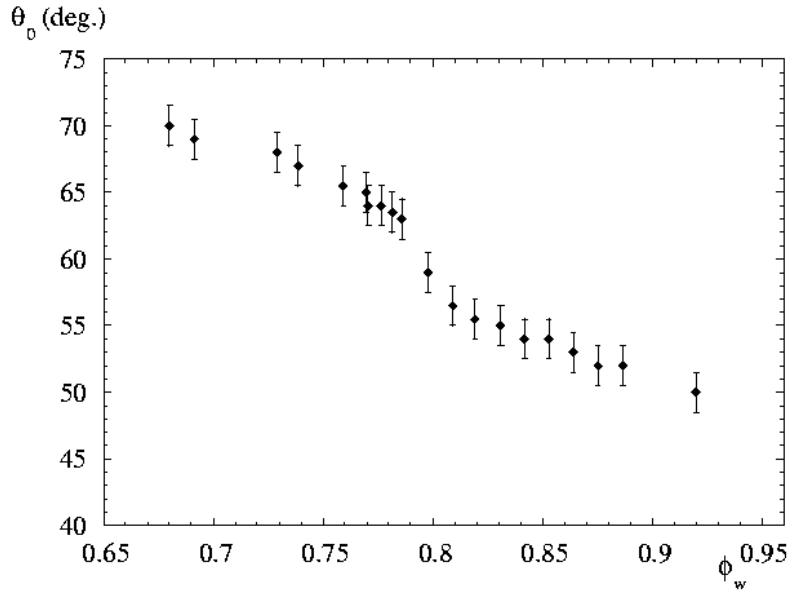


FIG. 10.2 – Evolution de l’angle de contact θ_0 en fonction de la dilution pour le système lyotrope CPCL/hexanol/saumure (NaCl 1% en masse). Des mesures répétées au voisinage de $\phi = 0,2$ montrent qu’il n’y a pas de discontinuité de θ_0 au voisinage de ce point mais vraisemblablement un point d’inflexion de la courbe.

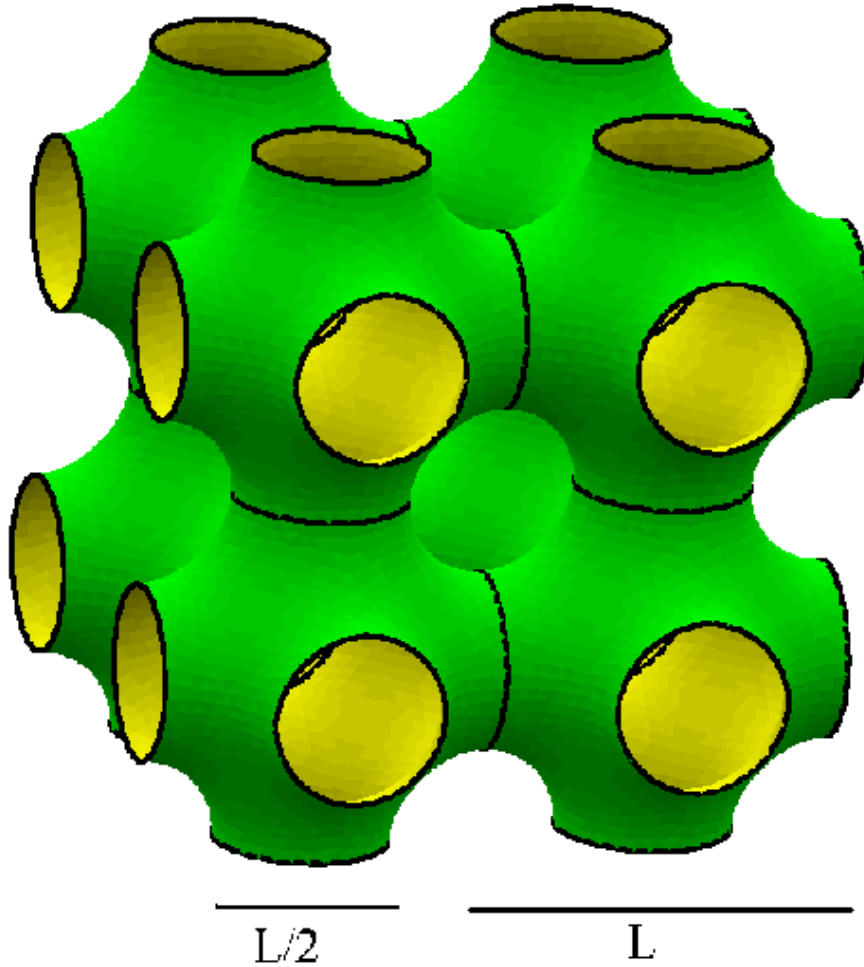
représentant la phase éponge. En l’absence d’une telle description, et pour **illustrer à titre d’exemple** les propriétés étudiées de l’interface, je prendrai pour modèle local de la phase éponge (en suivant l’approche de [95]) une surface minimale périodique de type surface de Schwartz (encore appelée surface P) représentée FIG. 10.3, de caractéristique d’Euler $\chi = -4$ et de genre $g = 3$. Cette surface possède l’avantage de posséder les propriétés suivantes fréquemment attribuées à la phase éponge :

- elle est bicontinue et les deux sous-volumes de solvant sont équivalents;
- la courbure gaussienne est négative et la courbure moyenne est nulle.

Nous appellerons par la suite phase P , la phase de membrane décrite par une telle surface cubique. Je précise ici que ce modèle n’est pas une description de la phase éponge (qui n’est pas une surface périodique), mais que nous l’utiliserons pour **illustrer** l’évolution des propriétés de θ_0 avec la dilution.

10.1.4 Épitaxie de la phase L_α et de la phase P .

Pour une surface de Schwarz, la surface S occupée par la membrane dans une maille cubique élémentaire de côté L est voisine de $2,35L^2$. La loi de dilution géométrique

FIG. 10.3 – Surface de Schwartz encore appelée surface P .

d'une telle phase est donc donnée par $\phi = \delta S/L^3 \approx 2,35\delta/L$. La taille des pores notée $d_P = L/2$ évolue donc avec la dilution selon $d_P \approx 1,17\delta/\phi$.

L'ajustement géométrique du paramètre d'une phase lamellaire de périodicité $d_\alpha = \delta/\phi$ et de la taille des pores de la phase P conduit alors à :

$$\theta_0 = \arcsin \frac{d_\alpha}{d_P} \approx \arcsin \frac{1}{1,17} \approx 59^\circ \quad (10.5)$$

L'angle θ_0 ainsi obtenu est constant et indépendant de la dilution. En fait, quel que soit le modèle utilisé pour S_0 , si on néglige l'épaisseur finie de la membrane, l'angle ainsi calculé sera constant. En effet, si la phase éponge est représentée par une surface S_0 (invariante par homothétie avec la dilution) immergée dans un volume V , l'aire de S_0 varie comme d_3^2 , le volume comme d_3^3 . La fraction volumique $\phi = \delta S_0/V$ de membrane est donc proportionnelle à d_3^{-1} . On peut donc écrire $d_3 = \beta_0 \delta/\phi$ et il vient $\theta_0 = \arcsin \beta_0^{-1} = cste$.

En conclusion, les arguments de continuité de la membrane à la traversée de l'interface et d'ajustement des distances caractéristiques des deux phases conduisent à l'existence d'une orientation spontanée de la phase lamellaire à l'interface selon un angle θ_0 constant proche des valeurs observées. Néanmoins les données existantes ne permettent pas d'expliquer l'évolution de l'angle avec la dilution, rappelée FIG. 10.2. Si l'hypothèse d'épitaxie est valable, alors une (ou plusieurs) des hypothèses qui sont implicites dans les raisonnements précédents n'est pas vérifiée :

- la fraction volumique de solvant est la même dans les deux phases quelle que soit la dilution
- la structure de la phase éponge est simplement dilatée avec la dilution : les lois d'évolution des paramètres caractéristiques sont en ϕ^{-1} .
- le rôle des fluctuations peut être négligé aux concentrations d'étude.

Dans ces trois cas, les données existantes dans la littérature (pourtant présentes en grand nombre) ne permettent pas de conclure car elles ont été réalisées dans les régions plus diluées et dans chacune des deux phases. Aussi nous avons testé ces différentes hypothèses en suivant l'évolution des distances dans le domaine de coexistence par diffusion des rayons X aux petits angles.

10.2 Obtention des distances caractéristiques en DXAP

10.2.1 Aspects expérimentaux

Les expériences de diffusion aux petits angles ont été réalisées au COLLÈGE DE FRANCE sur le montage DXPA de R.OBER qui a été décrit CHAP. 2 p. 36. Les capillaires X de verre cylindriques, de diamètre intérieur 1mm sont remplis par capillarité, puis scellés par la flamme afin d'éviter toute évaporation des composants (on contrôle au bout de plusieurs jours qu'il n'y a pas eu d'évaporation). Les échantillons peuvent être portés à une autre température que l'ambiante ($T_a = 22^\circ\text{C}$) grâce à un bain thermostaté circulant dans le porte-échantillon. Dans ce cas, l'échantillon est stabilisé plusieurs heures à la température souhaitée avant que l'expérience ne débute. Enfin, les points suivants sont vérifiés pour chaque échantillon :

- la durée de comptage est de plusieurs heures (typiquement 12000 s);
- lorsque la phase étudiée est la phase L_α , elle s'oriente spontanément en couches cylindriques dans le capillaire.

- dans le domaine biphasique, les expériences de diffusion sont réalisées sur chacune des deux phases qui se séparent lentement en domaines distincts (géométrie identique à celle de la FIG. 5.15 p. 76).

Les distances caractéristiques d_α et d_3 peuvent être obtenues par lecture directe des spectres. Mais si le pic de BRAGG définit $q_\alpha = 2\pi/d_\alpha$ avec une précision suffisante à nos besoins, les spectres de phase éponge définissent moins précisément la distance d_3 . La zone correspondante autour de $q_3 = 2\pi/d_3$ apparaît en effet sous la forme d'une bosse large (voir exemples ci-dessous) qui est la contribution principale du spectre. Comme aucun spectre théorique de phase éponge n'a été établi rigoureusement dans la littérature au voisinage de q_3 , nous ajusterons les spectres par une somme de deux lorentziennes centrées sur 0 et q_3 :

$$I(q) = \frac{A_1}{1 + q^2\xi_1^2} + \frac{A_2}{1 + \xi_2^2(q - q_3)^2} \quad (10.6)$$

L'inverse des longueurs phénoménologiques ξ_1 et ξ_2 donnant la largeur à mi-hauteur des bosses correspondantes. Plus précisément, ξ_1 est une longueur de corrélation aux petits angles associée aux fluctuations de concentration de membrane et ξ_2 une longueur de corrélation associée aux interactions des bicouches dans les cellules de taille $d_3 \sim q_3^{-1}$. Cette expression empirique nous permettra de modéliser les spectres avec seulement 5 paramètres libres et d'avoir une méthode unique pour mesurer q_3 . Notons toutefois que des expressions théoriques aux grands q (qui sont en fait le facteur de forme des bicouches) ont été établies en supposant soit :

- que les bicouches étaient semblables à des disques d'épaisseur δ et de rayon $R \sim q_3^{-1}$ [10].
- que les bicouches étaient semblables à des lamelles infinies aléatoirement orientées [141, 9].

De même, aux échelles très grandes devant la cellule (très petites valeurs de q), le terme complet attendu est [12]:

$$\frac{A_1}{1 + q^2\xi_1^2} + \frac{B}{(1 + q^2\xi_1^2)^2} \frac{\arctan q\xi_\eta/2}{q\xi_\eta/2} \quad (10.7)$$

Le terme supplémentaire correspond aux fluctuations indirectes de la densité de membrane due à son couplage avec un paramètre η décrivant la symétrie intérieure-extérieure de la phase éponge (les variations de η autour de $\eta = 0$ correspondant aux fluctuations des deux sous-volumes de solvant et ont pour longueur de corrélation ξ_η). Ce terme³ est surtout mis en évidence lors d'expériences de diffusion de la lumière sur

3. qui n'est d'ailleurs pas systématiquement présent, ainsi qu'il l'a été montré dans le système voisin OBS/pentanol/saumure [69].

des échantillons très dilués (les expériences présentées en DXPA, ne permettent pas de mettre en évidence ces différents termes aux petites valeurs de q).

Deux types d'expériences ont été réalisées. Dans une première série, nous avons suivi l'évolution des spectres et la transition L_α - L_3 en modifiant la température. Dans une seconde série, nous avons déterminé l'évolution des distances caractéristiques avec la dilution.

10.2.2 Suivi de la transition en température.

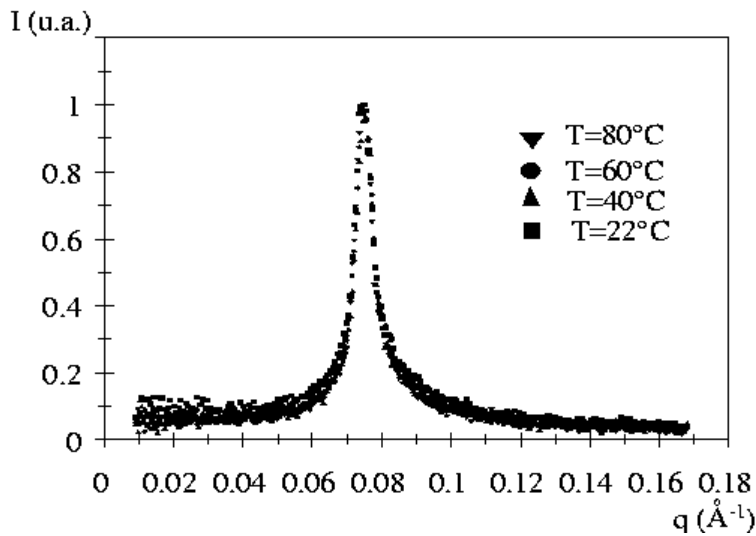


FIG. 10.4 – Superposition des spectres (normalisés à 1) de la phase L_α (I) à différentes températures. La position du pic de Bragg $q_\alpha = 0,0750 \pm 0,0005 \text{ \AA}^{-1}$ varie peu avec la température. Elle est constante à la précision de la mesure près.

La série d'expériences suivante avait pour objectif de connaître la façon dont le solvant se partage entre les deux phases en contact. Il a été tout d'abord vérifié que les distances caractéristiques des échantillons monophasiques au voisinage du domaine de coexistence ne varient que fort peu avec la température. Ensuite, nous avons étudié l'évolution d'un échantillon de composition $h/c = 1,13 \pm 0,005$ et $\phi_{w,m} \approx 0,7$ ($\phi_w \approx 0,68$) de composition proche de celle des échantillons étudiés en croissance libre.

Spectres des phases dans les domaines monophasiques.

L'évolution des spectres en fonction de la température a été suivie pour une phase lamellaire (I) de composition $h/c \approx 1,03$ et $\phi_w \approx 0,682$ et une phase éponge (II) ($h/c \approx 1,145$ et $\phi_w \approx 0,67$). Ces deux phases encadrent le domaine de coexistence à température ambiante, la phase lamellaire est stable jusqu'à 80°C au moins et la phase

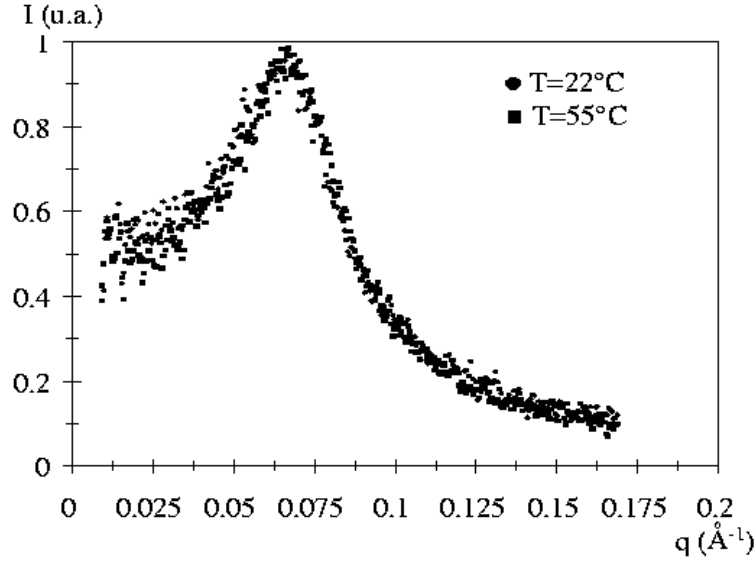


FIG. 10.5 – Dans la phase éponge (II), la position du pic $q_3 = 0,067 \pm 0,002 \text{ \AA}^{-1}$ est également peu sensible à la température T .

éponge n'entre dans le domaine de coexistence (voir p. 145) qu'au voisinage de 55°C . Dans le système étudié, les positions des pics q_α de la phase L_α et q_3 pour la phase éponge sont indépendants de la température (voir FIG. 10.4 et 10.5).

Remarquons enfin que la distance $d_\alpha = 2\pi/q_\alpha = 83,8 \pm 0,6 \text{ \AA}$ est en très bon accord avec la relation $d_\alpha = \delta/\phi$ qui donne $d_\alpha \approx 83,3 \text{ \AA}$. Par contre, la valeur $d_3 = 94 \pm 1 \text{ \AA}$ est éloignée de la valeur $d_3 \approx 112 \text{ \AA}$ donnée par l'eq. 10.3. Si l'on conserve une épaisseur de membrane de $26,5 \text{ \AA}$, le «coefficient topologique» de la phase éponge est alors pour cette concentration :

$$\beta_{II} = d_3\phi/\delta = 1,15 \pm 0,01 \quad (10.8)$$

Évolution des distances caractéristiques dans le domaine de coexistence.

Comme les distances caractéristiques varient peu avec la température, les expériences de DXAP permettent de suivre directement le partage en solvant entre les deux phases en utilisant les relations reliant ϕ , d_α et d_3 . Nous avons ainsi étudié un échantillon de phase L_3 de composition ($h/c = 1,13$ et $\phi_w \approx 0,68$) proche des échantillons observés en croissance libre. Dans le domaine de coexistence ($[T_\alpha, T_3] \approx [45^\circ\text{C}, 65^\circ\text{C}]$: voir FIG. 8.3), la fraction volumique en solvant n'est pas exactement la même dans les deux phases et elle évolue avec les quantités respectives des deux phases (voir par exemple l'évolution des spectres de la phase éponge FIG. 10.6). L'évolution des vecteurs d'onde q_3 et q_α à l'équilibre, reportée FIG. 10.7 (ainsi que les distances d_3 et d_α correspondantes), montre que la phase L_3 du domaine de coexistence est légèrement plus riche en solvant

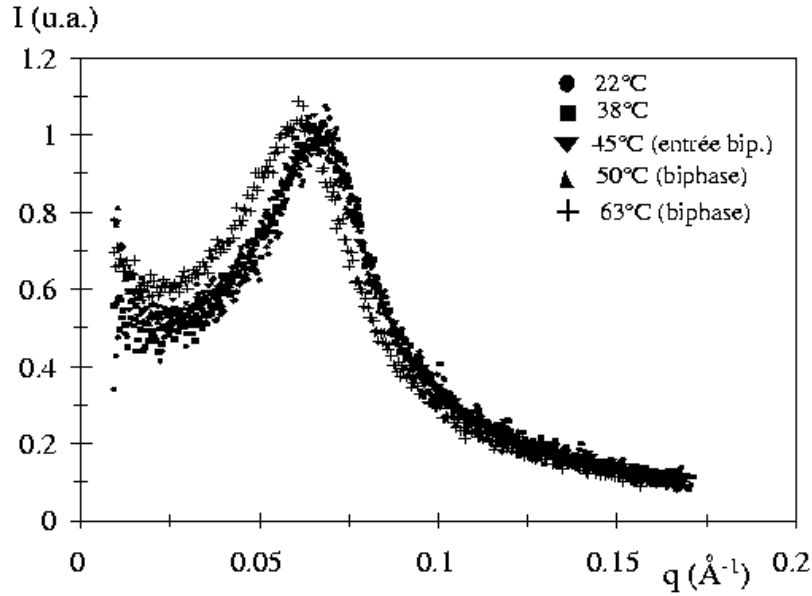


FIG. 10.6 – L'entrée dans le domaine de coexistence se traduit par un faible déplacement du spectre de la phase éponge révélant une légère augmentation de la fraction volumique de solvant (d_3 augmente dans le domaine de coexistence). Ici, le décalage est surtout visible en fin de transition ($T = 63^\circ\text{C}$). Ailleurs, il reste proche des barres d'erreur (voir FIG. 10.7).

que la phase L_α (voir FIG. 10.8). Néanmoins, la variation de solvant d'une phase reste faible ($\Delta\phi \approx 0,015$ pour $\phi = 0,32$ soit une variation relative de 5%) et le rapport des distances $\beta = d_3/d_\alpha$ est quasi-constant dans tout le domaine de coexistence à cette dilution: $\beta = 1,19 \pm 0,01$.

Cette série de mesures montre que si la fraction volumique de solvant n'est pas tout à fait identique dans les deux phases du domaine de coexistence, le rapport des distances d_3/d_α est quasi-constant (1,19 pour $\phi = 0,32$) et proche du rapport obtenu en considérant les phases pures de même dilution que la dilution globale, à température ambiante (1,15 ici). Ces deux valeurs conduisent à des valeurs très proches de θ_0 ($\approx 57^\circ$ pour 1,19 et $\theta_0 \approx 60^\circ$ pour 1,15). Cette caractéristique du domaine de coexistence (partage quasi-uniforme du solvant dans les deux phases) est vérifiée aux dilutions plus importantes; on ne peut donc imputer l'évolution de $\theta_{0,exp}$ au partage du solvant. Par contre, la valeur de $\beta = d_3/d_\alpha$ obtenue à la concentration $\phi = 0,32$ est différente de la valeur attendue $\beta = 1,4$ obtenue dans [9] aux dilutions importantes, ce qui pourrait permettre d'expliquer la croissance de θ_0 dans les régions concentrées. Ce point fait l'objet de la section suivante.

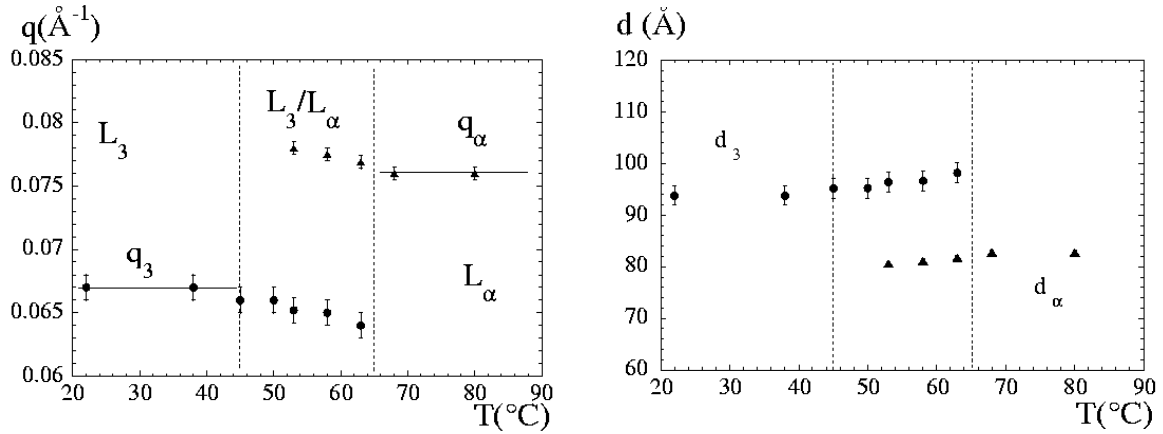


FIG. 10.7 – Evolution des vecteurs d'onde q_3 et q_α et des distances correspondantes dans le domaine de coexistence L_3 - L_α . Composition globale $\phi = 0,32$, $h/c = 1,13$.

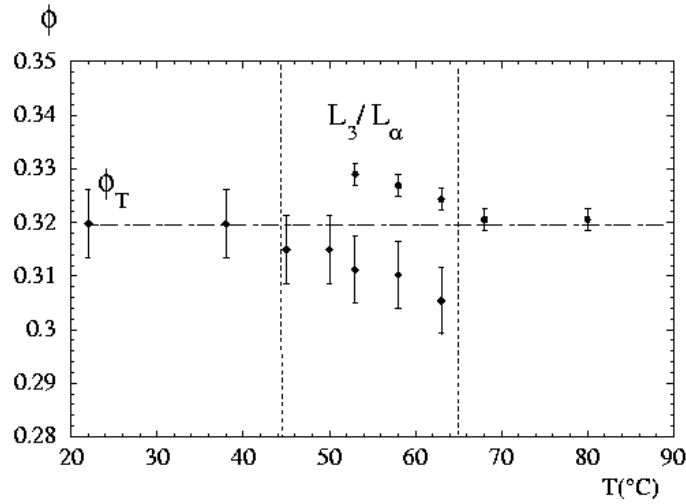


FIG. 10.8 – Évolution de la fraction volumique de membrane dans les deux phases en contact du domaine de coexistence. ϕ_T représente le fraction totale en solvant dans l'échantillon. Composition globale $\phi = 0,32$, $h/c = 1,13$.

10.2.3 Effets de la dilution

L'effet de la dilution sur les distances caractéristiques a été étudié en détail dans la région $\phi \in [0,1; 0,3]$. Les échantillons (L_3 ou L_α), analysés à température ambiante ($T = 22^\circ\text{C}$), sont situés soit dans le domaine de coexistence (le rapport global de $h/c \approx 1,1$), soit au voisinage immédiat du domaine de coexistence. L'observation de l'évolution des pics q_α et q_3 en fonction de la fraction volumique de membrane ϕ (FIG. 10.9) montre que :

- la loi de dilution attendue[51] est bien vérifiée pour la phase L_α :

$$q_\alpha = \frac{2\pi}{\delta} \phi \quad (10.9)$$

avec une épaisseur de membrane $\delta = 26,5 \pm 0,5 \text{ \AA}$.

- la phase éponge, par contre, s'éloigne significativement de la relation proposée (eq. 10.3):

$$q_3 = \frac{2\pi}{\beta\delta}\phi = \frac{q_\alpha}{1,4} \quad (10.10)$$

En conservant une épaisseur de membrane de $26,5 \text{ \AA}$, on obtient bien un coefficient $\beta \approx 1,4 \sim 1,45$ dans la limite des régions diluées, mais la droite obtenue n'est qu'une approximation de la courbe $q_3 = f(\phi)$ aux grandes dilutions.

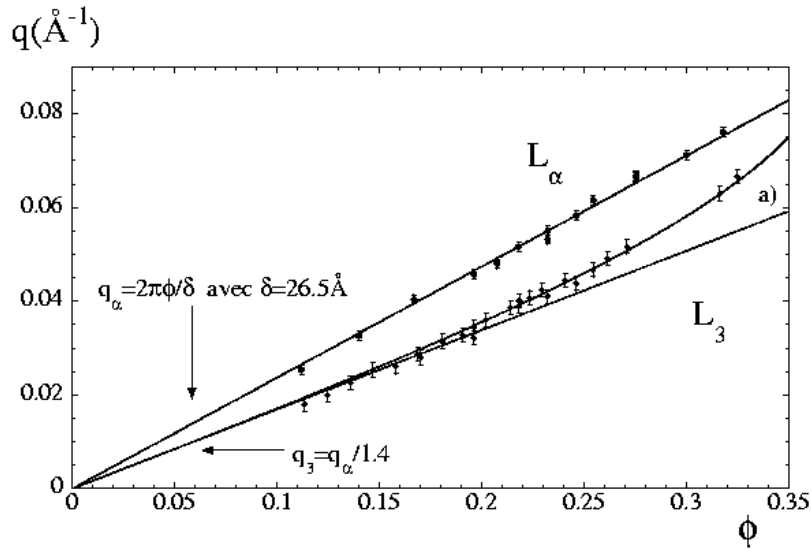


FIG. 10.9 – Évolution de la position des pics q_α et q_3 avec la fraction volumique ϕ de membrane. La courbe a) a pour équation $\phi = 5,9q - 220q^3$ (q est exprimé en Å^{-1}).

Ces données⁴ permettent de comparer (FIG. 10.10) les mesures macroscopiques de l'angle de facettage $\theta_{0,exp}(\phi)$ et l'angle $\theta_{0,\beta} = \arcsin \beta^{-1}$ obtenu à partir de l'évolution de $\beta(\phi) = q_\alpha/q_3$ (dont les valeurs sont données dans la même figure).

L'évolution des deux nuages de points est parallèle, ce qui signifie que l'ordre de grandeur de la variation de θ_0 peut être imputé aux lois d'évolution différentes des distances d_α et d_3 . Il est même possible de superposer les deux séries de points sur le domaine étudié, en utilisant pour valeur théorique de θ_0

$$\theta_0 = \arcsin \frac{1,1d_\alpha}{d_3} \quad (10.11)$$

ce qui laisserait penser que la taille caractéristique $d_{3,epit}$ de la phase éponge responsable de l'épitaxie à l'interface, est légèrement différente de d_3 et vaut $d_{3,epit} \approx d_3/1,1$.

4. Nous discuterons de la loi de gonflement de la phase éponge dans la section suivante.

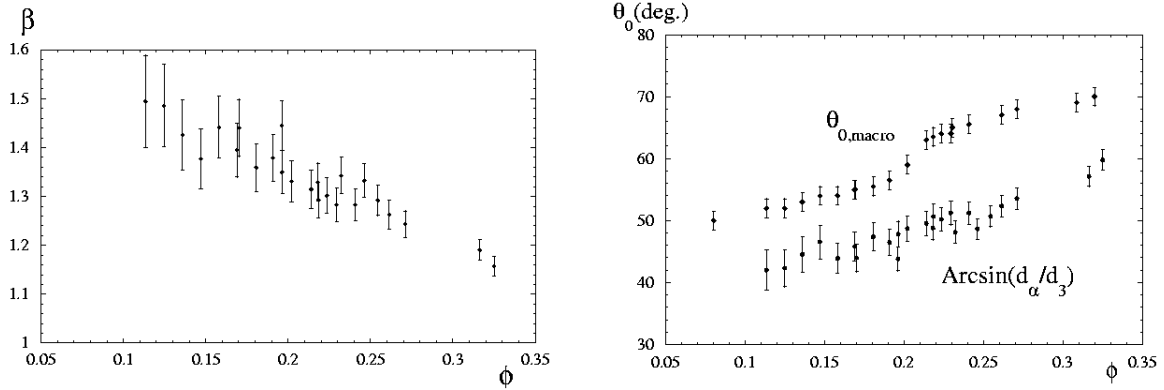


FIG. 10.10 – L’angle de facettage $\theta_{0,\beta}$ construit à partir des mesures expérimentales de β évolue parallèlement à l’angle θ_0 macroscopique.

En conclusion, l’évolution parallèle des angles $\theta_{0,exp}$ et $\theta_{0,theo} \approx \arcsin d_\alpha/d_3$ conforte l’hypothèse d’épitaxie à l’interface. La croissance de l’angle θ_0 avec ϕ serait alors une manifestation macroscopique de la différence des lois de dilution différentes pour les deux phases de membranes L_α et L_3 .

10.3 Lois de gonflement

D’après notre modèle simple d’épitaxie, la croissance de θ_0 dans les régions concentrées est due aux gonflements différents des deux phases de membrane : si la loi linéaire de gonflement classique de la phase lamellaire est bien vérifiée, la phase éponge ne vérifie pas la loi simple de l’eq. 10.3. À ma connaissance, il existe deux origines principales aux déviations des lois de gonflement d’une phase de membrane à topologie fixée (surface représentant la membrane invariante par homothétie). Nous discuterons successivement de ces deux points. Nous évoquerons également la possibilité de transitions topologiques avec le gonflement.

10.3.1 Excès de surface

Les lois classiques de dilutions, de nature géométrique, négligent les fluctuations d’origine thermique des membranes. Or l’excès de surface ΔS d’une membrane d’aire S , contenu dans ces fluctuations dépend de la dilution à travers les vecteurs d’onde de coupure q_{min} et q_{max} de ces fluctuations. Pour une membrane, en moyenne plane [4] :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(\frac{q_{max}}{q_{min}} \right) \quad (10.12)$$

où κ est le module de courbure de la membrane.

Phase lamellaire

Dans le cas d'une phase lamellaire [6], le plus grand vecteur d'onde possible est $q_{max} \approx 2\pi/a$ où a est le diamètre caractéristique des molécules alors que q_{min} correspond au déplacement latéral maximal de la couche entre ses deux voisines, de l'ordre de d_α . Dans la limite des grandes dilutions, le vecteur d'onde associé à ce déplacement est :

$$q_{min} = \frac{2\pi}{c\sqrt{\frac{\kappa}{kT}}d_\alpha} \quad (10.13)$$

où la constante $c = 1,84$.

La loi de dilution d'une phase lamellaire s'écrit alors :

$$\begin{aligned} \phi &= \frac{\delta(S + \Delta S)}{d_\alpha S} \\ d_\alpha &= \frac{\delta}{\phi} \left(1 + \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(c\sqrt{\frac{\kappa}{kT}} \frac{d_\alpha}{a} \right) \right) \end{aligned} \quad (10.14)$$

Bien que cette formule soit limitée aux grandes dilutions, elle a été testée [6] sur plusieurs systèmes lyotropes et en particulier sur le système étudié CPCl/hexanol/saumure à des concentrations intermédiaires $\phi \in [0,5; 0,6]$.

Les points expérimentaux $(\ln d_\alpha, d_\alpha\phi)$ (FIG. 10.11) sont ici assez dispersés. Néanmoins, en prenant pour épaisseur de membrane⁵ $\delta = 22 \text{ \AA}$, l'ajustement par régression linéaire $(d_\alpha\phi = h_1 \ln d_\alpha + h_2)$ de ces points conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\kappa}{kT} &= \frac{\delta}{4\pi h_1} \\ &= 1,3 \end{aligned} \quad (10.15)$$

et

$$\begin{aligned} a &= c\sqrt{\frac{\kappa}{kT}} \exp\left(\frac{\delta - h_2}{h_1}\right) \\ &= 8 \text{ \AA} \end{aligned} \quad (10.16)$$

valeurs proches de celles obtenues dans [6] : $\kappa = 1,1kT$ et $a = 7 \text{ \AA}$.

Phase éponge

Le rôle des fluctuations peut-il expliquer l'écart à la loi de dilution classique pour la phase éponge? À première vue, l'écart expérimental est important dans les régions

5. Cette valeur est forcément différente de la valeur obtenue par la loi de dilution linéaire, elle est donc obtenue indépendamment du gonflement dans [6] par l'étude du facteur de forme (bicouches aléatoires d'épaisseur δ) aux grands q .

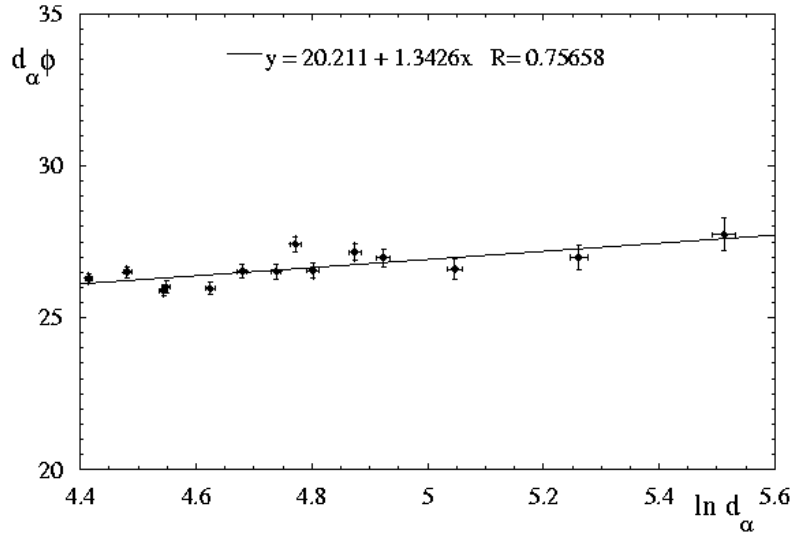


FIG. 10.11 – Représentation des points expérimentaux de la phase lamellaire dans le système de coordonnées $(\ln d_\alpha, d_\alpha \phi)$ et droite d'ajustement obtenue par régression linéaire.

concentrées, il n'est donc pas justifié de l'imputer à l'excès de surface important dans les régions diluées du diagramme des phases. Néanmoins, une étude expérimentale[10] sur le système SDS/eau/pentanol/dodecane a montré le rôle certain des fluctuations thermiques dans le gonflement des phases L_3 des régions très diluées. Nous soumettrons donc nos données à l'analyse proposée dans cette référence.

Dans la phase éponge, comme dans la phase lamellaire, les fluctuations d'origine thermique impliquent un excès de surface ΔS pour une surface S «géométrique» de membrane dont la forme est donnée par l'eq. 10.12. Si le vecteur d'onde q_{max} reste égal à $2\pi/a$, le vecteur d'onde de coupure q_{min} est proportionnel à d_3 car c'est la taille de la cellule qui limite ces fluctuations. Nous écrirons donc $q_{min} = 2\pi/cd_3$ avec c de l'ordre de l'unité. La loi de gonflement de la phase éponge s'écrira alors :

$$\begin{aligned} \phi &= \beta_0 \frac{\delta(1 + \Delta S/S)}{d_3} \\ \frac{d_3 \phi}{\delta} &= \beta_0 \left[1 + \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(\frac{cd_3}{a} \right) \right] \\ \beta &= \beta_0 \left[1 + \frac{kT}{4\pi\kappa} \ln \left(\frac{cd_3}{a} \right) \right] \end{aligned} \quad (10.17)$$

où β_0 , de l'ordre de l'unité, rend compte de la topologie de la phase éponge. La représentation des points expérimentaux de la phase L_3 en coordonnées $(\ln d_3, \beta)$ montre que la relation 10.17 peut être utilisée pour décrire le gonflement. Par contre, l'ajustement des points par régression linéaire (FIG. 10.12) $\beta = g_1 \ln d_3 + g_2$, fournit des

valeurs incompatibles avec le modèle utilisé. Ainsi en utilisant les valeurs $\kappa = 1,3kT$ et $a = 8\text{\AA}$ de la phase L_α proche, on obtient $\beta_0 \approx 5$ et $c \approx 10^{-15}$! L'écart observé à la loi classique de dilution dans les régions intermédiaires n'est donc pas du tout expliquée par la présence d'un excès de surface dû aux fluctuations d'origine thermique. **Attention! Il ne faut pas en conclure**, que les fluctuations de la membrane ne sont pas présentes ! On conclut simplement qu'elles ne sont pas le phénomène principal responsable de l'écart à la loi de dilution linéaire.

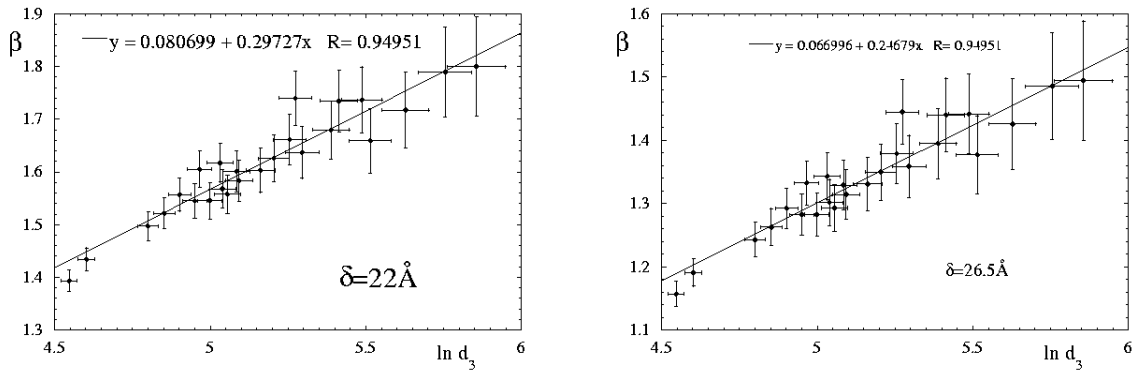


FIG. 10.12 – Représentation de β en fonction de $\ln d_3$ pour des épaisseurs de membranes de 22 et 26,5 \AA .

10.3.2 Origines «géométriques» de l'écart à la loi gonflement

Effets d'épaisseur finie de membrane.

Un écart à la loi de dilution dans les régimes intermédiaires des phases L_3 a précédemment été observé dans plusieurs phases L_3 [142, 143], ainsi que dans des phases cristallines cubiques de surfactants, inverses ou directes [142]. D'après les auteurs de cette dernière référence ENGBLOM et HYDE, ce mode de gonflement non-linéaire est commun à toutes les phases de bicouches bicontinues différentes des phases L_α . En effet, en-dehors de ce dernier cas, les molécules ressentent la courbure de la bicouche lorsque les tailles caractéristiques sont de l'ordre de l'épaisseur δ : il faut donc tenir compte de l'épaisseur finie de la bicouche dans la loi de gonflement aux régimes intermédiaires.

Une approche «naïve» consiste à établir la loi de gonflement en supposant que la bicouche est une membrane d'épaisseur constante δ centrée sur une surface S_0 d'épaisseur nulle dont la forme est invariante, mais dont la taille caractéristique (de l'ordre de d_3) change avec la fraction volumique de membrane ϕ . Si on note S_ξ une surface parallèle à S_0 située à la distance ξ , l'élément de surface ds_ξ correspondant à un élément de

surface ds_0 vaut :

$$ds_\xi = ds_0 [1 + 2H\xi + K\xi^2] \quad (10.18)$$

où $H = (c_1 + c_2)/2$ est la courbure moyenne et $K = c_1c_2$ la courbure gaussienne de la surface S_0 (c_1 et c_2 étant les courbures principales au point considéré). Le volume de la membrane dans un volume représentatif V de l'ordre de d_3^3 s'écrit donc :

$$\begin{aligned} V_{mem} &= \int_{-\delta/2}^{\delta/2} d\xi \iint_{S_\xi} ds_\xi \\ &= \delta S_0 + \frac{\delta^3}{12} \iint K ds_0, \end{aligned} \quad (10.19)$$

Cette dernière intégrale est une quantité intensive ne dépendant que de la topologie de la phase (théorème de GAUSS-BONNET) et S_0 est en d_3^2 . La fraction volumique de solvant se met donc sous la forme (avec $q_3 \sim d_3^{-1}$) :

$$\begin{aligned} \phi &= V_{mem}/V \\ &= c_1q_3 + c_2q_3^3 \end{aligned} \quad (10.20)$$

Ce type de relation est compatible avec les mesures expérimentales de la zone semi-diluée (voir FIG. 10.9) qui sont ajustées par une relation de cette forme : $\phi = 5,9q_3 - 220q_3^3$. Pour vérifier que l'ordre de grandeur des constantes $c_1 = 5,9$ et $c_2 = -220$ ainsi obtenues est compatible avec ce modèle, comparons les avec ce qui est attendu pour la surface simple qu'est la surface P . Dans une maille élémentaire cubique de côté L (voir p. 193), $\iint K ds_0$ vaut -8π et $S_0 = 2,35L^2$. La loi de gonflement s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \phi &= \left[\delta S_0 - \frac{2\pi\delta^3}{3} \right] / L^3 \\ &= 2,35 \frac{\delta}{L} - \frac{2\pi\delta^3}{3L^3} \end{aligned} \quad (10.21)$$

Si l'on écrit q_3 sous la forme $q_3 = 2\pi\alpha/L$, où α est un coefficient de l'ordre de l'unité, on obtient une loi de gonflement, avec $\delta = 26,5\text{Å}$:

$$\begin{aligned} \alpha = 1 & \quad \phi \approx 9,9q_3 - 157q_3^2 \\ \alpha = 0.5 & \quad \phi \approx 5,0q_3 - 20q_3^2 \end{aligned} \quad (10.22)$$

Contrairement à l'excès de surface, les effets d'épaisseur finie de la membrane impliquent donc des écarts à la loi linéaire importants, voisins des écarts observés. Cette approche « naïve » montre que les effets géométriques d'épaisseur finie ne peuvent être négligés dans l'étude du gonflement des phases éponges.

Une seconde approche, plus réaliste, consiste à remarquer que l'épaisseur de la bicouche n'a pas de raison physique d'être conservée : seul le volume d'une molécules

peut être considéré constant car dans une bicouche non plane, la définition de l'aire Ω occupée par une molécule dépend de la surface de référence choisie (à l'interface solvant-bicouche, sur la surface médiane ...). Pour tenir compte de cet effet, la référence [142] introduit la notion de surface neutre de la bicouche. Sur cette surface S_ξ distante de ξ de S_0 (voir FIG. 10.13), l'aire des molécules Ω_ξ de la bicouche est invariante avec la dilution. Ce modèle minimal considère que ξ est uniforme (indépendant de la position sur S_0) et constant avec la dilution (la position de la déformation nulle est intrinsèque à la molécule). La surface S_ξ est donc parallèle à S_0 .

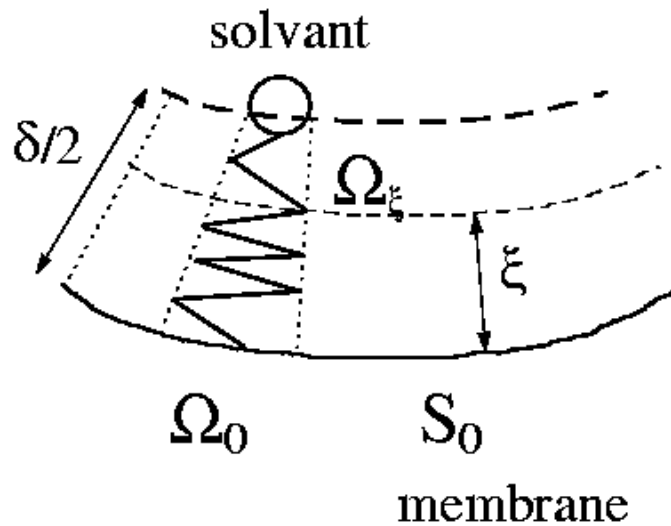


FIG. 10.13 – Dans les régions concentrées, la courbure gaussienne négative implique que la surface occupée par une molécule décroît du centre de la bicouche vers l'interface membrane-solvant.

Je ne reprendrai pas ici l'approche détaillée de la référence [142], la forme de la loi de gonflement pouvant se retrouver simplement par des lois d'échelles pour une surface minimale ($H = 0$ avec $K \approx cste$). La relation entre l'aire Ω_0 occupée par les molécules sur S_0 et l'aire constante occupée sur S_ξ est donnée par l'eq. 10.18 :

$$\Omega_\xi = \Omega_0(1 + K\xi^2) \quad (10.23)$$

Dans un volume représentatif de taille caractéristique L , on trouve n molécules de surfactants de volume moyen v . La surface S_0 , qui varie en L^2 , vérifie la relation $S_0 = n\Omega_0/2$ (il y a deux monocouches sur S_0), ce qui implique que $L^2 \sim n\Omega_0$. D'autre part, la fraction volumique de membrane ϕ vaut :

$$\phi \sim \frac{nv}{L^3}$$

$$\begin{aligned}
&\sim (L\Omega_0)^{-1} \\
&\sim \frac{1 + K\xi^2}{L}
\end{aligned} \tag{10.24}$$

Comme K varie en L^{-2} et $L \sim q_3^{-1}$, on retrouve une loi semblable à l'éq. 10.20. Pour la phase P , le calcul donne :

$$\phi = \frac{2,35\delta}{2\pi\alpha}q_3 - \frac{\delta\xi^2}{\pi^2\alpha^3}q_3^3 \tag{10.25}$$

où $\alpha = L/d_3$ est de l'ordre de l'unité et δ est l'épaisseur de la couche aux grandes dilutions (nous avons pris pour K sa valeur moyenne). La comparaison avec les résultats expérimentaux donnerait $\alpha \approx 1,6$ et $\xi \approx 18 \text{ \AA}$, qui sont des ordres de grandeur attendus. Bien sûr, ce raisonnement peut être fait pour n'importe quelle surface pouvant représenter la phase éponge et conduira à des valeurs de ξ également raisonnables. *Il faut donc conclure que l'analyse de la loi $\phi = f(q_3)$ ne permet pas, seule, de connaître la topologie moyenne de la phase éponge.* Par contre, cette analyse tirée de la référence [142], montre que tout modèle géométrique de la phase L_3 , pour être cohérent, doit prendre en compte l'épaisseur finie de la membrane. Par exemple, un modèle géométrique de phase L_3 qui supposerait une épaisseur finie de membrane ne peut affirmer que le volume de la membrane correspondant à une surface S_0 est δS_0 . Cette affirmation n'est vraie que dans la limite $\delta/d_3 \rightarrow 0$ (sans prendre en compte les fluctuations) et non aux concentrations intermédiaires. Ce constat est indépendant, bien sûr, du modèle précis choisi pour rendre compte de l'épaisseur finie (épaisseur constante, surface neutre ...).

Autres origines de l'écart au gonflement linéaire

L'analyse précédente suppose que la surface «mathématique» décrivant la phase L_3 est invariante par homothétie, sa taille caractéristique étant fixée par la dilution. Cette hypothèse simple, minimale, suffit à rendre compte de l'ordre de grandeur de l'écart à la loi de gonflement linéaire. Un travail [144] a tenté de préciser la topologie de la phase éponge en mesurant l'évolution du coefficient de diffusion apparent D_s de molécules fluorescentes se déplaçant sur la membrane par la méthode de FRAP⁶. Les points expérimentaux [143, 105] sont bien ajustés par une loi théorique [145] qui décrit la diffusion des molécules à la surface de surfaces cubiques minimales :

$$D_s = D_0(a - b\phi^2) \tag{10.26}$$

6. Cette technique consiste à éteindre la fluorescence des molécules dans une région de l'échantillon par un éclairage laser rapide et intense puis de suivre le retour de la fluorescence par l'autodiffusion des molécules.

où D_0 est le coefficient de diffusion dans une bicouche plane. Le coefficient $a = 2/3$, obtenu analytiquement pour des surfaces sans épaisseur, est commun à toutes les surfaces cubiques minimales et le coefficient b dépend de la topologie de la surface (par exemple, $b = 0,45$ pour la surface P). Néanmoins, la conclusion donnée dans [143, 105] est qu'il est difficile à partir de ces données d'assigner une topologie particulière à la phase éponge car peu de valeurs de b ont été calculées (un très grand nombre de surfaces minimales peuvent représenter la phase L_3 même en se restreignant aux surfaces minimales de symétrie cubique -voir par exemple [146]).

En d'autres termes, l'ensemble des expériences (DXAP, FRAP...) conduites sur les phases éponges ne permet pas aujourd'hui d'attribuer une topologie précise à la phase L_3 , même en supposant que celle-ci est invariante par dilution (modèle minimal). Par contre, ces expériences (en y incluant la mesure de θ_0) sont toutes compatibles avec la conservation d'une surface de base S_0 définie.

Bien sûr, on peut imaginer des déformations plus importantes lorsqu'on se dirige vers les régions concentrées, en premier lieu les effets dûs à la déformation de la surface de base S_0 , puis des déformations plus importantes entraînant des changements de topologie. Une approche cohérente consisterait à tenir compte des effets cumulés de ces trois mécanismes.

Raffinement croissant des modèles géométriques ➔

| | | | | |
|-----------------|---|---|--|---|
| Modèle | <ul style="list-style-type: none"> • Surface de référence S_0 invariante par homothétie • pas d'effets d'épaisseur finie | <ul style="list-style-type: none"> • Surface de référence S_0 invariante par homothétie • effets d'épaisseur finie | <ul style="list-style-type: none"> • Déformation de S_0 • topologie conservée • effets d'épaisseur finie | <ul style="list-style-type: none"> • Déformation de S_0 • topologie variable • effets d'épaisseur finie |
| schématisation | | | | |
| validité | • $\delta/d_3 \ll 1$ | • $\delta/d_3 < 1$ | • $\delta/d_3 \approx 1$ | • $\delta/d_3 \approx 1$ |
| $\phi = f(d_3)$ | $\phi = \beta_0 \delta/d_3$ | $\phi = \beta_0 \delta/d_3 - b/d_3^3$; $b > 0$ | dépend de la déformation envisagée | dépend de l'évolution de la topologie envisagée |

FIG. 10.14 – Origines possibles de l'écart à la loi linéaire de gonflement de la phase L_3 , classées par effets cumulatifs.

On ne peut pas exclure l'hypothèse d'une modification importante de la topologie de la surface «moyenne» représentant la phase éponge. Mais d'un point de vue méthodologique et en l'absence de données supplémentaires, la première correction à

prendre en compte est l'épaisseur finie des membranes. Comme cette correction fournit le bon ordre de grandeur de l'écart à la loi de dilution et de l'évolution des coefficients d'autodiffusion dans les régions étudiées [143], il est injustifié ici de faire appel aux hypothèses supplémentaires de déformation de la surface de base S_0 , voire de la modification de la topologie. Bien sûr, des données expérimentales ou théoriques supplémentaires sur la phase L_3 permettraient de quantifier précisément les effets d'épaisseur finie et(ou) de mettre ainsi en évidence les déformations importantes de la surface S_0 et de sa topologie.

Plus intuitivement, il est vraisemblable que les fortes courbures de la membrane et son épaisseur finie soient la cause d'une déformation de la surface de base S_0 , voire d'un changement de topologie. Mais à ma connaissance, aucune donnée expérimentale ne permet de vérifier ce point (en-dehors peut-être d'expériences de cryofracture dans la région concentrée du diagramme des phases).

En conclusion de cette partie, l'étude de notre système s'est faite dans des domaines de concentrations pour lesquels la courbure des couches se rapproche de l'épaisseur des membranes. Les effets d'épaisseur finie de la membrane ne peuvent être ignorés. Les lois de gonflement polynômiales proposées par HYDE et ENGBLOM sont compatibles avec les mesures expérimentales de DXPA dans le régime semi-dilué étudié. La croissance de l'angle θ_0 est donc vraisemblablement une manifestation macroscopique du gonflement non-linéaire des phases éponges.

10.4 Conclusion sur le modèle de l'épitaxie des phases L_α et L_3

Dans ce chapitre, nous avons expliqué l'existence de l'angle géométrique θ_0 par une épitaxie des deux phases se traduisant par l'ajustement des distances caractéristiques $d_{pore} \approx d_3$ et d_α à l'interface. L'ensemble des données expérimentales que nous avons recueillies est compatible avec cette idée. Ainsi la propriété la plus inattendue qu'est la croissance de θ_0 dans les zones concentrées, est expliquée simplement par l'existence d'une loi de gonflement non-linéaire de la phase éponge, mise en évidence dans le système étudié.

Ce modèle d'épitaxie reste très qualitatif, il pourrait être amélioré si une meilleure connaissance de la topologie locale de la phase L_3 est acquise. Néanmoins, cette vision simplifiée de l'interface nous permettra d'élaborer quelques modèles «élastiques» de

l'interface dans le chapitre suivant.

Chapitre 11

Modèles microscopiques et propriétés de l'interface L_α - L_3

LA MÉCONNAISSANCE DE LA STRUCTURE LOCALE de la phase éponge ne permet pas, aujourd'hui, la création détaillée de modèles microscopiques de l'interface par une approche de physique statistique. Néanmoins, le modèle simple d'épitaxie présenté dans le chapitre précédent et construit à partir de l'existence de deux distances caractéristiques d_α et d_3 nous a permis d'expliquer la présence de l'angle macroscopique θ_0 caractérisant l'orientation préférentielle des couches smectiques à l'interface. Ce modèle «élastique» a été prolongé dans la référence [95] qui propose quelques estimations des paramètres macroscopiques de l'interface (comme l'énergie interfaciale ou son anisotropie) à partir des constantes microscopiques (constante de courbure κ , longueur de pénétration smectique λ ...). Je m'attacherai dans ce chapitre, à présenter et développer les principaux points de cette approche tout en confrontant les prédictions avec les données expérimentales recueillies en partie II ou sur d'autres systèmes. Il faut noter ici que les modèles présentés sont simplifiés à l'extrême (par exemple le rôle des fluctuations thermiques est négligé) et que peu de données expérimentales permettent de les infirmer ou confirmer.

11.1 Estimation de la tension interfaciale

Nous avons utilisé dans la partie II, une estimation de la tension interfaciale $\sigma_0 \approx \kappa/d_3^2$ tirée de la référence [95]. Nous avons vu dans le CHAP. 9 que cette valeur est compatible avec les estimations expérimentales de σ_0 obtenues par différentes méthodes. Après avoir exposé les modèles utilisés dans la réf.[95], j'en discuterai certains aspects et montrerai comment la dépendance avec la dilution peut être retrouvée en utilisant

des lois d'échelle.

11.1.1 Approche « mécanique » [95]

Cette approche consiste à considérer la composition des membranes uniforme et à estimer leurs déformations à l'interface, à partir de l'hamiltonien de déformation des membranes habituel (voir CHAP. 1)

$$\mathcal{H}_s = \iint_S \frac{\kappa}{2} (c_1 + c_2)^2 + \bar{\kappa} c_1 c_2 dA \quad (11.1)$$

à température nulle ($T=0K$: les membranes sont assimilées à des films minces flexibles sans fluctuations d'origine thermique).

Reprenons à titre *d'illustration*, le contact entre une phase lamellaire constituée de couches planes équidistantes et la phase cubique P du chapitre précédent (p. 193) pour évaluer les énergies de déformation (FIG. 11.1).

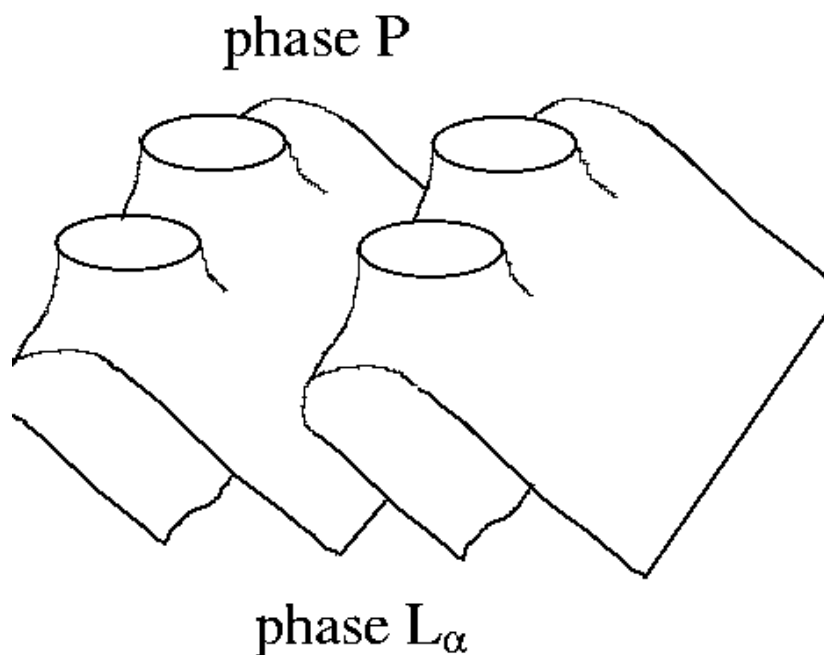


FIG. 11.1 – L'ajustement des distances caractéristiques d_α et d_3 implique une déformation des membranes au voisinage de l'interface se traduisant par une énergie interfaciale dont l'ordre de grandeur est $\sigma \approx \kappa/d_3^2$.

Les courbures de la membrane correspondant à la jonction entre un pore de phase P et la phase lamellaire ont pour ordre de grandeur $c \approx d_\alpha^{-1} \approx d_3^{-1}$ et les aires des membranes impliquées sont en c^{-2} . L'énergie de la jonction d'un pore à la phase lamellaire a donc pour ordre de grandeur κ (au voisinage de la transition L_α - L_3 , on supposera que

$\bar{\kappa} \approx 0$ [52]). Le pore correspondant à une surface de l'interface en d_3^2 , la contribution à l'énergie interfaciale de la courbure est donc de l'ordre de :

$$\sigma_0 = \frac{\kappa}{d_3^2} \quad (11.2)$$

Comme $d_3 = \beta\delta\phi^{-1}$ dans la région diluée (avec $\beta \approx 1,4$), cette approche conduit à $\sigma_0 \propto \phi^2$.

11.1.2 Utilisation de lois d'échelles

Si l'approche précédente fournit le bon ordre de grandeur de la tension interfaciale (voir CHAP. 9), elle est loin d'être rigoureuse puisqu'elle néglige les fluctuations des membranes pourtant à l'origine de la stabilité des phases étudiées et de l'énergie libre des deux phases! Néanmoins, un calcul plus complet semble aujourd'hui difficile à mener car, par exemple, on ne sait pas calculer l'énergie libre de la phase éponge.

En revanche, on peut retrouver la dépendance de l'énergie interfaciale $\sigma(\phi) \propto \phi^2$ avec la fraction volumique de membrane, en utilisant l'approche de PORTE [11] qui lui a permis de trouver la dépendance en ϕ^3 de l'énergie libre f_3 .

Je rappelle ici les principales idées permettant de retrouver ce dernier résultat pour une phase quelconque de membrane flexibles. Si l'on se donne une surface mathématique décrivant la position moyenne des membranes, l'énergie libre de la phase correspondante (dont la seule contrainte sur les fluctuations est que la membrane ne se coupe pas) peut être formellement obtenue en calculant l'Hamiltonien (11.1) pour chaque configuration autorisée, puis en obtenant la fonction de partition en pondérant les facteurs de BOLTZMANN par les poids statistiques convenables des configurations. Seul le calcul le plus simple (phase lamellaire), a été mené à son terme par différents auteurs (HELFRICH en tout premier) en utilisant peu d'approximations. Pour mémoire, l'énergie libre de la phase L_α ainsi dérivée est en ϕ^3 :

$$f_{Hel} = \frac{3\pi^2(kT)^2}{128\kappa d_\alpha^3} \quad (11.3)$$

$$= \frac{3\pi^2(kT)^2\phi^3}{128\kappa\delta^3} \quad (11.4)$$

Cette propriété sera en fait vérifiée pour toutes les phases de membranes flexibles comme l'a montré PORTE. En effet, on vérifie que la transformation par dilatation d'une configuration, représentée FIG. 11.2, d'un système \mathcal{S} de volume \mathcal{V} , et de fraction volumique de membrane ϕ vers le système \mathcal{S}_γ laisse invariante l'énergie de déformation

de la membrane¹, mais change la fraction volumique du solvant de ϕ en ϕ/γ et le volume en $\gamma^3\mathcal{V}$. Comme cette propriété est valable pour toute configuration, l'énergie libre des deux systèmes est la même et la densité d'énergie libre $f_3(\phi)$ de la phase éponge, due aux fluctuations, vérifie:

$$f_3(\phi)\mathcal{V}^3 = f_3\left(\frac{\phi}{\gamma}\right)\gamma^3\mathcal{V}^3 \quad (11.5)$$

Cette relation, valable pour un continuum de valeurs prises par γ , montre que l'énergie

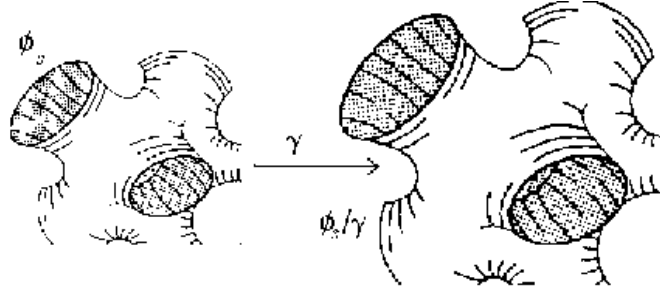


FIG. 11.2 – La dilatation d'un facteur γ d'une phase L_3 (ϕ) donne une autre phase L_3 de fraction volumique en membrane ϕ/γ .

libre de la phase éponge provenant de la courbure des membranes varie selon $f_3(\phi) \propto \phi^3$.

Appliquons ces idées au système \mathcal{S} de fraction volumique ϕ (voir FIG. 11.3) et constitué d'un volume macroscopique V_α de phase lamellaire, d'un volume V_3 de phase éponge et d'une interface d'aire A . Par dilatation γ , on obtient un système \mathcal{S}_γ de fraction volumique ϕ/γ . Le problème est ici plus complexe car deux phases sont en contact. Néanmoins comme l'Hamiltonien de toute configuration est invariant par dilatation γ et conserve le même poids statistique dans \mathcal{S}_γ , l'énergie libre totale F_{tot} est également invariante par dilatation, c'est à dire :

$$\begin{aligned} F_{tot} &= V_\alpha f_\alpha(\phi) + V_3 f_3(\phi) + A\sigma(\phi) \\ &= \gamma^3 V_\alpha f_\alpha\left(\frac{\phi}{\gamma}\right) + \gamma^3 V_3 f_3\left(\frac{\phi}{\gamma}\right) + \gamma^2 A\sigma\left(\frac{\phi}{\gamma}\right) \end{aligned} \quad (11.6)$$

Cette relation étant valable pour toute famille $(V_\alpha, V_3, A, \gamma)$, il vient alors $f_\alpha(\phi) \propto \phi^3$, $f_3(\phi) \propto \phi^3$ (résultats présentés précédemment) et $\sigma(\phi) \propto \phi^2$. La dépendance en ϕ^2 est donc assurée quel que soit le modèle proposé de l'interface².

1. Dans l'Hamiltonien 11.1, les surfaces sont multipliées par γ^2 , mais ceci est compensé par la multiplication des courbures par un facteur γ^{-2} .

2. À la condition que la forme de l'interface soit invariante par dilution comme nous l'avons implicitement supposé. Notons également que des corrections sont attendues (comme pour f_3 [11]), car la longueur d'onde minimale de coupure des fluctuations d'origine thermique est constante et brise l'invariance par dilatation.

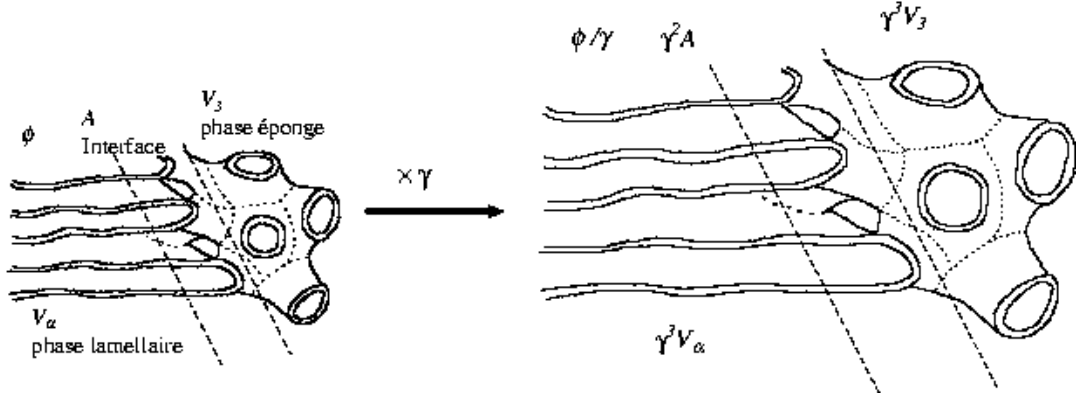


FIG. 11.3 – La dilatation du système \mathcal{S} d'un facteur γ laisse l'énergie libre invariante alors que les volumes sont multipliés par γ^3 et l'interface par γ^2 .

11.2 Estimation de l'anisotropie de tension interfaciale

Dans cette section, je discute de l'origine de l'anisotropie importante de l'énergie interfaciale mesurée dans le CHAP. 5. Ici aussi, les modèles présentés sont basés sur une approche élastique à température nulle (pas de fluctuations). Nous discuterons, en particulier, d'un modèle tiré de la référence [95].

11.2.1 Déviation des conditions épitaxiales

À l'angle de contact θ_0 (voir les notations FIG. 11.4), les distances d_3 et $d_\alpha / \sin \theta_0$ sont égales et la tension interfaciale $\sigma(\theta_0)$ est minimale. Une déviation d'angle $\pm \rho$ des couches lamellaires se traduit par un désaccord des distances d_3 et $d_\alpha / \sin(\theta_0 \pm \rho)$ et une augmentation de l'énergie interfaciale de $W(\pm \rho) = \sigma(\theta_0 \pm \rho) - \sigma(\theta_0)$. Dans les différents modèles discutés ci-dessous, nous supposons que ρ reste petit devant 1 et évaluons $W(\pm \rho)$.

Pour pouvoir estimer cette grandeur, il faut connaître les énergies de déformation des deux phases. Pour la phase lamellaire, nous prendrons l'énergie de compression smectique habituelle, s'écrivant par unité de volume :

$$\frac{\bar{B}}{2} \left(\frac{d_\xi - d_\alpha}{d_\alpha} \right)^2 \quad (11.7)$$

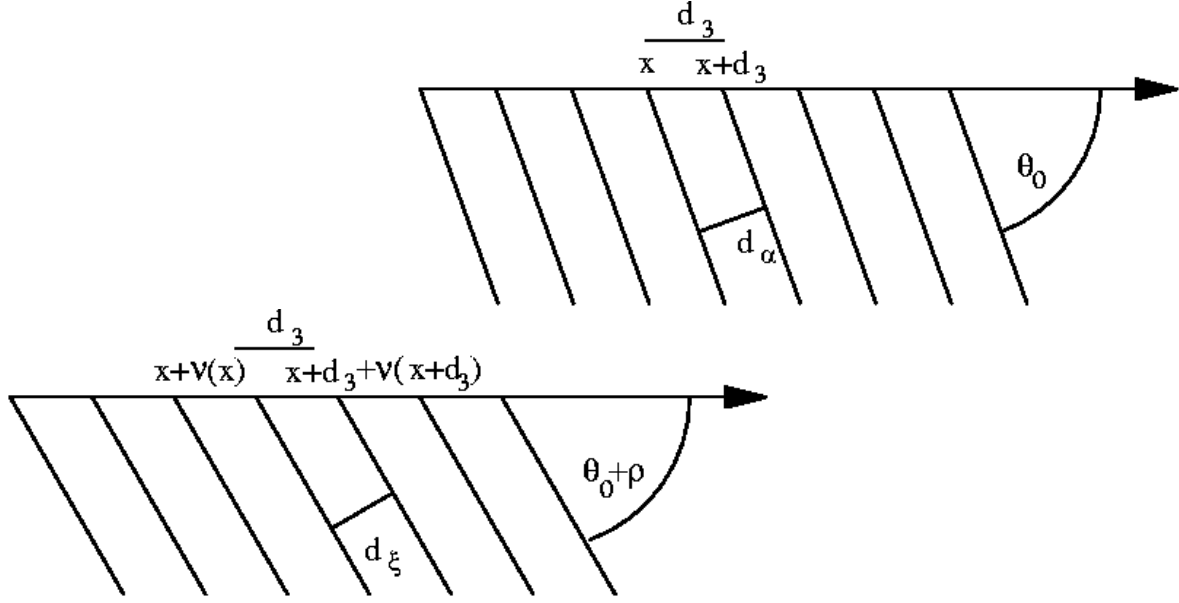


FIG. 11.4 – Lorsque l'angle d'inclinaison des couches est différent de θ_0 , il n'y a plus ajustement des distances à l'interface. On s'attend à un déplacement des couches à l'interface et une variation de l'épaisseur des couches lamellaires au voisinage de l'interface.

où d_ξ est la distance locale entre les couches, mesurée le long de l'axe ξ au voisinage de l'interface (voir FIG. 11.4). En utilisant cette dernière notation, la distance entre couches à l'interface est de $d_\xi / \sin(\theta_0 \pm \rho)$. Dans un cas quelconque, cette distance ne correspond plus à d_3 et les couches lamellaires sont déplacées d'une distance $\nu(x)$ à l'interface par rapport au contact parfait à l'angle θ_0 . La relation entre ν et d_ξ est, dans une limite continue, avec $\rho \ll 1$:

$$\begin{aligned} \frac{d_\xi}{\sin(\theta_0 + \rho)} &= d_3 + \nu(x + d_3) - \nu(x) \\ d_\xi &\approx d_3 \sin(\theta_0 + \rho) \left(1 + \frac{d\nu}{dx}\right) \\ &\approx d_\alpha (1 + \rho \cot \theta_0) \left(1 + \frac{d\nu}{dx}\right) \end{aligned} \quad (11.8)$$

Ainsi, la dilatation relative des couches lamellaires s'écrit, au premier ordre :

$$\frac{d_\xi - d_\alpha}{d_\alpha} \approx \frac{d\nu}{dx} + \rho \cot \theta_0 \quad (11.9)$$

En l'absence d'un modèle précis du comportement élastique de la phase éponge, il est plus difficile de décrire le coût énergétique du champ de déplacement $\nu(x)$. On supposera que la phase éponge en volume crée un potentiel U_3 à l'interface favorisant l'arrivée des bicouches de la phase L_α avec une périodicité D_3 . Cette dernière valeur vaut *a priori* $D_3 = d_3$, mais si l'on prend en compte la nature membranaire des couches

-voir FIG. 11.1- alors $D_3 = 2d_3$ est nécessaire. On distingue ainsi deux sous-familles de couches possédant chacune son potentiel U_3 ; ces familles sont représentées dans la FIG. 11.5 à l'aide de deux symboles différents. Nous utiliserons, dans la suite du texte, un potentiel de la forme :

$$U_3(\nu) = U_0 \left(1 - \cos \frac{\pi \nu}{d_3} \right). \quad (11.10)$$

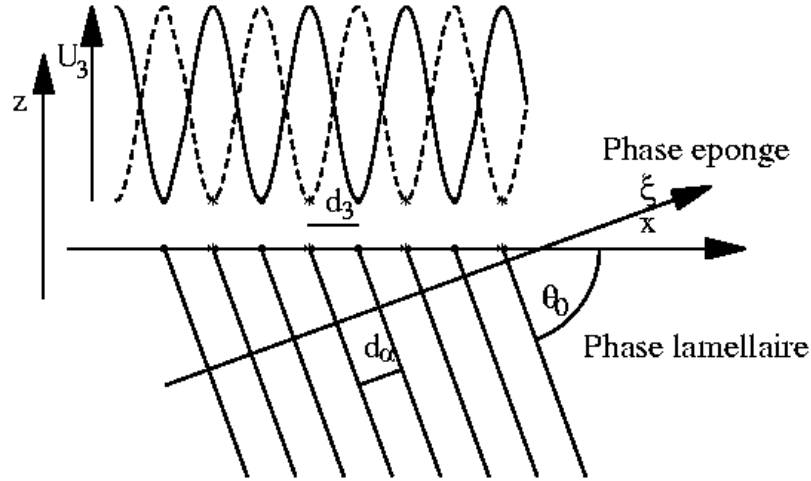


FIG. 11.5 – Lorsque l'angle d'inclinaison des couches est θ_0 , les lamelles sont situées au minimum d'un potentiel U_3 décrivant l'influence de la phase éponge à l'interface. Le modèle des pores de phase L_3 « accrochés » aux couches de phase L_α (FIG. 11.1) impose la périodicité $D_3 = 2d_3$ pour U_3 .

Selon la valeur de U_0 devant les énergies de déformations de la phase L_α , plusieurs comportements sont envisageables.

11.2.2 Périodicité imposée par la phase éponge

Si U_0 est très grand, alors la phase éponge est infiniment rigide et impose les points de contact, ce qui entraîne une dilatation des couches smectiques, avec $\frac{d\nu}{dx} = 0$:

$$\frac{d\xi - d_\alpha}{d_\alpha} \approx \rho \cot \theta_0 \quad (11.11)$$

L'énergie de déformation résultante diverge puisque la dilatation concerne l'ensemble de la phase lamellaire ($z \in]-\infty, 0]$). En fait, l'énergie de compression de la phase lamellaire sera bien évidemment relaxée par la création de dislocations coin de vecteurs de BURGER $b = \pm 2d_3$ telles que celle représentée FIG. 11.6 au voisinage de l'interface. Comme il faut $|\rho| \cot \theta_0 / 2d_3$ dislocations par unité de longueur pour permettre l'ajustement à l'interface, l'énergie d'ancrage $W(\rho)$ vaut :

$$W(\rho) = \frac{|\rho| \cot \theta_0}{2d_3} E_d \quad (11.12)$$

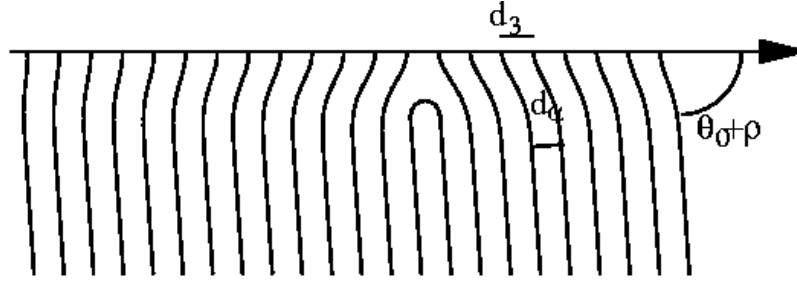


FIG. 11.6 – Si la phase éponge impose la périodicité d_3 à l'interface, l'inclinaison des couches à un angle distinct de θ_0 se traduit par la création de dislocations coin qui relaxent la dilatation des couches.

où E_d est l'énergie d'une dislocation. L'énergie d'une dislocation coin par unité de ligne est constituée de deux termes principaux qui sont l'énergie élastique de déformation $E_l \approx Kb/2\lambda$ [13] des couches loin du cœur de la dislocation et l'énergie de cœur E_c de la dislocation (ici E_c est donnée par la courbure $c \approx 2/d_\alpha$ de la zone reliant les deux lamelles du cœur soit $E_c \approx \kappa(\pi/2c)c^2 \approx \pi\kappa/d_\alpha$). Ces deux termes donnent pour valeur de E_d (avec $\lambda \approx d_\alpha$):

$$E_d \approx \frac{\kappa}{d_\alpha} \left(\frac{d_3}{\lambda} + \pi \right) \quad (11.13)$$

Cette expression permet de calculer l'ordre de grandeur de la dépendance de $W(\rho)$. Si nous utilisons les relations $\lambda \approx d_\alpha$, $d_3 \approx 1,4d_\alpha$ nous obtenons :

$$W(\rho) \approx C|\rho| \cot \theta_0 \frac{\kappa}{d_3^2} \quad (11.14)$$

où le coefficient numérique C est de l'ordre de 6 en utilisant les expressions précédentes. Nous verrons ci-dessous que l'on peut imaginer des situations un peu moins coûteuses si on ne suppose plus la phase L_3 infiniment rigide.

11.2.3 Phase lamellaire rigide

Si au contraire, on suppose que c'est la phase lamellaire qui impose le contact à l'interface (FIG. 11.7), alors l'ancrage $W(\rho)$ provient du champ de déplacement $\nu(x)$. Dans ce cas, la dilatation nulle des couches impose $\frac{d\nu}{dx} = -\rho \cot \theta_0$. Le déplacement est donc donné par $\vec{u}(x) = -\rho \cot \theta_0 x$ et l'énergie d'ancrage s'écrit :

$$\begin{aligned} W(\rho) &= \frac{|\rho| \cot \theta_0}{2d_3} \int_0^{\frac{2d_3}{|\rho| \cot \theta_0}} U_3(-\rho \cot \theta_0 x) dx \\ &= U_0 \end{aligned} \quad (11.15)$$

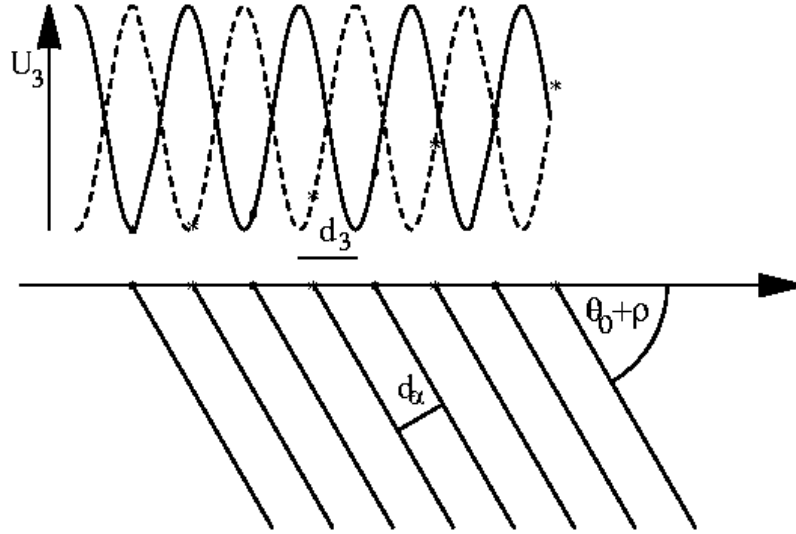


FIG. 11.7 – Dans la limite de la phase L_α infiniment rigide, l'énergie d'ancrage provient uniquement du champ de déplacement $\nu(x)$ à l'interface.

Contrairement au cas précédent, ce modèle ne conduit pas à une dépendance de $W(\rho)$ en $|\rho|$ mais à une valeur finie U_0 dès que l'on s'écarte de l'angle θ_0 . Ceci provient du fait que l'on a supposé la phase lamellaire infiniment rigide. Le déplacement, dans le cadre de ce modèle, prend alors toutes les valeurs entre 0 et $2d_3$ de façon homogène. Cet écueil peut être évité si on ne néglige plus la compression de la phase lamellaire. Une telle approche, développée dans la référence [95], est basée sur un modèle de type FRENKEL-KONTOROVA (voir par exemple [147]).

11.2.4 Dislocations de Frenkel-Kontorova, d'après [95]

Dans ce modèle, on prend en compte à la fois le champ de déplacement $\nu(x)$ à l'interface et la compression des couches smectiques. On s'aperçoit sur la figure FIG. 11.8 que l'ajustement des distances à l'interface introduit également une dislocation à l'interface de vecteur de BURGER $b = 2d_3$. Dans la limite $|\rho| \ll 1$, on peut considérer une seule dislocation de FRENKEL-KONTOROVA pour $x \in]-\infty, +\infty[$. L'énergie de l'interface pour une dislocation (correspondant à une distance réelle $2d_3/|\rho| \cot \theta_0$) est alors donnée par :

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} U_3(\nu(x)) + \frac{\bar{B}}{2} \Lambda \left(\frac{d\nu}{dx} + \rho \cot \theta_0 \right)^2 dx \quad (11.16)$$

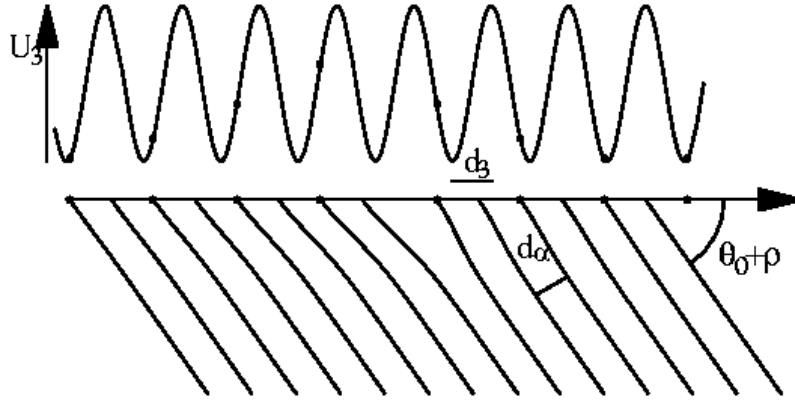


FIG. 11.8 – Dans ce modèle, la dilatation des couches permet d'abaisser l'énergie du champ de déplacement $\nu(x)$.

où Λ est la distance sur laquelle se produit la dilatation (compression) des couches - typiquement quelques distances d_α . L'arrangement des couches correspondant à l'équilibre est obtenu par l'équation d'Euler-Lagrange de la fonctionnelle précédente :

$$\bar{B}\Lambda \frac{d^2\nu}{dx^2} = \frac{\partial U_3}{\partial \nu} \quad (11.17)$$

dont une intégrale première est :

$$\frac{\bar{B}\Lambda}{2} \left(\frac{d\nu}{dx} \right)^2 = U_3(\nu) + cste \quad (11.18)$$

Dans la limite $|\rho| \ll 1$ qui nous intéresse, la *cste* est nulle et l'énergie d'ancrage s'écrit alors :

$$U = \int_{-\infty}^{+\infty} 2U_3(\nu(x)) + \bar{B} \frac{d\nu}{dx} \rho \cot \theta_0 + \frac{\bar{B}}{2} \Lambda (\rho \cot \theta_0)^2 dx \quad (11.19)$$

En écrivant $2U_3$ sous la forme $2U_3 = \sqrt{2U_3(\nu)\bar{B}\Lambda} \frac{d\nu}{dx}$, cette intégrale se transforme en :

$$U = \int_0^{2d_3} \left\{ \sqrt{2U_3(\nu)\bar{B}\Lambda} + \bar{B}\rho \cot \theta_0 \right\} d\nu + \frac{\bar{B}}{2} \Lambda (\rho \cot \theta_0)^2 \frac{2d_3}{|\rho| \cot \theta_0} \quad (11.20)$$

L'énergie d'ancrage est alors donnée, au premier ordre en $|\rho|$, par :

$$\begin{aligned} W(\rho) &= U \frac{|\rho| \cot \theta_0}{2d_3} \\ &\approx \frac{\sqrt{2\bar{B}\Lambda} |\rho| \cot \theta_0}{2d_3} \int_0^{2d_3} \sqrt{U_3(\nu)} d\nu \end{aligned} \quad (11.21)$$

En utilisant l'expression simple précédente $U_3(\nu) = U_0 \left(1 - \cos \frac{\pi\nu}{d_3} \right)$, on obtient finalement :

$$W(\rho) = \frac{4}{\pi} \sqrt{\bar{B}\Lambda U_0} |\rho| \cot \theta_0 \quad (11.22)$$

Pour compléter cette approche, il faut préciser l'ordre de grandeur de U_0 . Le déplacement d'un «pore» de contact, d'une distance d_3 se traduit par une énergie de $4U_0$ (2 sites de contact déplacés chacun de d_3) or ce déplacement a une énergie par unité de surface de l'ordre de σ_0 et $U_0 \approx \kappa/4d_3^2$. Il vient alors :

$$W(\rho) \approx \frac{2}{\pi} \frac{\kappa}{\lambda d_3} \sqrt{\frac{\Lambda}{d_\alpha}} |\rho| \cot \theta_0 \quad (11.23)$$

Les valeurs usuelles, $\theta_0 \approx 70^\circ$, $\lambda \approx d_\alpha \approx d_3/1,4$ et $\Lambda \approx (1 \sim 10)d_\alpha$ conduisent alors à :

$$W(\rho) \approx (0,3 \sim 1)\sigma_0|\rho| \quad (11.24)$$

Noter que les coefficients numériques diffèrent légèrement de ceux proposés dans la réf.[95] $W(\rho) \approx (1 \sim 10)\sigma_0|\rho|$, en raison de différentes estimations (de U_0 notamment).

11.2.5 Discussion - Comparaison avec les mesures expérimentales

Analyse dimensionnelle

Indépendamment d'un modèle particulier, l'hypothèse d'épitaxie conduit aux ordres de grandeurs obtenus précédemment. En effet, les seules grandeurs indépendantes pertinentes à cette échelle pour déterminer σ_0 et $W(\rho)$ sont κ (de l'ordre de $\bar{\kappa}$ et kT) et d_3 (qui prend en compte d_α et λ), les autres grandeurs s'en déduisant. La seule possibilité pour former une énergie interfaciale est donc :

$$\sigma_0 \approx \frac{\kappa}{d_3^2} \quad (11.25)$$

De plus, l'écart à l'épitaxie d'un angle $|\rho|$ se traduit par la présence de dislocations (de nature variable selon le modèle) mais d'énergie par unité de longueur $E_d \approx \kappa/d_3$. Comme l'ajustement des distances impose une densité de $|\rho|/d_3$ dislocations par unité de longueur, l'énergie d'ancrage vaut :

$$W(\rho) \approx \frac{\kappa}{d_3^2} |\rho| \quad (11.26)$$

Ces résultats sont indépendant des modèles précis de l'interface. Seuls les préfacteurs numériques (qui dépendent éventuellement de θ_0) changent selon le modèle choisi.

Énergie d'ancrage et formes d'équilibre

La valeur importante de $W(\rho) \approx \sigma_0|\rho|$ est en accord avec l'anisotropie importante de la tension interfaciale mesurée CHAP. 5 et avec la forme de la fonction $\sigma(\theta)$ en

$|\theta - \theta_0|$ au voisinage de l'angle de contact θ_0 (voir p. 71). Ainsi, les constructions de WULFF des gouttes à l'équilibre donnent pour ordre de grandeur de l'énergie d'ancrage $W(\rho) \approx \frac{\sigma(\theta=0) - \sigma(\theta_0)}{\sigma(\theta_0)} \sigma_0 |\rho| \approx (0,1 \sim 0,5) \sigma_0 |\rho|$ pour une fraction volumique de membrane $\phi \approx 0,1 \sim 0,25$.

Par contre deux faits expérimentaux ne sont pas expliqués par l'approche «élastique» précédente :

- la chute de l'anisotropie de tension interfaciale aux dilutions importantes (voir CHAP. 5) n'est pas prévue par l'approche élastique précédente.
- l'asymétrie de la fonction $W(\rho)$ au voisinage de $\rho = 0$. Bien que la forme exacte de $W(\rho > 0)$ ne soit pas obtenue par la construction de WULFF car $\rho > 0$ correspond au domaine des orientations interdites, nous avons vu CHAP. 5 que l'on peut formellement définir une limite inférieure de $\sigma(\rho > 0)$ donnée par $\sigma(\rho) = \sigma_0 \sin(\theta_0 + \rho) / \sin(\theta_0)$. Au voisinage de $\rho = 0$, on a donc $W(\rho > 0) / \sigma_0 > |\rho| \cot \theta_0$ alors que dans les régions diluées ($\phi \approx 0,1$), $W(\rho < 0) / \sigma_0$ diminue fortement (il n'y a plus d'anisotropie d'énergie interfaciale dans les régions diluées mais les orientations interdites subsistent). L'énergie d'ancrage est donc plus grande pour $\rho > 0$ que $\rho < 0$.

Il serait déraisonnable d'expliquer en détail ces tendances à partir des modèles précédents, trop peu précis, aussi je n'insisterai que sur deux points importants qui ne sont pas pris en compte dans les approches «élastiques», malgré leur importance évidente.

La renormalisation des constantes élastiques par les fluctuations d'origine thermique ne peut être ignorée dans les régions très diluées. En effet, la constante de courbure effective κ_{eff} varie selon (voir p.17) :

$$\kappa_{eff} = \kappa - \frac{3kT}{4\pi} \ln(d_\alpha/a) \quad (11.27)$$

où a est une taille caractéristique des molécules de surfactant (de l'ordre de $a \approx 7\text{\AA}$: voir chapitre précédent). En diminuant κ , les fluctuations des membranes abaissent l'énergie d'ancrage: l'angle θ_0 est de moins en moins favorisé, car la membrane est moins rigide. Ceci pourrait expliquer la baisse importante de l'anisotropie d'énergie interfaciale dans les régions diluées.

D'autre part, le modèle précédent ne met pas en évidence l'asymétrie de l'ancrage autour de $\rho = 0$, asymétrie qui est pourtant bien présente comme le montre la FIG. 11.9. Lorsque $\rho > 0$, un seul pore peut «se fixer» sur la surface formée par la jonction de deux couches lamellaires, il subit une compression importante et les dislocations ne peuvent

être évitées. Par contre, une grande partie de la dilatation disparaît lorsque $\rho < 0$ et les contraintes de position sont elles-mêmes moindres puisque l'on peut imaginer plusieurs pores en contact avec une même bicouche de la phase L_α .

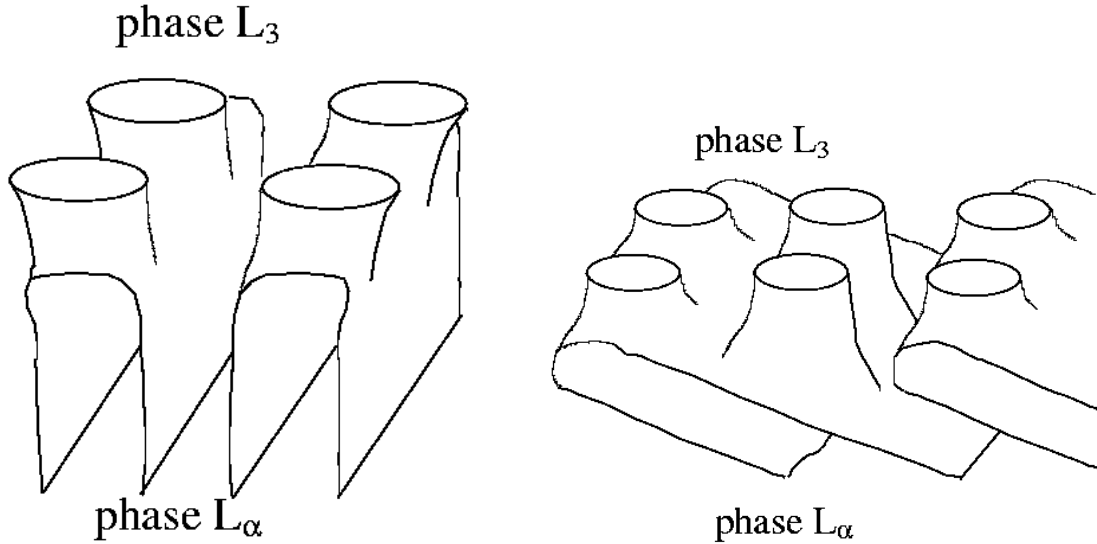


FIG. 11.9 – Contrairement au cas $\rho > 0$ (dessin de gauche), l'ancrage de plusieurs « pores » de phase éponge sur une même bicouche permet de relaxer les contraintes de positions dans la région $\rho < 0$ (dessin de droite). On s'attend donc à ce que $W(|\rho|) > W(-|\rho|)$.

11.3 Ancrage tangentiel et épitaxie

Les illustrations de la FIG. 11.9 nous conduisent à envisager l'ancrage tangentiel (couches lamellaires parallèles à l'interface) comme une alternative au modèle d'épitaxie développé précédemment. En effet, les contraintes de positions à l'interface disparaissent (voir l'illustration de la FIG. 11.10) puisque la distance d_α n'intervient plus comme distance caractéristique géométrique.

Bien sûr, l'estimation de la tension interfaciale $\sigma_{//,1}$ due à la courbure des couches au voisinage de l'interface donne un ordre de grandeur $\sigma_{//,1} \approx \kappa/d_3^2$ voisin de σ_0 . La référence [95] propose un terme supplémentaire $\sigma_{//,2}$ dû à la déformation en volume de la phase lamellaire. L'ordre de grandeur de $\sigma_{//,2}$ est donné par l'énergie de déformation élastique d'un smectique au contact d'une interface dont la hauteur h est modulée ($h \approx a \cos(\pi x/d_3)$ avec $a \approx d_3/2$). Le calcul classique [13] (voir annexe 11A) de l'énergie de déformation conduit alors à :

$$\sigma_{//,2} = \frac{\pi^2 K}{16\lambda} \quad (11.28)$$

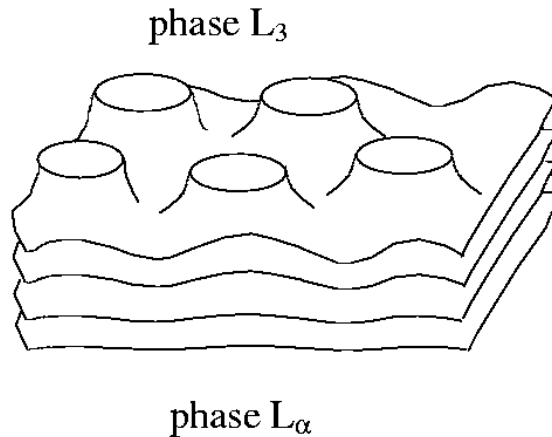


FIG. 11.10 – *Le contact tangentiel des couches à l'interface est une alternative à l'épitaxie des deux phases car l'ajustement des distances d_α et d_3 n'est plus nécessaire.*

Jusqu'ici, la constante K a été remplacée par κ/d_α . Néanmoins, je laisserai le résultat précédent sous la forme donnée ici, car il montre que c'est la constante élastique en volume du smectique (et le module de compression \bar{B} via λ) qui intervient dans $\sigma_{//,2}$ alors que c'est le module de courbure de la membrane κ qui intervient dans $\sigma_{//,1}$ et σ_0 .

Dans les phases lamellaires «dures» (longueur de pénétration λ petite devant d_α et d_3), $\sigma_{//}$ sera important devant σ_0 et l'épitaxie sera favorisée. Par contre, lorsque la phase lamellaire est «molle» (λ grande devant d_α et d_3), l'ancrage tangentiel devient possible. On doit donc s'attendre à des comportements différents de l'interface selon les systèmes lyotropes étudiés.

11.3.1 Observations expérimentales

Afin de tester ces dernières idées, les domaines de coexistence L_α - L_3 de différents systèmes de surfactants ont été observés sous microscope. Dans chacun de ces différents systèmes, les phases éponges et lamellaires ont été mises en évidence et étudiées soigneusement par différents auteurs (voir TABLE 11.1). L'anisotropie de tension interfaciale n'a pas été mesurée pour chaque système, mais nous avons observé la forme des gouttes³ de phase L_α dans la phase L_3 , ce qui a permis de distinguer les deux classes de la TABLE 11.1 :

- Dans certains systèmes, les gouttes de phase lamellaire sont des bâtonnets semblables aux bâtonnets que nous avons décrits dans le système CPCL/hexanol/sau-mure et l'on observe un angle θ_0 d'inclinaison préférentielle des couches lamellaires

3. Pour des fractions volumiques de membrane ϕ de l'ordre de $\phi \approx 0,1 \sim 0,3$.

| Système lyotrope | Surfactant | Réf.-Diag. des phases | Ancrage L_α - L_3 |
|---|---------------|--------------------------|----------------------------|
| AOT ^a /eau/NaCl | anionique | [141] | Tangentiel |
| SDS ^b /pentanol/saumure ^c | anionique | [8, 148] | Inclinaison |
| SDS/eau/pentanol/cyclohexane | anionique | [149, 150] | Tangentiel |
| C ₁₄ DMAO ^d /hexanol/eau | ≈ non-ionique | [144] | Inclinaison |
| CPCl/saumure/hexanol | | | Inclinaison |

TAB. 11.1 – Les deux types d'interface L_α - L_3 se retrouvent dans les systèmes lyotropes les plus couramment étudiés.

^a (2-éthyl-hexyl)sulfosuccinate de sodium.

^b Dodécylsulfate de sodium

^c NaCl 20 g.l⁻¹

^d Tétradécyltriméthylaminooxide

à l'interface. Cet angle varie selon les différents systèmes et la dilution, mais est de l'ordre de $45^\circ \sim 70^\circ$.

- Dans l'autre classe de systèmes lyotropes, un ancrage tangentiel est observé. Il conduit à des gouttes sphériques (croissance lente) et éventuellement à des filaments cylindriques (croissance plus rapide) : voir FIG. 11.11. Nous appellerons «sphérolites» ces empilements de couches sphériques.

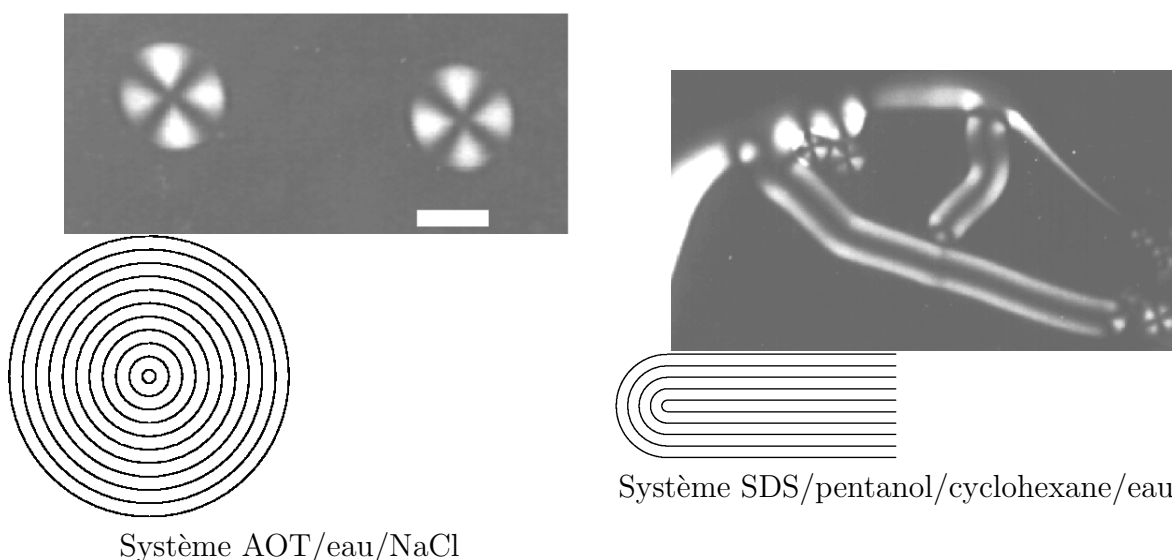


FIG. 11.11 – Dans certains systèmes lyotropes, les couches arrivent tangentiellement à l'interface L_α - L_3 . Les gouttes de phase L_α sont alors constituées d'un empilement de couches sphériques (photo de gauche) ou encore de formes «myélines», encore appelées «filaments», constituées d'un empilement de couches cylindriques et dont l'extrémité est un empilement de couches en demi-sphères (photo de droite).

Ces observations montrent que dans la plupart des systèmes lyotropes, une orientation particulière des couches lamellaires à l'interface (soit $\theta \approx \theta_0$, soit $\theta = 0$) est fortement privilégiée, ce qui est en accord avec les idées développées dans la section précédente. Par contre, les données présentes dans la littérature ne permettent pas de classer précisément ces systèmes selon la «dureté» de leur phase lamellaire et de savoir si cette caractéristique est à l'origine du type d'ancrage présent à l'interface L_α - L_3 .

En revanche, il a été montré dans plusieurs travaux [149, 150] qu'il était possible de modifier la «dureté» des phases lamellaires du système SDS/Cyclohexane/eau/pentanol en y incorporant des particules solides de taille nanométrique. En développant une idée initiale de C.QUILLIET [95], j'ai étudié l'influence de ce dopage sur l'interface.

11.4 Transition d'interfaces dans les ferrolyotropes

11.4.1 Description du système étudié

Présentation du système non-dopé

Contrairement au système CPCI principalement étudié, le système SDS/ cyclohexane /pentanol /eau est un système quaternaire dont le solvant de gonflement est organique (le cyclohexane). De plus, la membrane n'est pas une simple bicouche mais un film d'eau (voir FIG. 11.4.1) délimité par deux monocouches de surfactant (le SDS) et de cosurfactant (le pentanol). Si l'on fixe le rapport des masses d'eau et de SDS -on notera E/S ce rapport, alors le système se comporte comme un ternaire et son diagramme des phases peut être représenté dans un triangle. Dans l'étude qui suit, le rapport E/S vaut 2,5 et l'allure du diagramme des phases correspondant est donnée FIG. 11.4.1. La phase lamellaire est voisine de la phase éponge obtenue pour des compositions plus faibles en pentanol (de l'ordre de 6% en fraction volumique). Dans les deux phases, l'épaisseur de la membrane est voisine de 5nm et la phase lamellaire peut être gonflée jusqu'à plus de 40nm (voir par ex. [151]).

Phases ferrolyotropes

La référence [152] a montré qu'il était possible, dans la préparation des phases lamellaires du système précédent, de remplacer le cyclohexane par un ferrofluide et former ainsi un ferrosmectique. Le terme «ferrofluide» désigne, dans le cas général, un liquide magnétique constitué de particules solides de matériau ferro- ou ferri-magnétique et de taille nanométrique. Cette petite taille permet en effet de stabiliser le ferrofluide

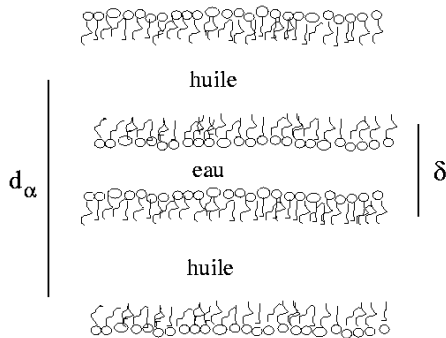


FIG. 11.12 – Phase lamellaire gonflée par le cyclohexane. La membrane est un film d'eau.

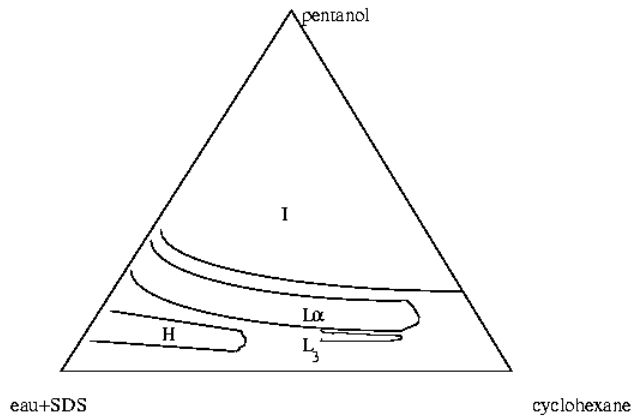


FIG. 11.13 – Allure du diagramme des phases du système lyotrope SDS/ cyclohexane /eau /pentanol à rapport $E/S=2,5$. H désigne une phase hexagonale.

car l'agitation thermique compense les effets déstabilisants que sont les interactions de VAN DER WALLS, les interactions dipolaires magnétiques ou encore la sédimentation. De plus, à cette échelle, un seul domaine magnétique est présent dans chaque particule, qui est donc assimilable à un dipôle magnétique.

Pour le système étudié, le ferrofluide est constitué de particules de maghémite (un oxyde ferrimagnétique $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$) stabilisées dans du cyclohexane. Il est synthétisé par VALÉRIE CABUIL dans le Laboratoire de Physico-Chimie Inorganique de L'Université Paris VI et est identique au ferrofluide utilisé dans les références [149, 150] dans lesquelles les effets de modification de la «dureté» des phases lamellaires ont été étudiés. En particulier, la taille des particules n'est pas parfaitement homogène mais présente une dispersion suivant une loi de type log-normale :

$$P(D) \propto \frac{1}{D} \exp\left(-\frac{1}{2\sigma^2} \ln^2 \frac{D}{D_0}\right) \quad (11.29)$$

où D est le diamètre des particules, $\ln D_0$ la valeur moyenne de $\ln D$ et σ sa déviation standard: le diamètre D_0 est de l'ordre de $6 \sim 7\text{nm}$ et $\sigma \approx 0,4$.

En plus de la phase lamellaire, la phase éponge[150] et hexagonale[153] peuvent être gonflées par le ferrofluide. Le domaine de coexistence lamellaire-éponge subsiste donc lorsque l'on remplace le cyclohexane par le ferrofluide, les frontières des deux phases étant légèrement abaissées du côté des régions plus pauvres en pentanol. Nous avons donc pu étudier le domaine de coexistence lamellaire-éponge pour différents gonflements et dopages. Nous appellerons, dans la suite du texte, gonflement G le rapport du volume d'huile (ferrofluide) et du volume du mélange {eau+SDS} et φ la fraction

volumique de particules dans le cyclohexane.

11.4.2 Observation des formes de gouttes en microscopie optique

Obtention expérimentale

Les échantillons sont observés en microscopie optique entre analyseur et polariseur croisés dans les capillaires cylindriques ou rectangulaires scellés, utilisés pour le système CPCL. Les échantillons sont préparés soit dans le domaine de coexistence à température ambiante (fraction volumique de pentanol voisine de 6 %) soit sur la limite inférieure de la phase lamellaire. Dans ce dernier cas, les gouttes de phase L_α peuvent être obtenues de la façon suivante : par chauffage, l'échantillon est amené dans la phase éponge (au-delà de $50 \sim 60^\circ\text{C}$) puis la température est abaissée pour faire apparaître des germes de phase lamellaire dans la phase éponge.

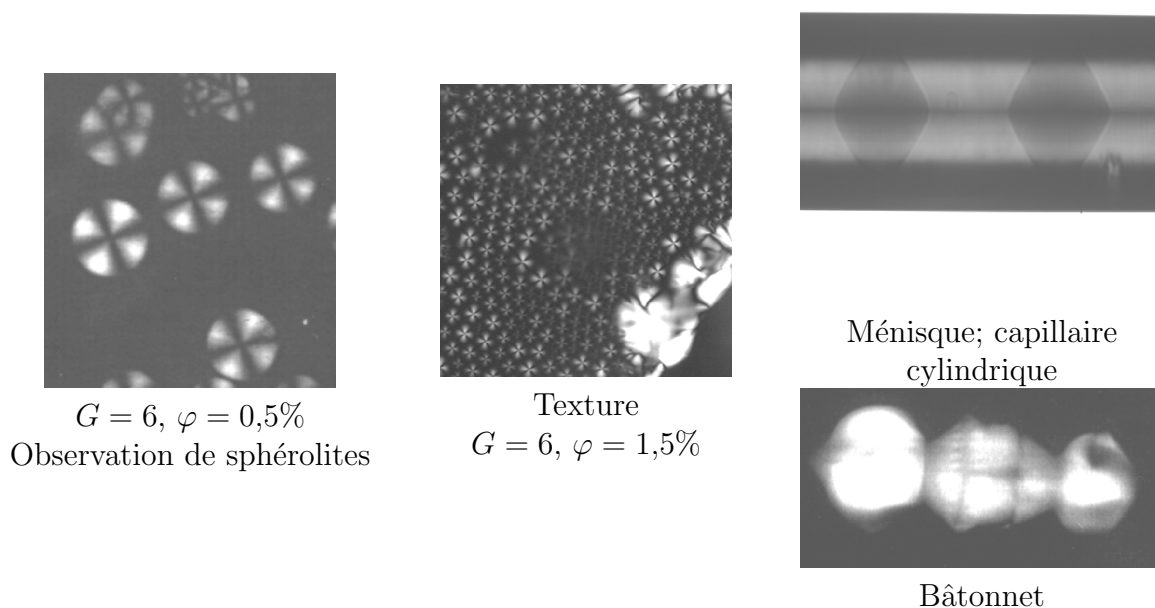


FIG. 11.14 – L'évolution des formes et textures est rapide autour de $\varphi_c \approx 0,6 \sim 0,8\%$ pour le gonflement $G = 6$. Au-delà de φ_c , on retrouve les textures observés dans le système CPCL.

Résultats

Aux faibles concentrations de particules, on retrouve les formes observées dans le domaine de coexistence du système non-dopé, *i.e.* les gouttes sont sphériques ou

cylindriques (voir FIG. 11.11). Par contre, au-delà d'une fraction volumique critique φ_c en particules dans le cyclohexane, une évolution rapide de la forme des gouttes est observée. Une large gamme d'orientations est présente au voisinage de φ_c , mais au-delà on observe un ancrage fort avec des textures et formes de gouttes très proches de celles du système CPCl (voir FIG. 11.14).

Ce comportement se retrouve dans la gamme de gonflement G entre 4 et 7, avec une légère évolution de φ_c autour de $\varphi_c \approx 0,6 \sim 0,8\%$ (voir FIG. 11.15). Notons toutefois que le point à $G = 7$ est plus élevé ($\varphi_c \approx 1,2\%$), mais il faut noter que ce gonflement est important, proche de la limite de stabilité de la phase lamellaire.

Enfin, il est possible de vérifier que la fraction volumique de particules est la même dans les deux phases (et correspond donc à la fraction volumique globale). En effet, les ferrolyotropes sont fortement colorés (rouge très foncé) par le ferrofluide. Dans des échantillons minces d'épaisseur $100\mu\text{m}$ ou $200\mu\text{m}$, la couleur des phases change rapidement avec φ en allant du jaune clair ($\varphi \approx 0,1\%$) au rouge très foncé ($\varphi \approx 3\%$). La comparaison des teintes de chacune des deux phases avec une échelle de teintes correspondant à des concentrations connues permet simplement, par colorimétrie à $0,05\%$ près, de déterminer la concentration en particules des deux phases. Pour $G = 4 \sim 5$, les deux phases possèdent sensiblement la même fraction de particules. Ce n'est plus le cas pour le gonflement $G = 7$, pour lequel la phase lamellaire est légèrement plus riche en particules que la phase éponge. Cet effet de partage, déjà remarqué dans [149] sera utilisé plus loin.

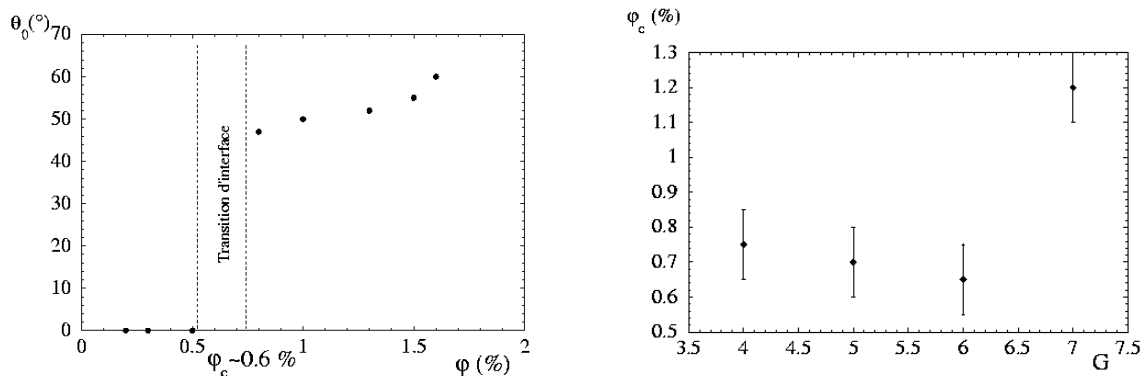


FIG. 11.15 – À gauche : évolution de l'angle de contact θ_0 préférentiel des couches lamellaires à l'interface $L_\alpha - L_3$ pour un gonflement $G = 6$. À droite, évolution de la fraction volumique de particules dans le cyclohexane en fonction du gonflement G .

11.4.3 Discussion - Origine de la transition

En premier lieu, remarquons qu'une transition de ce type a été observée [154] dans un système mixte de dodécanol et de 8OCB (un cristal liquide thermotrope), qui présente un domaine de coexistence Sm-*A*-Isotrope. Dans ce système, lorsque la fraction de dodécanol croît, les bâtonnets habituels de Sm-*A* dans l'isotrope ne sont plus observés et dans les cas les plus dilués (50% de dodécanol), seules des sphérolites et des filaments sont présents. Les auteurs ont interprété cette évolution par une inversion de l'anisotropie de tension interfaciale de l'interface Sm-*A*-isotrope. Les bâtonnets résultent de l'orientation perpendiculaire des couches à l'interface car la tension interfaciale $\sigma(\theta = 90^\circ)$ est minimale. En ajoutant du dodécanol, on favorise l'orientation tangentielle en abaissant $\sigma(\theta = 0^\circ)$.

D'après l'ensemble de notre étude, il paraît raisonnable de proposer une explication semblable à la transition d'interface observée dans le domaine de coexistence des phases ferrolyotropes. Aux petites fractions de particules, le contact tangentiel est assuré partout car $\sigma_{//} = \sigma(\theta = 0)$ est un minimum alors qu'aux fractions volumiques plus importantes, $\sigma_0 = \sigma(\theta = \theta_0)$ est plus faible, ce qui favorise la formation des bâtonnets et l'orientation des couches à l'interface à l'angle θ_0 . Cette idée est-elle compatible avec les modèles simples donnant les énergies interfaciales $\sigma_0 \approx \kappa/d_3^2$ et $\sigma_{//} \approx K/\lambda$ et proposés dans les pages précédentes? Pour répondre à cette question, on doit examiner l'évolution des constantes élastiques et évaluer la variation de $\sigma_0/\sigma_{//} = c\kappa\lambda/d_3^2K$ avec la fraction volumique φ en particules (c est une constante de l'ordre de l'unité contenant tous les préfacteurs inconnus).

Évolution des constantes élastiques des phases ferrolyotropes

Aujourd'hui, on ne connaît toujours pas la nature précise des interactions entre les particules solides et les bicouches dans les ferrolyotropes. La majorité des particules semblent interagir avec les membranes de manière stérique mais il semblerait [155] qu'une fraction (de l'ordre de 10%) des particules soient adsorbées aux lamelles lyotropes.

En revanche, les modifications des constantes élastiques par les particules ont été précisément caractérisées à l'aide d'un grand nombre d'expériences dans les références [149, 150]. Les résultats qui nous intéressent sont les suivants :

- La constante de rigidité κ de la membrane de la phase lamellaire au voisinage immédiat de la phase éponge décroît rapidement avec φ ainsi que le montre la FIG. 11.16. Pour être précis, cette évolution ne provient pas de l'influence directe

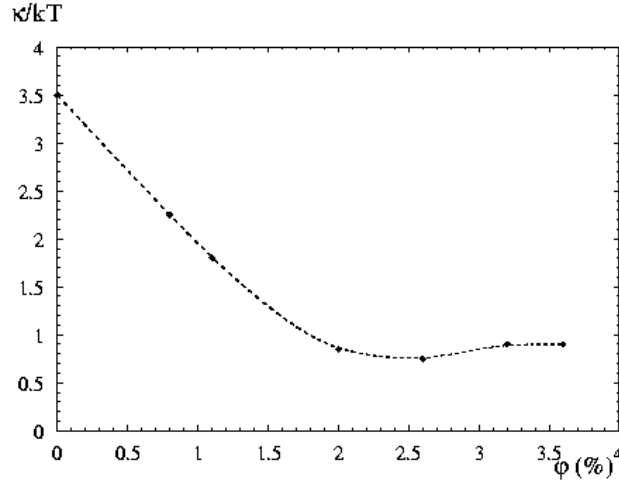


FIG. 11.16 – Allure de l'évolution de la constante de rigidité κ de la membrane des phases ferrosmectiques au voisinage de la phase éponge en fonction de la fraction volumique φ en particules dopantes; d'après [150].

des particules [156] qui ne modifient pas la rigidité de la membrane mais de la variation de la composition de celle-ci due au déplacement du domaine de coexistence dans le diagramme des phases. Notons enfin que κ a été mesurée à partir de la déviation logarithmique de la loi de gonflement (voir méthode p.202) et est bien une mesure de la rigidité κ des membranes.

- La longueur de pénétration smectique λ décroît avec φ , mais la décroissance est peu importante en-dessous de $1 \sim 2\%$ [157]. L'allure des mesures de λ est rappelée en FIG. 11.17. La méthode utilisée est la méthode du coin de Cano [158]; cette méthode consiste en l'étude de la répartition de dislocations coin dans un gradient d'épaisseur et mesure directement la longueur λ , sans faire appel à des hypothèses microscopiques.
- Par contre, le rapport K/λ croît rapidement dès l'introduction d'une faible concentration en particules comme le montre la FIG. 11.18 tirée de la référence [159]. La mesure de K/λ est réalisée à partir de la mesure d'un champ magnétique seuil déstabilisant une couche homéotrope de ferrosmectique [159]. Les constantes mesurées correspondent bien aux effets d'élasticité macroscopique du smectique et ne relèvent pas, là non plus, de modèles microscopiques du ferrosmectique.

Remarquons que ces différents effets contribuent tous à la diminution importante de $\sigma_0/\sigma_{//} = c\kappa\lambda/d_3^2K$ avec φ même aux petites fractions volumiques de particules dopantes. Nous avons représenté FIG. 11.19 l'évolution de $\sigma_0/\sigma_{//}$ obtenue à partir des FIG. 11.16 et 11.18 en lui affectant (arbitrairement) la valeur 1 pour la fraction

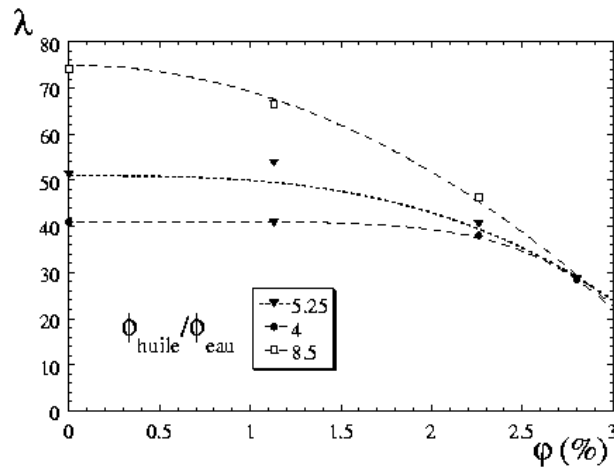


FIG. 11.17 – Allure de l'évolution de la longueur de pénétration smectique λ en fonction de la fraction volumique φ en particules dopantes pour différents rapports $\phi_{\text{huile}}/\phi_{\text{eau}}$, d'après [157]. Le gonflement $G = 4$ est proche de $\phi_{\text{huile}}/\phi_{\text{eau}} = 5,25$ et $G = 6$ correspond approximativement à $\phi_{\text{huile}}/\phi_{\text{eau}} = 8,5$.

volumique φ_c de particules. Pour des fractions volumiques faibles $\varphi < \varphi_c$, l'orientation $\theta = 0$ est privilégiée, alors que l'orientation $\theta = \theta_0$ devient favorable au-delà de φ_c . De plus, l'anisotropie de tension interfaciale est importante de part et d'autre de φ_c , ce qui permet d'expliquer que des orientations bien définies ($\theta = 0$ ou θ_0) soient observées.

Conclusion

Dans le système ferrolyotrope étudié, nous avons mis en évidence une transition entre deux types d'interface caractérisées par deux orientations distinctes ($\theta = 0$ et $\theta = \theta_0$) des membranes de la phase lamellaire à l'interface, lorsque la fraction volumique de particules dans le solvant croît. Nous proposons d'expliquer cette transition par la variation des constantes élastiques des membranes et de la phase ferrosmectique. La comparaison des estimations des énergies interfaciales $\sigma_0 \approx \kappa/d_3^2$ et $\sigma_{//} = K/\lambda$ montre, en effet, qu'une transition, rapide en φ , de l'ancrage tangentiel vers l'ancrage d'angle θ_0 (épitaxie) est compatible avec les variations rapides des constantes élastiques aux petites fractions volumiques φ .

11.4.4 Effets des champs magnétiques

L'explication de la transition d'interface observée fait appel uniquement aux modifications des constantes élastiques dues à la présence de particules solides entre les

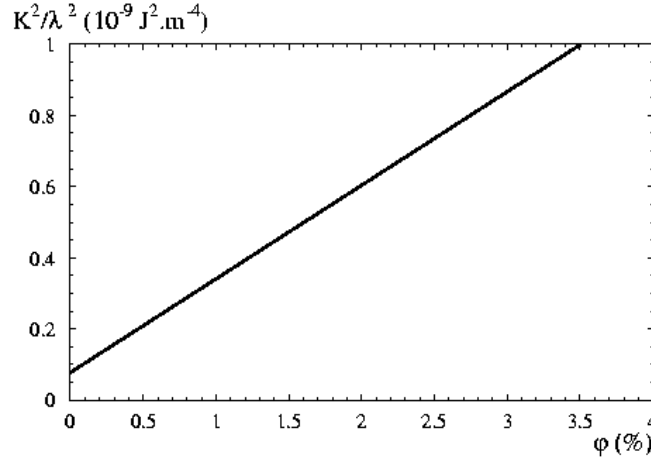


FIG. 11.18 – Allure de l'évolution du rapport K^2/λ^2 en fonction de la fraction volumique φ en particules dopantes pour un ferrosmectique de périodicité 30nm (ce qui correspond approximativement à $G \approx 4$); d'après[160].

membranes. Or, les phases ferrolyotropes possèdent des propriétés magnétiques remarquables. Je terminerai donc cette section en présentant quelques effets des champs magnétiques dans le domaine de coexistence. Comme ces effets entrent en compétition avec les effets d'anisotropie de tension interfaciale et d'élasticité smectique, il est délicat d'en tirer des informations très précises, mais cela permettra d'obtenir une nouvelle fois l'ordre de grandeur de la tension interfaciale L_α - L_3 .

Orientation de la phase L_α sous champ magnétique

Un ferrofluide sous champ magnétique se comporte comme un liquide superparamagnétique. En l'absence de champ, chaque particule dopante est un dipôle magnétique (l'aimantation de la maghémite à saturation est de $M_S = 3,8 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$) indépendant et soumis à l'agitation thermique: l'aimantation du ferrofluide est nulle. En présence d'un champ magnétique H qui oriente progressivement les dipôles dans sa direction, un ferrofluide suit une loi de LANGEVIN. En particulier, aux faibles champs, le ferrofluide utilisé [150] présente une susceptibilité paramagnétique proportionnelle à la fraction volumique φ de particules :

$$\chi_0 = \frac{dM}{dH} \approx 13,3\varphi \quad (11.30)$$

où M est l'aimantation du ferrofluide dans le champ magnétique H .

Dans un ferrosmectique, la réponse du système est quelque peu différente. Il existe un couplage entre la réponse des particules et l'ordre smectique [150, 161]. Ainsi la

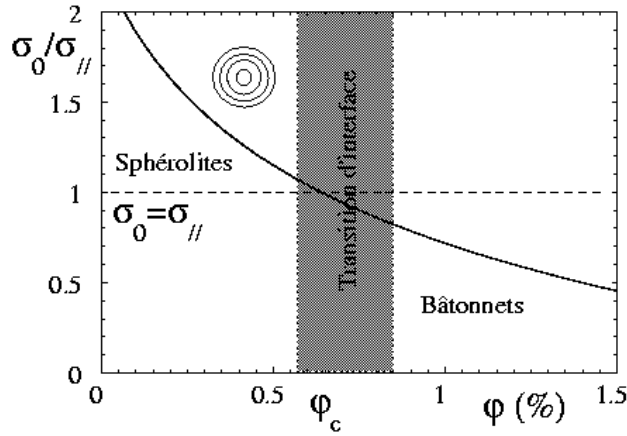


FIG. 11.19 – Allure de la variation de $\sigma_0/\sigma_{//} \approx \kappa\lambda/d_3^2 K$ avec φ , obtenue à partir des évolutions de κ (FIG. 11.16) et K/λ (FIG. 11.18). La diminution rapide de cette grandeur expliquerait la transition d'interface observée autour de φ_c .

susceptibilité n'est plus un scalaire mais un tenseur :

$$\tilde{\chi} = \begin{pmatrix} \chi_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \chi_{//} & 0 \\ 0 & 0 & \chi_{//} \end{pmatrix} \quad (11.31)$$

où $\chi_{//}$ est la valeur de la susceptibilité magnétique du ferrosmectique mesurée parallèlement aux lamelles et χ_{\perp} la valeur mesurée perpendiculairement aux couches. Les évolutions de χ_{\perp} et $\chi_{//}$ avec la fraction volumique globale φ_0 (et non φ) de particules dans un échantillon de ferrosmectique sont proches de celle du ferrofluide [150] :

$$\begin{aligned} \chi_{//} &\approx 11,8 \varphi_0 \\ \chi_{\perp} &\approx 10,3 \varphi_0 \end{aligned} \quad (11.32)$$

En raison de l'anisotropie de la susceptibilité, l'application d'un champ magnétique \vec{H} oriente les lamelles dans une direction parallèle à \vec{H} . Ce phénomène a ainsi été étudié dans des échantillons minces homéotropes de ferrosmectique [159] où le champ magnétique appliqué est perpendiculaire aux couches. L'augmentation du champ magnétique se traduit alors par une réorganisation des couches parallèlement au champ et la nucléation de défauts macroscopiques de type coniques focales.

Observations expérimentales aux faibles champs

L'orientation des couches ferrosmectiques des gouttes dans la phase éponge n'est pas imposée par les parois des capillaires, aussi l'orientation dans un champ magnétique

se fait-elle aisément et sans défauts, pour des valeurs du champ magnétique inférieures à 10^3A.m^{-1} . Un simple aimant permanent permet ainsi d'obtenir des gouttes de phase lamellaire orientées dans la phase éponge (voir l'exemple de la FIG. 11.20). L'étude de la forme de telles gouttes ne permet pas (en tous cas, par une construction de WULFF simple) d'obtenir l'anisotropie de tension interfaciale, car la forme est légèrement étirée dans la direction du champ (voir plus bas). Néanmoins, nous vérifions que les formes observées sont très proches de ce qui a été obtenu dans le système lyotrope CPCl. En particulier, la goutte de la photo 11.20 ressemble fortement aux gouttes lamellaires spontanément orientées dans le système CPCl (voir FIG. 5.2).

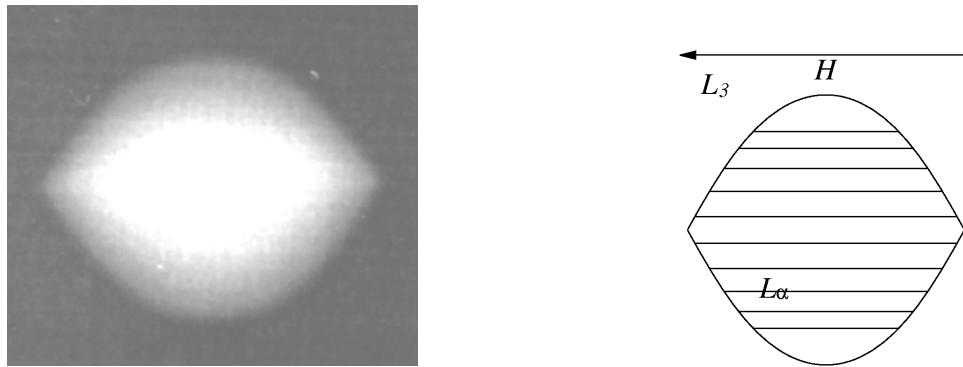


FIG. 11.20 – Sous faible champ magnétique ($H \approx 100 \sim 1000 \text{A.m}^{-1}$), les couches smectiques des gouttes de ferrosmectique de petites tailles (ici $\sim 15 \mu\text{m}$) sont orientées parallèlement au champ. La forme des gouttes est très proche de ce qui a été observé dans le système CPCl (voir photo 5.2); $G=6$, $\varphi \approx 1\%$.

Étirement des gouttes en champ fort

L'étirement des gouttes dans la direction du champ, inattendu, ne semble pas avoir pour origine l'anisotropie de susceptibilité magnétique, mais la différence de susceptibilité magnétique entre les deux phases L_α et L_3 . Ce phénomène est en effet plus marqué au gonflement $G = 7$ pour lequel les deux phases présente une plus grande différence de concentration en particules.

Dans la littérature, il apparaît qu'un tel effet est observé lorsque des gouttes formées par un liquide magnétique (\mathcal{L}_2) dans un autre liquide magnétique (\mathcal{L}_1) sont soumises à un champ magnétique[162]. La déformation des gouttes magnétiques est ellipsoïdale et résulte de la compétition entre l'énergie magnétique totale des deux liquides et l'énergie interfaciale. Si μ_1 est la perméabilité magnétique (relative) du liquide \mathcal{L}_1 et μ_2 la perméabilité magnétique du liquide \mathcal{L}_2 alors la déformation ξ de gouttes d'énergie

interfaciale isotrope σ_0 dans un champ magnétique H vérifie [163]:

$$\frac{\mu_0 H^2 R_0}{\sigma} = \frac{2(n + \alpha)^2 \epsilon^2 \xi^{-4/3} (1 + 2\xi^2 + (1 - 4\xi^2)\epsilon^{-1} \arcsin \epsilon)}{\mu_1 \left(-6 + \epsilon^{-1} (2 + \xi^2) \ln \left(\frac{1+\epsilon}{1-\epsilon} \right) \right)} \quad (11.33)$$

où la déformation ξ est définie par $\xi = b/a$ le rapport entre le petit axe et le grand axe de la goutte déformée, $\epsilon = \sqrt{1 - \xi^2}$ l'excentricité de l'ellipsoïde, $\alpha = \mu_1 / (\mu_2 - \mu_1)$, $n = \xi^2 \epsilon^{-3} (\operatorname{arctanh} \epsilon - \epsilon)$, R_0 le rayon initial de la goutte, σ la tension interfaciale de la goutte et μ_0 la perméabilité magnétique du vide. L'étude de la déformation de gouttes sous champ magnétique permet donc, en principe, d'avoir accès à la tension interfaciale.

Bien sûr, dans le ferrolyotrope étudié, la tension interfaciale n'est pas isotrope, les effets élastiques sont présents et la phase lamellaire n'est pas un liquide magnétique isotrope. Néanmoins, nous pouvons diminuer ces effets perturbateurs et mesurer l'ordre de grandeur de σ_0 en choisissant un domaine de coexistence tel que :

- l'anisotropie de tension interfaciale soit faible, *i.e.* la fraction volumique des particules soit proche de φ_c ;
- la différence de concentration des deux phases soit importante, *i.e.* le gonflement $G=7$.

De plus, le champ magnétique orientant les couches lamellaires, on peut penser que les effets élastiques sont peu importants, lors de la déformation.

Nous avons donc étudié plus précisément la déformation de gouttes quasi-sphériques dans le domaine de coexistence lamellaire-éponge d'un ferrolyotrope de gonflement $G = 7$ et de fraction volumique de particules dans le cyclohexane $\varphi = 1,2\%$. Les échantillons sont préparés dans le domaine de coexistence à température ambiante et la fraction de pentanol est ajustée de telle sorte que les échantillons contiennent autant de phase L_α que de phase L_3 . La concentration globale de particules dans l'échantillon, différente de φ , est alors de $\varphi_0 = 0,99 \approx 1\%$. La comparaison des teintes des deux phases avec des échantillons de concentration connue (voir ci-dessus) donne les concentrations en particules $\varphi_{0,3} = 0,8\%$ pour la phase éponge et $\varphi_{0,\alpha} = 1,2\%$ pour la phase lamellaire (à 0,05% près).

L'étude de la déformation des gouttes a été faite au laboratoire de chimie inorganique de Paris VI. Les gouttes sont observées sous microscope dans des capillaires rectangulaires scellés et une bobine assure un champ magnétique uniforme dans l'échantillon. Lorsque le champ augmente, les gouttes initialement sphériques sont étirées dans la direction du champ (voir FIG. 11.21). Pour chaque valeur appliquée du champ, le grand et le petit axe de la goutte sont mesurés après une attente de quelques minutes. Les données expérimentales sont ensuite ajustées à l'aide de l'eq. 11.33 (voir FIG. 11.21) ce

qui donne une estimation de σ . Pour accéder à cette dernière valeur, les perméabilités des deux phases sont nécessaires; nous avons utilisé les susceptibilités données par :

$$\mu_1 = 1 + \chi_{0,3} \approx 1 + 13,3\varphi_{0,3} \approx 1,107 \quad (11.34)$$

$$\mu_2 = 1 + \chi_{0,\alpha} \approx 1 + 13,3\varphi_{0,\alpha} \approx 1,16 \quad (11.35)$$

Remarquons que la formule utilisée est celle donnant la susceptibilité d'un fluide isotrope contenant la même fraction de particules que les deux phases. Néanmoins l'utilisation, sans doute plus exacte, de la formule $\chi = \chi_{//} = 11,8\varphi_0$ conduit aux mêmes ordres de grandeur de la tension interfaciale. Comme la dispersion des points expérimentaux est importante, ce qui est vraisemblablement dû aux effets perturbateurs négligés (voir ci-dessus) ou encore à des faibles variations de concentrations en particules d'une goutte à l'autre⁴, ce point n'a pas été investi plus en détail. Pour les échantillons utilisés, la tension interfaciale obtenue varie approximativement entre 10^{-6}N.m^{-1} et 3.10^{-6}N.m^{-1} . La distance lamellaire à ce gonflement étant voisine de 35nm, on vérifie de nouveau que cet ordre de grandeur est compatible avec $\sigma_0 \approx \kappa/d_3^2 \approx 3.10^{-6}\text{N.m}^{-1}$ où $\kappa \approx 2kT$ (FIG. 11.16) et $d_3 = 1,4d_\alpha$.

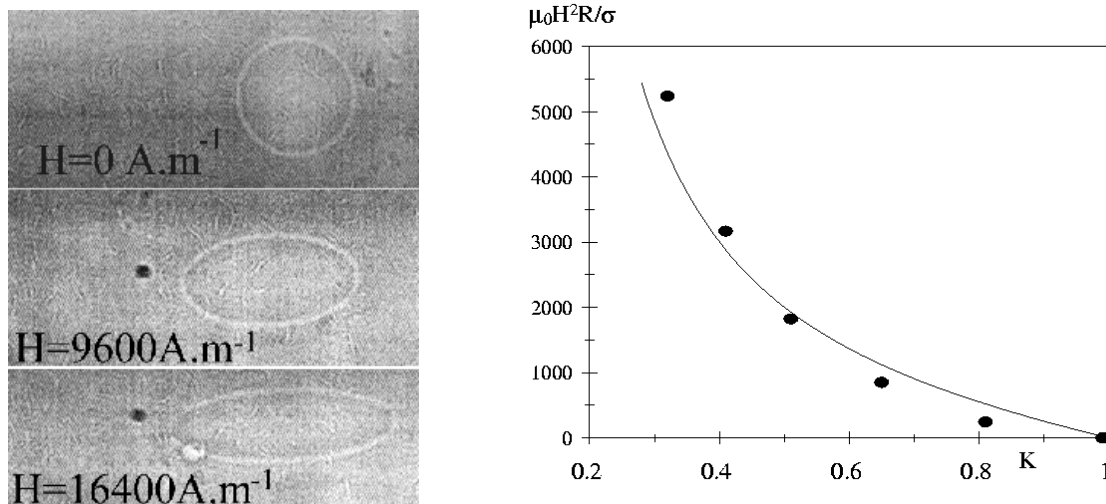


FIG. 11.21 – À partir de la déformation des gouttes dans un champ magnétique (à gauche, rayon initial $R_0 \approx 30\mu\text{m}$), l'ajustement des points expérimentaux par l'eq. 11.33 (à droite) donne une estimation de la tension interfaciale L_α - L_3 (pour cette goutte, on obtient $\sigma = 1,9.10^{-6}\text{N.m}^{-1}$).

4. On peut penser que l'effet «barrière» des membranes rend difficile la diffusion des particules dans la phase lamellaire.

11.5 Conclusion

À partir du modèle géométrique «rudimentaire» d'épithaxie des deux phases de membranes que sont les phases éponges et lamellaires, nous avons tout d'abord étudié différentes propriétés de l'interface.

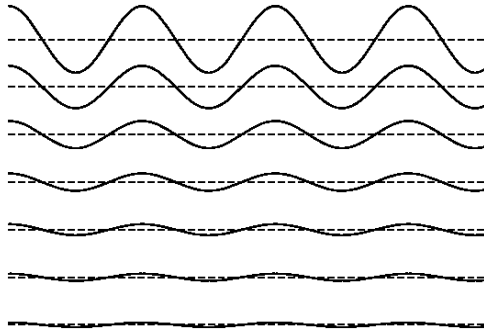
L'approche élastique développée dans la référence [95] a ainsi été reprise et certains points ont été améliorés. Cette approche conduit à une tension interfaciale due à la déformation élastique des membranes à l'interface. L'ordre de grandeur qui en est tiré, $\sigma_0 \approx \kappa/d_3^2$, est compatible avec les diverses estimations expérimentales de la tension interfaciale de la phase éponge. Nous avons montré, en utilisant des lois d'échelles, que la prise en compte des fluctuations thermiques ne modifiait pas la dépendance de σ_0 avec la fraction volumique de membrane : $\sigma_0 \propto \phi^2$.

Dans un deuxième temps, nous avons étudié l'anisotropie de la tension interfaciale au voisinage de l'angle de contact θ_0 . L'approche élastique conduit à l'adaptation des différentes distances à l'interface à l'aide de dislocations. Les différents modèles envisagés, dislocations coin ou de FRANKEL-KONTOROWA, conduisent à une énergie d'ancrage variant comme $W(\rho) \approx \sigma_0|\rho|$ où ρ est l'écart angulaire à l'angle de contact θ_0 . Cette expression rend compte, qualitativement, de la forme de la tension interfaciale $\sigma(\theta)$ obtenue à partir des formes d'équilibre. En particulier, la tension interfaciale présente un minimum, également point de rebroussement, à l'angle θ_0 . En revanche, les données expérimentales indiquent que $W(\rho)$ n'est pas symétrique autour de $\rho = 0$, ce que nous avons justifié plus qualitativement en montrant la possibilité de l'existence d'interfaces sans dislocations pour $\rho < 0$ ($\theta < \theta_0$). En particulier, l'orientation tangentielle ($\theta = 0$) des couches à l'interface est une alternative à l'épithaxie. L'estimation de son énergie interfaciale $\sigma_{//} \approx K/\lambda$ permet d'envisager des compétitions avec l'orientation à l'angle θ_0 .

Pour tester ces idées, nous avons observé l'interface éponge-lamellaire des systèmes lyotropes les plus courants. Seuls les deux types d'interface sont présents et ils conduisent à des formes de gouttes distinctes (bâtonnets ou sphérolites). Nous avons attribué ces comportements différents à une compétition entre les deux types d'interfaces, contrôlée par $\sigma_0/\sigma_{//} = c\kappa\lambda/d_3^2K$. Ce rapport peut être modifié dans les ferrolyotropes par ajout de nanoparticules solides. L'étude de l'interface dans un tel système a montré qu'une transition entre les deux interfaces était effectivement observée et que la transition était compatible avec l'évolution du rapport $\sigma_0/\sigma_{//}$. Enfin l'étude des effets des champs magnétiques sur les gouttes de ferrolyotrope ont fourni une nouvelle estimation expérimentale de la tension interfaciale σ_0 .

Annexe 11A : Estimation de la tension interfaciale

$\sigma_{//}$.



Nous calculons ici la valeur de l'énergie interfaciale $\sigma_{//}$ correspondant à l'ancrage tangentiel représenté FIG. 11.10. Dans une approche unidimensionnelle (voir ci contre), cela revient à estimer l'énergie de déformation élastique d'un smectique au contact d'une interface modulée.

Nous noterons z l'abscisse de l'axe perpendiculaire aux couches, x l'abscisse de l'axe parallèle aux couches et $u(x,z)$ le déplacement des couches. Nous prendrons pour déplacement de la première couche au contact de la phase éponge (en $z = 0$) :

$$u(x,0) = \frac{d_3}{2} \cos\left(\frac{\pi x}{d_3}\right) \quad (\text{A.1})$$

et rechercherons à minimiser l'énergie de déformation du smectique par unité de ligne :

$$E_d = \int_x \int_{z < 0} \frac{K}{2} \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}\right)^2 + \frac{\bar{B}}{2} \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Si l'on recherche le déplacement sous la forme :

$$u(x,0) = f(z) \cos\left(\frac{\pi x}{d_3}\right), \quad (\text{A.3})$$

la minimisation de l'énergie précédente conduit à :

$$f(z) \frac{\pi^4}{d_3^4} = \frac{f''(z)}{\lambda^2}. \quad (\text{A.4})$$

Le déplacement est donc donné par :

$$u(x,z) = \frac{d_3}{2} e^{\frac{\lambda \pi^2 z}{d_3^2}} \cos\left(\frac{\pi x}{d_3}\right) \quad (\text{A.5})$$

et l'énergie de déformation s'écrit :

$$E_d = \frac{K \pi^2}{8 \lambda} \int_x \cos^2\left(\frac{\pi x}{d_3}\right), \quad (\text{A.6})$$

ce qui donne une énergie interfaciale :

$$\sigma_{//} = \frac{K \pi^2}{16 \lambda}. \quad (\text{A.7})$$

Synthèse et Conclusion

L'OBJECTIF INITIAL DE CE TRAVAIL était d'expliquer les textures et instabilités originales du domaine de coexistence des phases lamellaire et éponge dans les systèmes lyotropes gonflés. Nous souhaitons également retirer de cette approche de nouvelles informations concernant la structure microscopique de la phase éponge afin de mieux la modéliser.

Au terme de cet ouvrage, nous pouvons donner une image cohérente des mécanismes *macroscopiques* responsables des textures et instabilités. Tout d'abord, la tension interfaciale entre les deux phases possède des caractéristiques originales pour un liquide constitué principalement de solvant ! Elle dépend en effet fortement de l'orientation relative de l'interface avec les couches lamellaires et elle est minimale pour un angle non trivial θ_0 dépendant de la dilution. D'autre part, la plage d'orientations ($\theta > \theta_0$) est interdite, ce qui favorise l'apparition de facettes à l'angle θ_0 dans les diverses formes de gouttes observées.

Ces propriétés seraient malgré tout banales s'il n'existait pas un couplage entre les effets de surface et les déformations volumiques de la phase lamellaire qui se traduit par la création de défauts macroscopiques. Ce phénomène, a été formellement rattaché au «facettage volumique» des smectiques thermotropes qui décrit l'apparition de domaines de coniques focales à l'interface SmA-isotrope des cristaux liquides thermotropes. Ce thème ancien -mais développé récemment par FOURNIER- n'expliquait pas l'ensemble des observations expérimentales. Aussi, ce modèle a-t-il été amélioré par l'introduction d'autres défauts macroscopiques généralisant la notion classique de paroi de courbure. L'intérêt principal de cette approche est de généraliser la description géométrique classique des smectiques (couches parallèles) en y incluant *géométriquement* la dilatation des textures lamellaires.

L'approche est simple mais très fructueuse puisqu'elle nous a permis d'explorer

plusieurs thèmes qui peuvent s'appliquer *a priori* à de nombreuses autres situations expérimentales :

- utilisation de parois représentées par des surfaces «courbes» pour décrire les textures observées dans les phases lamellaires;
- ébauche d'une élasticité confocale généralisée, lorsque les ancrages des couches sont orientationnels. L'élasticité confocale développée par FOURNIER ne peut convenir à toutes les situations expérimentales car elle exclut toute dilatation. Les parois de forme quelconque permettent d'inclure de la dilatation, tout en conservant par ailleurs une approche géométrique de couches parallèles. D'autre part, la forme des parois étant quelconque on peut utiliser *a priori* une approche variationnelle pour obtenir les textures de plus basse énergie. Un traitement théorique, plus rigoureux et général que celui qui a été ébauché, serait sans doute très intéressant;
- étude expérimentale et théorique des empilements de défauts toriques dans les couches minces lamellaires. L'étude des textures offre une richesse de comportements qui n'a pas été totalement décrite. Ce travail pourrait être complété par une étude de la désorganisation des réseaux aux grandes épaisseurs, l'étude des effets métastables ou encore de la réorganisation dynamique des défauts perturbés. Il serait également intéressant de comparer ces observations à la texture des réseaux de défauts dans le système Air/Sm-A/Isotrope aux grandes épaisseurs et préciser l'origine des comportements différents observés.

Le second couplage mis en évidence est celui des instabilités de croissance et du «facettage volumique». Dans le chapitre qui était consacré à ce sujet, nous n'avons élaboré que des descriptions très qualitatives des mécanismes à l'œuvre, le système se prêtant mal aux études expérimentales en croissance libre ou directionnelle.

D'un point de vue très général, on retrouve ici les ingrédients qui conduisent à des situations dynamiques qui se sont avérées être extrêmement riches, comme par exemple la rhéologie des phases lamellaires. En effet, dans ces deux cas, un phénomène dynamique (mécanismes de croissance/ cisaillement) conduit à des situations expérimentales dans lesquelles la texture est fortement perturbée. Contrairement aux solides ou aux liquides simples, la réponse de la phase lamellaire à cette perturbation est une modification importante de sa texture («facettage volumique»/apparitions de sphérolites ou défauts microscopiques) qui entraîne en retour une perturbation importante du phénomène

dynamique (croissance dendritique perturbée/ viscosité et écoulements fortement modifiés). Ces problèmes sont délicats et il n'est pas étonnant que d'un point de vue théorique la modélisation de la dynamique de croissance des smectiques 3D (formation des bâtonnets) soit un sujet encore aujourd'hui inexploré.

Dans ce même chapitre, nous avons montré que certaines déformations importantes de la phase lamellaire résultaient du déplacement de parois de courbures transitoires. Ces parois permettent une déformation continue de la phase lamellaire et évitent une dilatation importante. Une étude approfondie de ce phénomène pourrait peut-être fournir des renseignements sur les mécanismes à l'œuvre dans la plasticité des phases lamellaires. Dans les smectiques thermotropes, les mécanismes de déformations sont souvent imputés à des dislocations (coin ou vis), mais les parois pourraient également jouer un rôle semblable dans les lamellaires. En effet les membranes forment des couches mieux définies que dans un smectique thermotrope et les parois possèdent l'avantage de conserver leur continuité lors des déformations.

Concernant les renseignements microscopiques obtenus sur la phase éponge, notre étude n'a pas permis de mettre en évidence de nouvelles propriétés structurales. D'après les paragraphes précédents, il est en effet évident que les phénomènes macroscopiques observés peuvent se décrire avec des variables macroscopiques sans faire de référence explicite à la structure de la phase éponge (en-dehors du fait que c'est un fluide isotrope). De plus, les informations intéressantes recueillies -telles que la tension interfaciale $\sigma(\theta)$ - caractérisent l'interface et non la phase éponge en volume.

En revanche, nous avons proposé un modèle très simple d'épitaixie des deux phases, permettant d'expliquer les caractéristiques principales de l'interface (angle θ_0 , valeur et dépendance angulaire de $\sigma(\theta)$). Dans ce modèle, l'interface, brutale, se produit sur une distance comparable aux distances d_α et d_3 . La nature membranaire des phases impose l'ajustement des distances $d_\alpha/\sin\theta_0$ et d_3 à l'interface et fixe donc l'angle de contact θ_0 . Nous avons vérifié que ce modèle est compatible avec l'ensemble des données expérimentales dont nous disposons. Les points les plus convaincants prédits par ce modèle sont :

- l'évolution correcte de θ_0 avec la dilution;
- les valeurs estimées de $\sigma(\theta_0)$ et la dépendance angulaire de $\sigma(\theta)$ au voisinage de θ_0 ;
- l'existence de deux types d'interfaces privilégiées -orientation tangentielle des couches à l'interface et épitaixie- qui sont effectivement observées;

– l’existence d’une transition entre ces deux interfaces dans les ferrolyotropes.

Les modèles microscopiques pourraient être sans aucun doute améliorés en utilisant des méthodes plus réalistes pour décrire les phases de membranes. Néanmoins, nous pensons que le modèle élémentaire basé sur l’épitaxie des phases à l’interface rend compte des principales caractéristiques de l’interface des phases L_3 et L_α .

Références Bibliographiques

- [1] M. BUCHANAN, J. ARRAULT et M.E. CATES, *Langmuir*, **14**, 7371, (1998).
- [2] W. HELFRICH, *Z. Naturforsch. C*, **28**, 693–703, (1973).
- [3] W. HELFRICH, *Z. Naturforsch. A*, **33**, 305–315, (1978).
- [4] W. HELFRICH et R.-M. SERVUSS, *Nuovo Cimento D*, **2**, 137–151, (1984).
- [5] R. STREY, R. SCHOMÄCKER, D. ROUX, F. NALLET et U. OLSSON, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 2253–2261, (1990).
- [6] D. ROUX, F. NALLET, E. FREYSSINGEAS, G. PORTE, P. BASSEREAU, M. SKOURI et J. MARIGNAN, *Europhys. Lett.*, **17**, 575–581, (1992).
- [7] P. SNABRE et G. PORTE, *Europhys. Lett.*, **13**, 641–645, (1990).
- [8] D. GAZEAU, A.M. BELLOCQ, D. ROUX et T. ZEMB, *Europhys. Lett.*, **9**, 447, (1989).
- [9] G. PORTE, J. MARIGNAN, P. BASSEREAU et R. MAY, *J. Phys. France*, **49**, 511–519, (1988).
- [10] N. LEI, C.R. SAFINYA, D. ROUX et K.S. LIANG, *Phys. Rev. E*, **56**, 608, (1997).
- [11] G. PORTE, M. DELSANTI, I. BILLARD, M. SKOURI, J. APPELL, J. MARIGNAN et F. DEBEAUVAIS, *J. Phys. II France*, **1**, 1101–1120, (1991).
- [12] C. COULON, D. ROUX et A.-M. BELLOCQ, *Phys. Rev. Lett.*, **66**, 1709, (1991).
- [13] P.G. DE GENNES et J. PROST. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, (1993).
- [14] M. KLEMAN et O. PARODI, *J. Physique*, **36**, 671, (1975).
- [15] J.B. FOURNIER, *Eur. J. Phys.*, **15**, 319, (1994).
- [16] J.B. FOURNIER, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1445, (1993).
- [17] J.B. FOURNIER et E. VIRGA, *Proc. R. Soc. Lond. A*, **452**, 1251, (1996).
- [18] F. BROCHARD et P.G. DE GENNES, *Pramaña Suppl.*, **1**, 1, (1975).
- [19] W. HELFRICH, *J. Phys. France*, **46**, 1263–1268, (1985).
- [20] L. PELITI et S. LEIBLER, *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1690, (1985).

- [21] H. KLEINERT, *Phys. Lett.*, **114A**, 263, (1986).
- [22] F. DAVID. Geometry and Field theory of random surfaces and membranes. Dans *Statistical mechanics of membranes and surfaces*, pages 157–223. World Scientific Publishing, Jerusalem, (1989).
- [23] M.E. CATES, D. ROUX, D. ANDELMAN, S.T. MILNER et S.A. SAFRAN, *Europhys. Lett.*, **5**, 733–739, (1988).
- [24] G. FRIEDEL et F. GRANDJEAN, *Bull. Soc. Fr. Mineral.*, **33**, 409, (1910); G. FRIEDEL, *Ann. Phys. (Paris)*, **18**, 273–474, (1922).
- [25] M. KLEMAN, *Rep. Prog. Phys.*, **52**, 555–654, (1989).
- [26] Y. BOULIGAND, *J. Phys. France*, **33**, 525–547, (1972).
- [27] O.D. LAVRETOVICH, *Sov. Phys. JETP*, **64**, 984, (1986).
- [28] J.-B. FOURNIER et G. DURAND, *J. Phys. II*, **1**, 845, (1991).
- [29] J.P. SETHNA et M. KLEMAN, *Phys. Rev. A*, **26**, 3037, (1982).
- [30] R. BIDAUX, N. BOCCARA, G. SARMA, L. de SEZE, P.G. de GENNES et O. PARODI, *J. Physique*, **34**, 661, (1973).
- [31] M. KLEMAN et O.D.L. LAVRETOVICH, *soumis*, (1999).
- [32] J.-B. FOURNIER, I. DOZOV et G. DURAND, *Phys. Rev. A*, **41**, 2252–5, (1990).
- [33] H. NAITO et M. OKUDA, *Phys. Rev. E*, **52**, 2095, (1995).
- [34] M. KLEMAN et O.D.L. LAVRETOVICH, *soumis*, (1999).
- [35] J.B. FOURNIER, *Phys. Rev. E*, **50**, 2868, (1994).
- [36] J.-B. FOURNIER. « *Le facetage volumique des cristaux liquides smectiques.* ». Thèse de Doctorat, Université Paris XI (1991).
- [37] R. PRATIBHA et N.V. MADHUSUDANA, *J. Phys. France II*, **2**, 383–400, (1992).
- [38] J.B. FOURNIER, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 854, (1995).
- [39] J.B. FOURNIER et J.B. GALATOLA, *J. Phys. II France*, **5**, 1297, (1995).
- [40] G. WULFF, *Z. Kristallogr. Mineral.*, **34**, 449, (1901).
- [41] L. LANDAU et E. LIFSHITZ. *Statistical Physics*. MIR, Moscow, (1967).
- [42] P. NOZIÈRES. Shape and growth of crystals. Dans C. GODRÈCHE, éditeur, *Solids far from equilibrium*. Cambridge, University Press, Cambridge, (1989).
- [43] H. NAITO, M. OKUDA et O.Y. ZHONG-CAN, *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 2912, (1993).
- [44] H. NAITO, M. OKUDA et O.Y. ZHONG-CAN, *Phys. Rev. E*, **55**, 1655, (1997).
- [45] M. BERGER et B. GOSTIAUX. *Géométrie différentielle: variétés, surfaces, courbes*. PUF, Paris, (1987).

- [46] H. NAITO, M. TODOROKIHARA, Y. HIROSE et O.Y. ZHONG-CAN, *Journal of the Physical Society of Japan*, **67**, 713, (1998).
- [47] J.S. LANGER, *Reviews of Modern Physics*, **52(1)**, 1, (1980).
- [48] E. BEN-JACOB, *Contemporary Physics*, **34**, 247, (1993).
- [49] J. BECHHOEFER. Mesophase growth. Dans A. BUKA et L. KRAMER, éditeurs, *Pattern formation in liquid crystals*, page 258. Springer-Verlag, New-York, (1996).
- [50] F. MELO et P. OSWALD, *Ann. Chim. Fr*, **16**, 237–241, (1991).
- [51] P. BASSEREAU, J. MARIGNAN et G. PORTE, *J. Phys. France.*, **48**, 673, (1987).
- [52] G. PORTE, J. APPELL, P. BASSEREAU et J. MARIGNAN, *J. Phys. France*, **50**, 1335–47, (1989).
- [53] L. GOLUBOVIC, *Phys. Rev. E*, **50**, R2419, (1994).
- [54] D.C. MORSE, *Phys. Rev. E*, **50**, R2423, (1994).
- [55] G. GOMPPER et D.M. KROLL, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2284, (1998).
- [56] Y. NASTISHIN, *Langmuir*, **12**, 5011–5015, (1996).
- [57] Y. NASTISHIN, E. LAMBERT et P. BOLTENHAGEN, *C. R. Acad. Sci., Paris*, **321**, 205, (1995).
- [58] L. SALLEN. « *Elasticité et croissance d'une phase hexagonale lyotrope.* ». Thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Lyon, (1996).
- [59] G. BOUGLET. « *Confinement d'un polymère dans une phase lamellaire lyotrope : comportements de phase et constantes élastiques* ». Thèse de Doctorat, Université de Montpellier II, (1997).
- [60] K.M. MCGRATH, *Langmuir*, **13**, 1987–1995, (1997).
- [61] R. GOMATI, M. DAOUD et A. GHARBI, *Physica B*, **239**, 405, (1997).
- [62] P. BOLTENHAGEN, O. LAVRETOVICH et M. KLEMAN, *Phys. Rev. A*, **46**, R1743, (1992).
- [63] J. YAMAMOTO et H. TANAKA, *Phys. Rev. Lett.*, **77,21**, 4390, (1996).
- [64] H.F. MAHJOUB. « *Propriétés rhéophysiques des phases éponge et lamellaire d'un système de tensioactifs dilués* ». Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1998).
- [65] H.F. MAHJOUB, K.M. MCGRATH et M. KLEMAN, *Langmuir*, **12**, 3131–3138, (1996).
- [66] H.F. MAHJOUB, C. BOURGAUX, K.M. MC GRATH, J.F. TASSIN et M. KLEMAN, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **464**, 145, (1997).

- [67] H.F. MAHJOUB, C. BOURGAUX, P. SERGOT et M. KLEMAN, *Phys.Rev.Lett.*, **81**, 2076, (1998).
- [68] C. BOURGAUX, *communication privée*, (1999).
- [69] M. FILALI, G. PORTE, J. APPELL et P. PFEUTY, *J. Phys. II France*, **4**, 349, (1994).
- [70] D. ROUX, F. NALLET et O. DIAT, *Europhys. Lett.*, **24**, 53–58, (1993).
- [71] O. DIAT, D. ROUX et F. NALLET, *J. Phys. II France*, **3**, 1427–1452, (1993).
- [72] P. BOLTENHAGEN, M. KLEMAN et O. LAVRENTOVICH, *C. R. Acad. Sci. II*, **315**, 931, (1992).
- [73] O. DIAT, D. ROUX et F. NALLET, *J. Phys. II France*, **3**, 9, (1993).
- [74] P. BOLTENHAGEN. « *Quelques aspects des défauts dans les phases lamellaires gonflées.* ». Thèse de Doctorat, Université de Paris-Sud, (1993).
- [75] P. BOLTENHAGEN, O. LAVRENTOVICH et M. KLEMAN, *J. Phys. II France*, **1**, 1233 – 1252, (1991).
- [76] C. MEYER, S. ASNACIOS, C. BOURGAUX et M. KLEMAN, *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, **332**, 3041, (1999).
- [77] C. QUILLIET, M. KLEMAN, M. BENILLOUCHE et F. KALB, *C.R. Acad. Sci. Paris, t. 319, Série II*, 1469–1474, (1994).
- [78] C. QUILLIET, C. BLANC et M. KLEMAN, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 522–525, (1996).
- [79] P. OSWALD, F. MELO et C. GERMAIN, *J.Phys. France*, **50**, 3527, (1989).
- [80] A. BUKA et T.T. KATONA, *Phys. Rev. E*, **49**, 5271, (1994).
- [81] C. ROTTMAN et M. WORTIS, *Physics Reports*, **103**, 59–79, (1984).
- [82] C. HERRING, *Phys. Rev.*, **82**, 87, (1951).
- [83] P. BOLTENHAGEN, M. KLEMAN et O.D. LAVRENTOVICH. Focal conics domains in smectics. Dans Y. RABIN et R. BRUINSMA, éditeurs, *Soft Order in Physical Systems*, pages 5–32. Plenum Press, New York, (1994).
- [84] N. VAUPOTIC, M. COPIC et T.J. SLUCKIN, *Phys. Rev. E*, **57**, 5651, (1998).
- [85] Y. TAKANISHI, Y. OUCHI, H. TAKEZOE et A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. phys.*, **28**, L487, (1989).
- [86] Y. OUCHI, Y. TAKANISHI, H. TAKEZOE et A. FUKUDA, *Jpn. J. Appl. phys.*, **28**, 2547, (1989).
- [87] R.R. NETZ, D. ANDELMAN et M. SCHICK, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1058, (1997).
- [88] N. VAUPOTIC, S. KRALJ, M. COPIC et T.J. SLUCKIN, *Phys. Rev. E*, **54**, 3783, (1996).

- [89] L. LIMAT, *Europhys. Lett.*, **44**, 205, (1998).
- [90] L. LIMAT et J. PROST, *Liq. Crystals*, **13**, 101, (1993).
- [91] KLEMAN. *Points, lignes, parois*. Orsay, (1977).
- [92] Y. BOULIGAND, *J. Phys. France*, **41**, 1297, (1980).
- [93] OSWALD. Thèse de 3^e Cycle, Université Paris Sud, (1981).
- [94] M. STEERS, M. KLEMAN et C. WILLIAMS, *J. Phys. Lett.*, **35**, L-21, (1974).
- [95] O.D. LAVRETOVITCH, C. QUILLIET et M. KLEMAN, *Phys. chem. B*, **101**, 420–428, (1997).
- [96] S.P. GIDO et E.L. THOMAS, *Macromolecules*, **27**, 6137, (1994).
- [97] P. POULIN, H. STARK, T.C. LUBENSKY et D.A. WEITZ, *Science*, **275**, 1770, (1997); P. POULIN et D.A. WEITZ, *Phys. Rev. E*, **57**, 626, (1998).
- [98] P.G. DE GENNES, *C. R. Acad. Sc. Paris, Série B*, **275**, 549–550, (1972).
- [99] J.-B. FOURNIER, M. WARENGHEM et G. DURAND, *Phys. Rev. E*, **47**, 1144–50, (1993).
- [100] N.J.A. SLOANE, *Nature*, **395**, 435, (1998).
- [101] G. FEJES TÓTH et W. KUPERBERG. A survey of recent results in the theory of packing and covering. Dans J. PACH, éditeur, *New trends in discrete and computational geometry*, page 251. Springer, Berlin, (1993).
- [102] G. FEJES TÓTH et W. KUPERBERG. Packing and covering with convex sets. Dans P.M. GRUBER et J.M. WILLS, éditeurs, *Handbook of convex geometry*, page 799. Elsevier Science, Berlin, (1993).
- [103] L. FEJES TÓTH. *Regular figures*. Pergamon press, Oxford, (1964).
- [104] G. BLIND, *Arch. Math.*, **26**, 441–448, (1969).
- [105] A. MALDONADO, W. URBACH et D. LANGEVIN, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 8069, (1997).
- [106] C. GODRÈCHE, éditeur. *Solids far from equilibrium*. Cambridge, University Press, Cambridge, (1989).
- [107] P. PELCÉ. *Dynamics of curved fronts*. Academic Press, Boston, (1988).
- [108] E. BEN-JACOB, *Contemporary Physics*, **38**, 205, (1997).
- [109] B. CAROLI, C. CAROLI et B. ROULET. Instabilities of planar solidification fronts. Dans C. GODRÈCHE, éditeur, *Solids far from equilibrium*. Cambridge, University Press, Cambridge, (1989).
- [110] L. SALLEN, P. OSWALD et P. SOTTA, *J. Phys. II France*, **7**, 107–138, (1997).

- [111] P. OSWALD, *J. Phys. France*, **49**, 1083, (1988).
- [112] P. OSWALD, J. MALTHÊTE et P. PELCÉ, *J. Phys. France*, **50**, 2121, (1989).
- [113] J.C. GÉMINARD et P. OSWALD, *J. Phys. II France*, **4**, 959, (1994).
- [114] F. MELO et P. OSWALD, *Phys. Rev. E*, **47**, 2654, (1993).
- [115] A. BUKA, T.T. KATOUBA et L. KRAMER, *Phys. Rev. E*, **51**, 571, (1995).
- [116] A. BUKA et N. EBER, *Europhys. Lett.*, **21**, 477–482, (1993).
- [117] A. ARORA, A. BUKA, P. PALFFY-MUHORAY, Z. RACZ et R. VORA, *Europhys. Lett.*, **7**, 43–47, (1988).
- [118] M. BEN AMAR, *communication privée*, (1999).
- [119] M. ADDA BEDIA et M. BEN AMAR, *Phys. Rev. Lett.*, **51**, 1268, (1995).
- [120] J. MAURER, P. BOUISSOU, B. PERRIN et P. TABELING, *Europhys. Lett.*, **8**, 67, (1989).
- [121] W.W. MULLINS et R.F. SEKERKA, *J. Appl. Phys.*, **35**, 444, (1964).
- [122] LANGER. Lectures in the theory of pattern formation. Dans J. SOULETIE, J. VANNIMENUS et R. STORA, éditeurs, *Chance and matter*, page 629. Elsevier Science Publishers, Les Houches, (1987).
- [123] R. GONZALEZ-CINCA, L. RAMIREZ-PISCINA, J. CASADEMUNT, A. HERNANDEZ-MACHADO, L. KRAMER, T. TOTTH KATONA, T. BÖRZSÖNYI et A. BUKA, *Physica D*, **99**, 359, (1996).
- [124] J.S. LANGER et C. HONG, *Phys. Rev. A*, **34**, 2, 1462, (1986).
- [125] G. WATON et G. PORTE, *J. Phys. II France*, **3**, 515–530, (1993).
- [126] D.A. ANTELM, P. KÉKICHEFF et P. RICETTI, *J. Phys. II France*, **5**, 103–112, (1995).
- [127] D.A. ANTELM, P. KÉKICHEFF et P. RICETTI, *Langmuir*, **15**, 7774, (1999).
- [128] P. KÉKICHEFF, *communication privée*, (1999).
- [129] A.W. ADAMSON et A.P. GAST. *Physical Chemistry of Surfaces*. J. Wiley & Sons, New-York, (1997).
- [130] D. LANGEVIN et M.A. BOUCHIAT, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22**, 317, (1973).
- [131] M. TJAHJADI, J.M. OTTINO et H.A. STONE, *AIChE Journal*, **40**, 385, (1994).
- [132] M. KAHLWEIT et W. OSTNER, *Chemical Physics Letters*, **18**, 589, (1973).
- [133] E.K. MANN, S. HENON, D. LANGEVIN et J. MEUNIER, *J. Phys. II France*, **2**, 1683–1704, (1992).
- [134] E.K. MANN, S. HÉNON, D. LANGEVIN et J. MEUNIER, *Physical review E*, **51**, 5708, (1995).

- [135] D.J. BENVENUE et H.M. MCCONNELL, *J. Phys. Chem.*, **96**, 6820–6824, (1992).
- [136] G.I. TAYLOR, *Proc. Roy. Soc.*, **146**, 501–523, (1934).
- [137] J.M. RALLISON, *ANN. Rev. Fluid Mech.*, **16**, 45–66, (1984).
- [138] E. van der LINDEN et J.H.M. DRÖGE, *Physica A*, **193**, 439, (1993).
- [139] H. HOFFMANN, C. THUNIG, U. MUNKERT, H.W. MEYER et W. RICHTER, *Langmuir*, **8**, 2629–38, (1992).
- [140] Y. RANÇON et J. CHARVOLIN, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2646, (1988).
- [141] M. SKOURI, J. MARIGNAN et R. MAY, *Coll. Polym. Sci.*, **269**, 929–37, (1991).
- [142] J. ENGBLOM et S.T. HYDE, *J. Phys. II France*, **5**, 171–190, (1995).
- [143] A. MALDONADO, U. W., O. R. et L. D., *Phys. Rev. E*, **54**, **2**, 1774–1778, (1996).
- [144] A. MALDONADO. « *Structure et topologie de phases fluides de bicouches. Mesures d'autodiffusion de marqueurs et de diffraction de rayons X.* ». Thèse de Doctorat, Paris VI, (1997).
- [145] D.M. ANDERSON et H. WENNERSTRÖM, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8683–94, (1990).
- [146] W. GOZDZ. « *Statistical theory of mixtures with surfactants* ». PhD Thesis, Institute of Physical Chemistry Polish Academy of Sciences, (1996).
- [147] P.M. CHAIKIN et T.C. LUBENSKY. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, (1995).
- [148] C. VINCHES, C. COULON et D. ROUX, *J. Phys. II France*, **4**, 1165–93, (1994).
- [149] C. QUILLIET. « *Quelques propriétés statiques et dynamiques des amphicolloïdes* ». Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1993).
- [150] V. PONSINET. « *Etude structurale et magnétiques des ferrosmectiques* ». Thèse de Doctorat, Université Paris VI, (1994).
- [151] C. QUILLIET, P. FABRE et V. CABUIL, *J. Phys. Chem.*, **97**, 287–289, (1993).
- [152] P. FABRE, C. CASAGRANDE, M. VEYSSIÉ, V. CABUIL et R. MASSART, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 539–42, (1990).
- [153] C. QUILLIET, V. PONSINET et V. CABUIL, *J. Phys. Chem.*, **98**, 3566–3569, (1994).
- [154] R. PRATHIBA et M. N.V.. Pattern Formation in the growth of Smectic A liquid Crystals in some Binary Mixtures. Dans P.E. CLADIS et PALFFY-MUHORAY, éditeurs, *Spatio-temporal Patterns*, SFI Studies in the Sciences of complexity. Addison-wesley, (1995).
- [155] D. SPOLIANSKY. « *Propriétés optiques et magnétiques des ferrolyotropes* ». Thèse de Doctorat, Paris VI, (1999).

- [156] V. PONSINET et P. FABRE, *J. Phys. Chem.*, **100**, 5035–8, (1996).
- [157] C. QUILLIET, P. FABRE et M. VEYSSIÉ, *J. Phys. II France*, **3**, 1371–1386, (1993).
- [158] F. NALLET et J. PROST, *Europhys. Lett.*, **4**, 307, (1987).
- [159] V. PONSINET, P. FABRE et M. VEYSSIÉ, *Europhys. Lett.*, **30**, 277–282, (1995).
- [160] V. PONSINET et P. FABRE, *J. Phys. II France*, **6**, 955, (1996).
- [161] V. PONSINET, P. FABRE, M. VEYSSIÉ et R. CABANEL, *J. Phys. II France*, **4**, 1785–97, (1994).
- [162] J.C. BACRI, D. SALIN et R. MASSART, *J. Phys. Lett.*, **43**, L-179, (1982).
- [163] J.C. BACRI et D. SALIN, *J. Phys. (Paris)*, **43**, L-649, (1982).