



**HAL**  
open science

## Structure d'interface de fluides complexes

Serge Mora

► **To cite this version:**

Serge Mora. Structure d'interface de fluides complexes. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn].  
Université Paris Sud - Paris XI, 2003. Français. NNT : . tel-00003830

**HAL Id: tel-00003830**

**<https://theses.hal.science/tel-00003830>**

Submitted on 24 Nov 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.

**THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 11**

**Spécialité :**

**Physique des liquides**

**Sujet de la thèse :**

**Structure d'interfaces de fluides  
complexes**

**Présentée par Serge Mora**

**pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 11**

**Soutenue le 26 septembre 2003 devant un jury composé de :**

**M. Jean Daillant**

**M. Alain Gibaud**      rapporteur

**M. Christian Ligoure**   rapporteur

**M. Klaus Mecke**

**M. Jacques Meunier**

**Mme Brigitte Pansu**    Présidente du jury



# Remerciements

J'exprime ma profonde gratitude à Jean Daillant qui a dirigé mes recherches : pour sa disponibilité, pour ses remarques et conseils toujours clairvoyants, pour ses critiques et encouragements. En un mot, pour son encadrement remarquable. J'ai eu énormément de plaisir à travailler avec lui ; son honnêteté, sa rigueur et son optimisme me serviront d'exemple.

Brigitte Pansu, Alain Gibaud, Christian Ligoure, Klaus Mecke et Jacques Meunier m'ont fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury, et je les remercie pour l'intérêt porté à ma thèse. Alain Gibaud et Christian Ligoure m'ont fait la gentillesse d'accepter être les rapporteurs. Leurs remarques et questions m'ont été très utiles.

Ce travail a été réalisé simultanément dans deux laboratoires, le Service de Physique de l'état Condensée (SPEC) et le Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE). J'y ai trouvé des contacts particulièrement stimulants, dans une ambiance sympathique. J'en remercie les directeurs, messieurs Jacques Hamman et Abderrahmane Tadjeddine pour leur accueil.

Les travaux effectués par Christine Gourier et Cécile Fradin pendant leur thèse au SPEC m'ont été extrêmement utiles.

J'ai profité de nombreuses discussions et échanges avec les membres de l'équipe Interfaces du SPEC : Patrick Guenoun, Michel Alba, Joydeep Basu, Christian Blot, Alan Braslau, Antonio Checco, Corinne Chevillard, Frédéric Dubreuil, Jacques Jestin, Daniel Luzet, François Muller, Guillaume Romet-Lemonne et Gilbert Zalczer. Qu'ils en soient remerciés. La contribution de Gilbert a été déterminante pour la mise en œuvre et l'analyse des expériences d'ellipsométrie. Daniel m'a apporté une aide importante pour la réalisation et l'exploitation des montages expérimentaux.

La gentillesse, la bonne humeur, le savoir-faire de Sophie Cantin et de Françoise Perrot ont rendu notre collaboration très agréable et stimulante. Je les en remercie chaleureusement.

Je suis très reconnaissant à Philippe Fontaine et à Michel Goldman pour leur patience et leur disponibilité lors de la mise au point des expériences de fluorescence. Ils ont toujours réussi à créer une ambiance très sympathique. Leur aide m'a été des plus précieuses.

Bernd Struth, Oleg Konovalov et François Rieutord nous ont permis de réaliser les expériences à l'ESRF dans d'excellentes conditions.

En m'expliquant leurs développements théoriques ou en se penchant sur nos résultats, Klaus Mecke et François David m'ont aidé de façon décisive à interpréter plusieurs expériences. Je les remercie pour toutes les interactions productives et intéressantes que nous avons eues.

Enfin, merci à tous ceux qui m'ont aidé et soutenu au cours de ces trois années, et à tous ceux qui m'ont fait aimer la physique.

Merci à mes parents.

Merci à Valérie.

# Table des matières

<b>Avant propos</b>	<b>1</b>
<b>1 Modélisation de la surface d'un liquide</b>	<b>3</b>
1.1 Tension de surface . . . . .	3
1.1.1 Définition mécanique . . . . .	3
1.1.2 Définition thermodynamique . . . . .	4
1.2 Approche de van der Waals . . . . .	5
1.3 Modèle des ondes capillaires . . . . .	6
1.3.1 Introduction . . . . .	6
1.3.2 Linéarisation du hamiltonien : conséquences et discussion . . . . .	7
1.4 Rigidité de courbure et énergie de surface effective . . . . .	11
1.4.1 Introduction . . . . .	11
1.4.2 Énergie de courbure . . . . .	11
1.4.3 Effet de la rigidité sur les fluctuations de hauteur . . . . .	12
1.4.4 Énergie de surface effective . . . . .	13
1.5 Renormalisation . . . . .	14
1.5.1 Renormalisation de la tension de surface et de la rigidité . . . . .	14
1.5.2 Surfaces élastiques . . . . .	15
1.6 Hamiltonien non-local . . . . .	18
1.A Annexe : approche de van der Waals - présentation plus détaillée . . . . .	23
1.B Annexe : hamiltonien non local : présentation plus détaillée . . . . .	26
<b>2 Mesure des fluctuations d'une interface par diffusion de rayons x : description générale</b>	<b>39</b>
2.1 Présentation de la diffusion diffuse . . . . .	39
2.2 Interaction rayons x - matière . . . . .	41
2.3 Calcul du champ diffusé . . . . .	43
2.3.1 Approximation de Born de l'onde distordue . . . . .	44
2.3.2 Champ de référence . . . . .	44
2.3.3 Champ diffusé diffus . . . . .	47
2.4 Section efficace de diffusion . . . . .	49
2.4.1 Expression générale . . . . .	49
2.4.2 Contributions surfaciques : expression générale . . . . .	50

2.4.3	Contributions volumiques . . . . .	53
2.4.4	Diffraction sous incidence rasante . . . . .	54
2.5	Intensité diffusée . . . . .	57
2.5.1	Expression approchée . . . . .	58
2.5.2	Prise en compte de l'extension finie de la surface . . . . .	61
2.5.3	Prise en compte de l'extension du détecteur . . . . .	62
2.A	Annexe : calcul de l'intégrale intervenant dans l'expression de la section efficace . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Mesure des fluctuations d'une surface par diffusion de rayons x : protocole expérimental</b>	<b>75</b>
3.1	Expériences sur synchrotron . . . . .	75
3.1.1	Nécessité du rayonnement synchrotron . . . . .	75
3.1.2	Le rayonnement synchrotron . . . . .	76
3.1.3	Description sommaire . . . . .	77
3.1.4	Divergence du faisceau . . . . .	78
3.2	Montage expérimental . . . . .	79
3.2.1	La ligne de lumière . . . . .	80
3.2.2	Les détecteurs . . . . .	82
3.2.3	Les cuves . . . . .	83
3.3	Réglages et mesures . . . . .	85
3.3.1	Choix des fentes . . . . .	85
3.3.2	Etalonnage des fentes . . . . .	85
3.3.3	Verticalité des fentes . . . . .	86
3.3.4	Etalonnage du détecteur . . . . .	87
3.3.5	Etalonnage des atténuateurs . . . . .	89
3.3.6	Réglage de l'angle d'incidence . . . . .	90
3.3.7	Normalisation . . . . .	90
3.3.8	Mesure du bruit de fond . . . . .	91
<b>4</b>	<b>Etude de l'interface liquide-vapeur simple par diffusion de rayons x</b>	<b>93</b>
4.1	Contexte . . . . .	93
4.2	Section efficace de diffusion . . . . .	93
4.2.1	Contribution des fluctuations de hauteur de la surface . . . . .	94
4.2.2	Contribution des fluctuations de densité . . . . .	95
4.2.3	Diffusion couplée entre fluctuations de hauteur et fluctuations de densité . . . . .	98
4.3	Liquides étudiés . . . . .	99
4.4	Mesures effectuées . . . . .	101
4.4.1	Taille des fentes . . . . .	101
4.4.2	Intensité diffusée . . . . .	101
4.5	Analyse . . . . .	102
4.5.1	Soustraction du bruit de fond . . . . .	102

4.5.2	Analyse par ajustement des rodscans . . . . .	105
4.5.3	Obtention de $\gamma(q_{\parallel})$ par division . . . . .	108
4.6	Confrontation à la théorie . . . . .	113
4.6.1	Ajustements . . . . .	113
4.6.2	Discussion . . . . .	115
4.7	Comparaison avec des mesures d'ellipsométrie . . . . .	119
4.A	Annexe : ellipsométrie, description de l'expérience . . . . .	123
<b>5</b>	<b>Etude de films moléculaires déposés sur une surface liquide</b>	<b>127</b>
5.1	Présentation des films de Langmuir . . . . .	127
5.1.1	Introduction . . . . .	127
5.1.2	Pression de surface . . . . .	128
5.1.3	Isothermes et transitions de phase . . . . .	130
5.1.4	Diagrammes de phases . . . . .	131
5.1.5	Homogénéité des films . . . . .	132
5.2	Films d'acide gras en présence de cations métalliques . . . . .	133
5.3	Section efficace de diffusion en présence d'un film . . . . .	134
5.3.1	Cas d'un film homogène . . . . .	134
5.3.2	Effet des fluctuations de hauteur . . . . .	136
5.4	Expériences de diffusion dans le plan d'incidence . . . . .	137
5.5	Isothermes sous rayons x à angle de diffusion fixé . . . . .	138
5.5.1	Problématique . . . . .	138
5.5.2	Isothermes obtenues par rayons x . . . . .	140
5.6	Expérience de diffusion hors du plan d'incidence . . . . .	142
5.6.1	Présentation de l'expérience . . . . .	142
5.6.2	Détermination de rigidités de courbure . . . . .	144
5.6.3	Conclusions . . . . .	148
5.7	Rigidité d'un film polymérisé . . . . .	149
5.7.1	Structure des films . . . . .	149
5.7.2	Fluctuations de hauteur des films . . . . .	151
5.7.3	Diffraction . . . . .	154
5.A	Annexe : section efficace d'une surface non-homogène . . . . .	157
5.B	Annexe : inhomogénéités de films d'acide gras . . . . .	163
<b>6</b>	<b>Surfaces de solutions ioniques</b>	<b>167</b>
6.1	Effets spécifiques des ions en solution . . . . .	167
6.1.1	La série de Hofmeister . . . . .	167
6.1.2	Calculs de la tension de surface . . . . .	168
6.2	Contexte et enjeux des expériences . . . . .	172
6.3	Etude de surfaces de solutions ioniques par fluorescence de rayons x sous incidence rasante . . . . .	173
6.3.1	Principe de l'expérience . . . . .	173
6.3.2	Montage expérimental . . . . .	176



6.3.3	Analyse des données . . . . .	180
6.4	Etude par ellipsométrie . . . . .	186
6.4.1	Mesure de l'ellipticité . . . . .	186
6.4.2	Discussion . . . . .	188
6.5	Diffusion diffuse de rayons x . . . . .	190
6.5.1	Présentation . . . . .	190
6.5.2	Evaluation des contributions volumiques . . . . .	190
6.5.3	Analyse . . . . .	192
6.6	Conclusions . . . . .	193
6.A	Annexe : profondeur de pénétration sous une surface rugueuse . . . . .	194
	<b>Conclusion</b>	<b>199</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>201</b>

# Avant propos

La structure des surfaces liquides est le sujet de nombreux débats depuis l'époque de van der Waals, et reste mal comprise à l'échelle moléculaire. L'objet de cette thèse est l'étude expérimentale de surfaces liquides dans la perspective d'apporter des éléments nouveaux à ces problèmes passionnants. Déterminer les relations qui existent entre l'énergie de déformation d'une surface et ses propriétés microscopiques représente ainsi un enjeu essentiel. Nous avons été conduits à étudier différents types de surfaces, impliquant des interactions différentes : les surfaces liquide-vapeur nues, des surfaces décorées par un film de molécules amphiphiles, et des surfaces de solutions ioniques. Bien que très liés, ces systèmes nous ont amenés à nous pencher sur une grande variété de théories de physique statistique.

Les expériences de diffusion diffuse de rayons x, utilisant le rayonnement synchrotron, occupent une place importante dans cette thèse. Le dispositif expérimental avait été mis au point au cours de deux thèses précédentes, et des premiers résultats importants avaient alors été obtenus [1]. Nous avons continué à développer et à exploiter l'expérience, en attachant une attention particulière à la modélisation et à l'analyse des mesures. Nous avons parallèlement monté et mis au point une nouvelle expérience de fluorescence de rayons x sous incidence rasante. Nous avons aussi adapté un montage d'ellipsométrie pour de nouvelles mesures.

Le mémoire est divisé en cinq chapitres :

Le premier chapitre présente les surfaces liquides et des théories permettant de les décrire.

Les deuxième et troisième chapitres sont consacrés à la diffusion diffuse de rayons x : la modélisation et les méthodes expérimentales sont détaillées.

Les troisième et quatrième chapitres présentent les mesures des spectres de fluctuations de hauteur obtenus grâce à la diffusion diffuse dans le cas de surfaces nues et de surfaces décorées par un film, respectivement. Interprétées en terme d'interactions moléculaires à courte et à longue portée, ces expériences permettent de franchir un pas décisif dans la compréhension de la physique à petite échelle des surfaces.

Enfin, le cinquième chapitre traite les surfaces de solutions ioniques. Ces systèmes suscitent un vif intérêt dans la mesure où ils constituent une réalisation simple où apparaît la série de Hofmeister, aux nombreuses implications en biologie et en physique.

Les **annexes** en fin de chapitre complètent ou développent certains aspects parfois techniques qui, bien qu'importants, ne sont pas indispensables à la cohérence du mémoire.



# Chapitre 1

## Modélisation de la surface d'un liquide

Placée dans le champ de pesanteur, la surface de séparation entre un liquide et sa vapeur forme, à l'échelle macroscopique, un plan. Nous allons présenter des approches théoriques décrivant cette surface à plus petite échelle. Nous montrerons que l'épaisseur de la surface est non nulle, et que cette dernière est loin d'être lisse.

- La première partie définit la tension de surface.
- La deuxième partie reprend la démarche de van der Waals [2, 3], basée sur des arguments de thermodynamique, qui permet de calculer l'épaisseur intrinsèque de la surface ainsi que la tension de surface.
- La troisième partie présente le modèle des ondes capillaires [4] qui permet de déterminer la statistique des fluctuations (thermiques) de hauteur de la surface.
- La quatrième partie introduit les notions de rigidité de courbure et d'énergie de surface effective.
- La cinquième partie porte sur la renormalisation de la tension de surface et de la rigidité de courbure.
- La dernière partie reprend le cas particulier des interfaces liquide-vapeur nues. Une théorie avec fonctionnelle de densité est exposée. Prendre simultanément en compte les ingrédients physiques de l'approche de van der Waals et du modèle des ondes capillaires permet de mettre en évidence l'existence de propriétés inattendues des surfaces à petite échelle. L'énergie de surface effective et la rigidité, introduites dans la quatrième partie, apparaissent alors naturellement en termes d'interactions moléculaires.

### 1.1 Tension de surface

#### 1.1.1 Définition mécanique

Considérons un système inhomogène composé de deux phases séparées par une surface plane. A l'échelle microscopique, la surface est en fait une zone interfaciale qui possède

une certaine largeur. Au niveau macroscopique, elle est mécaniquement équivalente à une surface soumise à une tension. La tension de surface est la force par unité de longueur qui serait nécessaire pour maintenir la surface en équilibre si on la coupait selon une ligne.

### 1.1.2 Définition thermodynamique

Le travail de la tension de surface lorsque l'on accroît l'aire de la surface de  $d\mathcal{A}$  lors d'un processus réversible est :

$$\delta W = \gamma_0 d\mathcal{A}, \quad (1.1)$$

d'où :

$$dU = TdS - pdV + \gamma_0 d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.2)$$

$$dF = -SdT - pdV + \gamma_0 d\mathcal{A} + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (1.3)$$

$$d\Omega = -SdT - pdV + \gamma_0 d\mathcal{A} - \sum_i n_i d\mu_i, \quad (1.4)$$

où  $U$ ,  $F$ ,  $\Omega$ ,  $S$  et  $n_i$  sont respectivement l'énergie interne, l'énergie libre, le grand potentiel, l'entropie du système et  $n_i$  est le nombre de particules de type  $i$  de potentiel chimique  $\mu_i$ . La tension de surface peut donc se définir par :

$$\gamma_0 = \left( \frac{\partial U}{\partial \mathcal{A}} \right)_{S,V,n} = \left( \frac{\partial F}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T,V,n} = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial \mathcal{A}} \right)_{T,V,\mu}. \quad (1.5)$$

On en déduit que :

$$\Omega = -pV + \gamma_0 \mathcal{A}. \quad (1.6)$$

Bien que l'interface ait une épaisseur, la construction de Gibbs, qui permet une description thermodynamique cohérente, lui associe une surface normale aux directions de gradients maximum appelée surface de division. Le choix de cette surface n'est pas unique. Elle sépare le système en deux parties, notées 1 et 2, de volumes  $V_1$  et  $V_2$ , de densités (définies loin de la surface)  $\rho_1$  et  $\rho_2$  et de nombre de particules correspondant :  $N_1 = \rho_1 V_1$ ,  $N_2 = \rho_2 V_2$ . On définit de même les autres grandeurs extensives ( $U_1 = u_1 V_1$ ,  $u_1$  étant l'énergie interne volumique de la phase 1 loin de la surface, etc...). En général :

$$N_1 + N_2 \neq N \text{ (nombre total de particules)}, \quad U_1 + U_2 \neq U, \text{ etc...} \quad (1.7)$$

La différence est assignée à la surface :

$$N_1 + N_2 + N_{\text{excès}} = N, \quad U_1 + U_2 + U_{\text{excès}} = U, \text{ etc...} \quad (1.8)$$

$N_{\text{excès}}$ ,  $U_{\text{excès}}$ , ... sont des quantités arbitraires, comme la position de la surface choisie. L'excès de grand potentiel vaut :

$$\Omega_{\text{excès}} = \Omega - (\Omega_1 + \Omega_2) \quad (1.9)$$

$$= -pV + \gamma_0 \mathcal{A} - (-pV_1 - pV_2) = \gamma_0 \mathcal{A}. \quad (1.10)$$

Dès lors, quelle que soit la surface de division :

$$\gamma_0 = \frac{\Omega_{\text{excès}}}{\mathcal{A}}. \quad (1.11)$$

La convention de Gibbs consiste à choisir la surface de division telle que  $N_{\text{excès}}$  soit nul. Dans ce cas, l'énergie libre d'excès est :

$$F_{\text{excès}} = \gamma_0 \mathcal{A} + \mu N_{\text{excès}} = \gamma_0 \mathcal{A}, \quad (1.12)$$

la tension de surface est donc la densité surfacique d'énergie libre de la région interfaciale. La thermodynamique donne une définition très générale de la tension de surface sans rien supposer de la structure de l'interface. Le paragraphe suivant en présente une approche moléculaire.

## 1.2 Approche de van der Waals

Van der Waals a calculé, en 1894, la tension de surface à partir de l'équation d'état du fluide [3].

L'idée est de déterminer le profil de densité au voisinage de la surface plane d'un système diphasique en minimisant le grand potentiel, de calculer la valeur correspondante de l'excès du grand potentiel et d'en déduire la tension de surface  $\gamma_0$  (équation 1.11). L'origine de la tension de surface, en terme d'interactions moléculaires non compensées au voisinage de la surface, apparaît alors. Seuls les ingrédients physiques sont exposés ci-dessous. Un développement plus détaillé est proposé dans l'annexe 1.A, ou dans la référence [5].

En première approximation, l'excès de surface du grand potentiel  $\Omega_{\text{excès}}$  du système inhomogène s'écrit :

$$\frac{\Omega_{\text{excès}}}{S} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \Phi[\rho(z)] + \rho(\mathbf{r}) \int_{\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' W(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \{ \rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \} \right\}, \quad (1.13)$$

- Le premier terme dans l'intégrale traduit la contribution de la tranche isolée comprise entre  $z$  et  $z + dz$  de densité  $\rho(z)$ .  $\Phi(\rho)$  est l'écart entre le grand potentiel du fluide homogène de densité  $\rho$  et le grand potentiel du fluide homogène lorsque sa densité vaut  $\rho_l$  (densité du liquide) ou  $\rho_v$  (densité de la vapeur).
- Le second terme est l'énergie venant de la non compensation des interactions moléculaires dues au gradient de densité ( $W(\mathbf{r})$  est le potentiel d'interaction moléculaire).

Un développement de la densité en gradient carré permet d'écrire :

$$\frac{\Omega_{\text{excès}}}{S} \simeq \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \Phi[\rho(z)] + \frac{b}{2} (\nabla \rho(z))^2 \right\}, \quad (1.14)$$

où  $b$  est une constante positive définie à partir du potentiel d'interaction  $W$  (voir l'annexe 1.A). Cette expression décrit tous les états, stables ou instables, de densité  $\rho(z)$  donnée.

La densité du système est celle qui minimise l'excès de grand potentiel. La minimisation de l'équation 1.14 conduit à :

$$(\rho'(z))^2 = \frac{2}{b}\Phi[\rho(z)]. \quad (1.15)$$

On en déduit la tension de surface (d'après l'équation 1.11) :

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{\infty} b \left( \frac{\partial \rho}{\partial z} \right)^2 dz = \int_{\rho_v}^{\rho_l} \sqrt{2b\Phi(\rho)} d\rho. \quad (1.16)$$

L'équation 1.16 montre que la tension de surface vient du gradient de densité au voisinage de la surface, et qu'elle s'exprime de manière équivalente à partir du grand potentiel et de l'énergie d'interaction moléculaire (par l'intermédiaire de  $b$ ). Plus l'interaction entre molécules est forte, plus le facteur  $b$  est important et plus la tension de surface est grande.

Moyennant certaines approximations valables lorsque l'on est proche du point critique (température  $T_c$ ), on obtient le profil de densité  $\rho(z)$  :

$$\rho(z) = \frac{\rho_l + \rho_v}{2} + \frac{\rho_l - \rho_v}{2} \tanh\left(\frac{z}{2\xi}\right), \quad (1.17)$$

où  $\xi$  est la longueur de corrélation du liquide :

$$\xi = \sqrt{\frac{8b\rho_v}{9k_B(T - T_c)}}. \quad (1.18)$$

## 1.3 Modèle des ondes capillaires

La théorie de van der Waals, présentée au paragraphe précédent, permet un calcul de la tension de surface et de l'épaisseur de l'interface. Le modèle des ondes capillaires introduit par F. P. Buff, R. A. Lovett, et R. H. Stillinger [4] en 1965 propose une toute autre approche : en présupposant l'existence d'une tension de surface  $\gamma_0$ , et en supposant que le profil de densité passe de façon abrupte de la densité du liquide à celle de la vapeur, il formule une description statistique de l'interface basée sur les fluctuations dues à l'agitation thermique.

### 1.3.1 Introduction

Considérons la surface de séparation entre deux fluides, supposés non miscibles, de tension de surface  $\gamma_0$ , placés dans le champ de pesanteur (figure 1.1). On suppose, en première approximation, que la surface entre un liquide et sa vapeur en est un exemple, et on note  $\Delta\rho m$  la différence de densité entre les deux phases ( $\Delta\rho$  est la différence de densité de particules,  $m$  est la masse d'une particule).

Lors de l'apparition d'une fluctuation de la hauteur de la surface, définie par la fonction  $(x, y) \mapsto z = \zeta(x, y)$  (figure 1.1), l'énergie  $\mathcal{H}$  du système change : l'aire augmente et

des masses de liquide sont déplacées. Cette augmentation d'énergie étant finie, le poids statistique de cette fluctuation est non nul, et vaut  $\exp -\mathcal{H}/k_B T$ . L'énergie  $\mathcal{H}$  pouvant être calculée pour chaque fluctuation  $\zeta(x, y)$ , il est possible de connaître la statistique des fluctuations de l'interface.

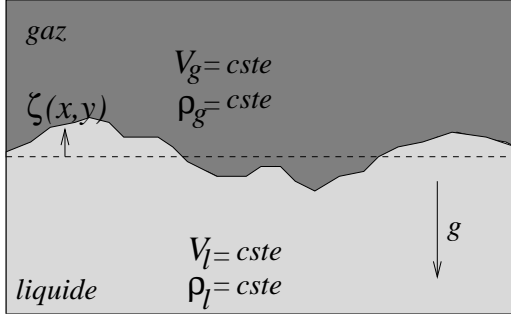


FIG. 1.1 – Représentation d'une fluctuation de la surface. La hauteur d'un point de coordonnées horizontales  $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$  situé sur la surface est  $z = \zeta(x, y)$ . On choisit l'origine des hauteurs telle que la valeur moyenne de  $\zeta(x, y)$  soit nulle. Le système est thermostaté à la température  $T$ . Cette fluctuation s'accompagne d'une augmentation de surface, donc de l'énergie de surface, et d'un déplacement de volume des fluides, d'où une augmentation d'énergie de pesanteur.

### 1.3.2 Linéarisation du hamiltonien : conséquences et discussion

#### Hamiltonien de surface

Soit  $\Delta F = \mathcal{H}$ , l'excès d'énergie libre du système dû à une fluctuation. On a, pour une fluctuation de hauteur  $\zeta$  donnée <sup>i</sup>

$$\mathcal{H} = \overbrace{\gamma_0 \int dx dy \left( \sqrt{1 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2} - 1 \right)}^{\text{énergie de surface}} + \overbrace{\int dx dy \Delta \rho m g \frac{\zeta^2}{2}}^{\text{énergie de pesanteur}}. \quad (1.19)$$

On simplifie le terme d'énergie de surface en supposant que :

$$\left| \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 \right| \ll 1 \text{ et } \left| \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2 \right| \ll 1 \quad \forall (x, y), \quad (1.20)$$

ce qui correspond à des surfaces dont la normale reste proche de l'horizontale. On obtient ainsi :

$$\mathcal{H} \simeq \frac{\gamma_0}{2} \int dx dy \left( \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial \zeta}{\partial y}\right)^2 \right) + \frac{\Delta \rho m g}{2} \int dx dy \zeta^2. \quad (1.21)$$

Cette approximation, où l'on néglige les termes d'ordre supérieur à 2 en  $\zeta$ , est dite gaussienne.

<sup>i</sup>Lors de la fluctuation, le vecteur de coordonnées  $(dx, 0, 0)$  est changé en  $(dx, 0, (\partial \zeta / \partial x) dx)$ , le vecteur  $(0, dy, 0)$  est changé en  $(0, dy, (\partial \zeta / \partial y) dy)$  si bien que l'élément de surface  $dx dy$  est changé en  $\|(dx, 0, (\partial \zeta / \partial x) dx) \wedge (0, dy, (\partial \zeta / \partial y) dy)\| = dx dy \sqrt{1 + (\partial \zeta / \partial x)^2 + (\partial \zeta / \partial y)^2}$ .



## Spectre des fluctuations de hauteur

L'expression 1.21 étant quadratique en  $\zeta$ , il est intéressant de passer dans l'espace de Fourier. On définit :

$$\begin{aligned}\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}} &= \frac{1}{A_{\parallel}} \int dx dy e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \zeta(x, y) \text{ avec } \mathbf{q}_{\parallel} = \left( \frac{2\pi}{L_x} p; \frac{2\pi}{L_y} q \right), \\ \zeta(x, y) &= \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}},\end{aligned}\tag{1.22}$$

où  $A_{\parallel} = L_x \times L_y$  est l'aire de la projection de la surface sur l'horizontale, supposée rectangulaire et de dimensions  $L_x$  suivant l'axe  $x$  et  $L_y$  suivant l'axe  $y$ .

L'égalité de Parseval permet d'écrire :

$$\int dx dy \zeta^2(x, y) = A_{\parallel} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2, \text{ et } \int dx dy \left( \frac{\partial \zeta}{\partial x} \right)^2 = A_{\parallel} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} |q_x \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2,\tag{1.23}$$

d'où l'on déduit que :

$$\mathcal{H} = \frac{\gamma_0}{2} A_{\parallel} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right) |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2.\tag{1.24}$$

Il est intéressant de noter :

$$\mathcal{H}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{\gamma_0}{2} A_{\parallel} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right),\tag{1.25}$$

de telle sorte que  $\mathcal{H}(\mathbf{q}_{\parallel}) \times |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2$  soit la contribution à l'énergie totale du mode de vecteur d'onde  $\mathbf{q}_{\parallel}$ .

D'après l'équation 1.24, les différents modes contribuent de façon indépendante, proportionnellement au carré de l'amplitude de la fluctuation de vecteur d'onde  $q_{\parallel}$ . Or, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie, il y a pour chaque degré quadratique de liberté une énergie moyenne égale à  $\frac{1}{2}k_B T$ . Les modes  $\mathbf{q}_{\parallel}$  et  $-\mathbf{q}_{\parallel}$  ne sont pas indépendants, mais  $\mathcal{R}e \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}$  et  $\mathcal{I}m \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}$  le sont [6], donc, puisque :

$$\begin{aligned}\mathcal{H} &= \frac{\gamma_0}{2} A_{\parallel} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right) \left[ (\mathcal{R}e \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 + (\mathcal{I}m \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 \right] \\ &= \gamma_0 A_{\parallel} \sum_{q_y, q_x > 0} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right) \left[ (\mathcal{R}e \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 + (\mathcal{I}m \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 \right],\end{aligned}\tag{1.26}$$

on en déduit que, pour chaque mode  $\mathbf{q}_{\parallel}$  :

$$\left\langle \gamma_0 A_{\parallel} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right) (\mathcal{R}e \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 \right\rangle = \left\langle \gamma_0 A_{\parallel} \left( q_{\parallel}^2 + \frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0} \right) (\mathcal{I}m \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}})^2 \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T\tag{1.27}$$

et, finalement (figure 1.2) :

$$\langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma_0 q_{\parallel}^2} = \frac{k_B T}{2} \times \frac{1}{\mathcal{H}(q_{\parallel})}. \quad (1.28)$$

On peut faire deux remarques :

- lorsque  $2\pi/L_x$  et  $2\pi/L_y$  sont petits devant les autres vecteurs d'onde pertinents (par exemple devant  $\sqrt{\Delta \rho m g / \gamma_0}$ ), on peut considérer la variable  $\mathbf{q}_{\parallel}$  comme continue. On note alors  $\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}} = \tilde{\zeta}(q_{\parallel})$  et on a :

$$\langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle = \langle \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}} \tilde{\zeta}_{-\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle = \langle \tilde{\zeta}(q_{\parallel}) \tilde{\zeta}(-q_{\parallel}) \rangle, \quad (1.29)$$

- il est facile de montrer que, si  $\mathbf{q}_{\parallel}' \neq -\mathbf{q}_{\parallel}$ , alors  $\langle \tilde{\zeta}_{q_{\parallel}} \tilde{\zeta}_{q_{\parallel}'} \rangle = 0$ .

### Fonction de corrélation des hauteurs

Le spectre des fluctuations  $\langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle$  ( $= \langle |\tilde{\zeta}(q_{\parallel})|^2 \rangle$ ) permet de calculer la fonction de corrélation des fluctuations de hauteur  $\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$ . En effet :

$$\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \left\langle \left( \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}'} \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}'} \right) \times \left( \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}} \right) \right\rangle = \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (1.30)$$

On en déduit que  $\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$  est la transformée de Fourier de  $\langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle$ . En remplaçant  $\sum_{\mathbf{q}_{\parallel}}$  par  $\int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{2\pi/L_x 2\pi/L_y}$ , on obtient, en passant en coordonnées polaires :

$$\begin{aligned} \langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle &= \frac{k_B T}{(2\pi)^2 \gamma_0} \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{r}_{\parallel}}}{q_{\parallel}^2 + \Delta \rho m g / \gamma_0} \\ &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma_0} \int_0^{\infty} \frac{q_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}) dq_{\parallel}}{q_{\parallel}^2 + \Delta \rho m g / \gamma_0} \\ &= \frac{k_B T}{2\pi \gamma_0} K_0 \left( \sqrt{\frac{\Delta \rho m g}{\gamma_0}} r_{\parallel} \right), \end{aligned} \quad (1.31)$$

où  $J_0$  et  $K_0$  sont les fonctions de Bessel de première et deuxième espèces, d'ordre 0. La fonction de corrélation  $\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$  est tracée sur la figure 1.3. Comme il se doit,  $\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \rightarrow 0$  pour  $r_{\parallel}$  grand : les fluctuations de hauteur de deux points de la surface très éloignés (devant la longueur capillaire  $\sqrt{\gamma_0 / (\Delta \rho m g)}$ , qui vaut 2,5 mm pour l'eau) sont complètement décorréelées. Puis, au fur et à mesure que  $r_{\parallel}$  diminue,  $\langle \zeta(0) \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$

augmente : les fluctuations de hauteur d'un point à l'autre sont de plus en plus liées. Lorsque  $r_{\parallel} \rightarrow 0$ , alors  $\langle \zeta(0)\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \rightarrow \infty$ , ce qui n'est pas physique. Il faut alors admettre qu'il existe une longueur minimale en-dessous de laquelle les fluctuations n'ont plus lieu : cette longueur correspond aux dimensions  $d$  d'une molécule : la fonction  $r_{\parallel} \mapsto \langle \zeta(0)\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$  est donc définie sur l'intervalle  $[d, \infty[$ .

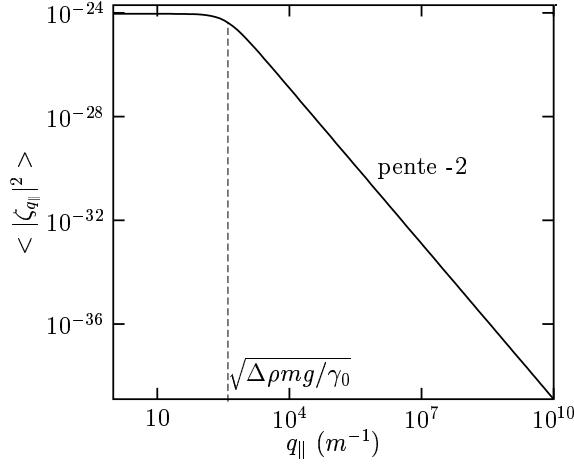


FIG. 1.2 – Spectre des fluctuations de hauteur (calculé pour l'eau). On distingue deux régimes : pour  $q_{\parallel} < \sqrt{\Delta\rho mg/\gamma} = 400 \text{ m}^{-1}$ , les effets de la gravité sont prépondérants ; pour  $q_{\parallel} > \sqrt{\Delta\rho mg/\gamma}$ , les effets capillaires sont les plus importants.

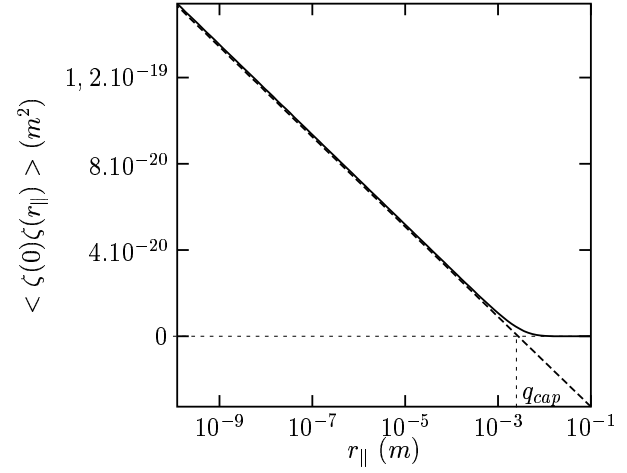


FIG. 1.3 – Fonction de corrélation des hauteurs  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle$  (calculée pour l'eau), en ligne continue. On a aussi tracé en pointillés l'expression approchée valable lorsque  $\mathbf{r}_{\parallel} \ll q_{cap}$  où  $q_{cap} = \sqrt{\Delta\rho mg/\gamma} : K_0(r_{\parallel} q_{cap}) \simeq -\ln(r_{\parallel} q_{cap})$ . On remarque que  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle \rightarrow \infty$  lorsque  $\mathbf{r}_{\parallel} \rightarrow 0$ .

## Épaisseur de l'interface

On définit l'épaisseur (ou la rugosité)  $\sigma$  de l'interface par :

$$\sigma^2 \equiv \langle \zeta^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \int \zeta^2(r_{\parallel}) d\mathbf{r}_{\parallel}, \quad (1.32)$$

qui se calcule facilement en utilisant l'égalité de Parseval (Eq. 1.23) :

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \\ &= \frac{k_B T}{2\pi\gamma_0} \int \frac{q_{\parallel} dq_{\parallel}}{q_{\parallel}^2 + \Delta\rho mg/\gamma_0}. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Cette intégrale est divergente à cause des modes de grands vecteurs d'onde : comme précédemment, on exclut <sup>ii</sup> les modes pour lesquels  $q_{\parallel} > q_{max} = d/\pi$ . On trouve alors :

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \frac{k_B T}{4\pi\gamma_0} \left[ \ln \left( \Delta\rho m g / \gamma_0 + q_{\parallel}^2 \right) \right]_0^{q_{max}} \\ &\simeq \frac{k_B T}{2\pi\gamma_0} \ln \frac{q_{max}}{\sqrt{\Delta\rho m g / \gamma_0}}.\end{aligned}\tag{1.34}$$

Dans le cas de l'eau à 20°C ( $\gamma_0 = 72 \text{ mN/m}$ ,  $\Delta\rho m = 10^3 \text{ kg}$ ) on trouve, en prenant  $q_{max} = 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ,  $\sigma = 4.10^{-10} \text{ m}$ .

## 1.4 Rigidité de courbure et énergie de surface effective

### 1.4.1 Introduction

Des expériences de diffusion de lumière ont permis de vérifier que le spectre des fluctuations de hauteur issu du modèle des ondes capillaires (équation 1.28) est correct pour des vecteurs d'onde atteignant  $10^6 \text{ m}^{-1}$ . Lorsque l'échelle de longueur des fluctuations diminue encore, c'est-à-dire pour de plus grands vecteurs d'onde, ce modèle n'est plus réaliste. Par exemple, lorsque  $q_{\parallel} \sim 2\pi/\xi$ , il n'est plus possible de négliger l'épaisseur intrinsèque en considérant que l'interface est abrupte. Vu le rôle joué par les grands vecteurs d'onde sur les propriétés de la surface (par exemple, dans le calcul de la rugosité), il est nécessaire d'apporter des corrections au modèle des ondes capillaires.

Le hamiltonien de surface de l'équation 1.19 peut être vu comme le début d'un développement de l'énergie suivant les dérivées de la fonction  $\zeta$  :

$$\mathcal{H} \simeq \int d\mathbf{r}_{\parallel} \Delta\rho m g \frac{\zeta^2}{2} + \int d\mathbf{r}_{\parallel} \frac{\gamma_0}{2} (\nabla\zeta)^2 + \dots\tag{1.35}$$

Ceci conduit à introduire la notion d'énergie de surface effective, intimement liée à la rigidité de courbure de l'interface.

### 1.4.2 Énergie de courbure

La surface est courbée lors d'une fluctuation de hauteur. On associe à cette courbure une énergie, appelée énergie de courbure. Des arguments de symétrie portant sur un

---

<sup>ii</sup>Buff, Lovett et Stillinger [4] ont proposé de prendre  $q_{max} \simeq \pi\xi$ ,  $\xi$  étant la largeur intrinsèque de l'interface. Ceci n'est qu'une estimation, basée sur le fait que l'on s'attend, lorsque la déformation de l'interface devient de l'ordre de la largeur intrinsèque, à ce que le modèle ne soit plus valable

développement au premier ordre ont conduit Helfrich à proposer comme expression de l'énergie de courbure par unité de surface [7, 8] :

$$\frac{1}{2}\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (1.36)$$

où  $H$  est la courbure moyenne et  $K$  est la courbure gaussienne :

$$\begin{aligned} H &= \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \simeq \frac{1}{2}\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}), \\ K &= \frac{1}{R_1 R_2}. \end{aligned} \quad (1.37)$$

$R_1$  et  $R_2$  sont les rayons de courbure principaux <sup>iii</sup>,  $H_0$  est la courbure spontanée de la surface,  $\kappa$  son module de courbure (ou rigidité de courbure), et  $\bar{\kappa}$  son module de courbure gaussien.

L'énergie de courbure totale s'écrit ("hamiltonien de Helfrich") :

$$\mathcal{H} = \int_{\mathcal{A}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \left( \frac{\kappa}{2}(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K \right), \quad (1.38)$$

La somme sur la surface du terme de courbure gaussienne est un invariant topologique. Les fluctuations de hauteur ne pouvant pas changer la topologie de la surface, ce terme reste constant, et peut donc être ignoré.

L'ordre de grandeur de la rigidité de courbure varie selon la nature des interfaces.  $\kappa$  vaut en général quelques  $k_B T$  ou quelques dizaines de  $k_B T$  pour les surfaces rencontrées en matière molle. Les méthodes utilisées sont souvent indirectes. Nous avons pu, dans cette thèse, déterminer directement des rigidités de courbure en mesurant des spectres de fluctuations de hauteur.

### 1.4.3 Effet de la rigidité sur les fluctuations de hauteur

Le hamiltonien de surface s'écrit, compte tenu de 1.38 et en prenant  $H = 0$  :

$$\begin{aligned} \mathcal{H} &= \int_{\mathcal{A}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \left[ \frac{\Delta\rho mg}{2}\zeta^2(\mathbf{r}_{\parallel}) + \left( \gamma_0 \sqrt{1 + (\nabla\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2} + \frac{\kappa}{2}H^2 \right) \right] \\ &\simeq \frac{1}{2} \int_{\mathcal{A}_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \left[ \Delta\rho mg\zeta^2(\mathbf{r}_{\parallel}) + \gamma_0 (\nabla\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 + \kappa (\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 \right], \end{aligned} \quad (1.39)$$

où  $\gamma_0$  est la tension de surface et  $\Delta\rho m$  est la masse volumique du liquide.

Par décomposition en modes de Fourier, on obtient l'énergie d'un mode de vecteur d'onde

---

<sup>iii</sup>Les deux rayons de courbure principaux en un point  $\mathbf{r}$  d'une surface sont le rayon de courbure maximal et le rayon de courbure minimal, en ce point, des différentes courbes obtenues comme intersection de la surface considérée et des plans contenant la normale à la surface au point  $\mathbf{r}$ . On peut démontrer que ces deux rayons de courbures principaux sont obtenus par intersection de la surface avec des plans orthogonaux.

$q_{\parallel}$  et d'amplitude unité :

$$\mathcal{H}(q_{\parallel}) = \frac{\mathcal{A}_{\parallel}}{2} [\Delta\rho mg + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4]. \quad (1.40)$$

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet alors d'écrire :

$$\langle \zeta(-q_{\parallel})\zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{k_B T}{\Delta\rho mg + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4}. \quad (1.41)$$

Ce spectre des fluctuations de hauteur fait apparaître deux vecteurs d'onde caractéristiques :

$$\begin{aligned} q_{capillaire} &= \sqrt{\Delta\rho mg/\gamma} \\ q_{courbure} &= \sqrt{\gamma/\kappa}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Ainsi, lorsque  $q_{\parallel} \ll q_{capillaire}$ , le spectre est dominé par la gravité; lorsque  $q_{capillaire} \ll q_{\parallel} \ll q_{courbure}$ , le spectre est dominé par la capillarité. Avec  $\gamma_0 = 72 \text{ mN/m}$ ,  $\kappa = k_B T$ ,  $\Delta\rho m = 1000 \text{ kg}$ , on a  $q_{capillaire} \simeq 400 \text{ m}^{-1}$  et  $q_{courbure} = 4.10^9 \text{ m}^{-1}$ .

On calcule le spectre des fluctuations de hauteur par transformation de Fourier. En supposant que  $q_{capillaire} \ll q_{courbure}$ , on obtient :

$$\begin{aligned} \langle \zeta(r_{\parallel})\zeta(0) \rangle &= \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \left[ K_0 \left( r_{\parallel} \sqrt{\Delta\rho mg/\gamma} \right) - K_0 \left( r_{\parallel} \sqrt{\gamma/\kappa} \right) \right] \\ &= \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \left[ K_0 \left( r_{\parallel} q_{capillaire} \right) - K_0 \left( r_{\parallel} q_{courbure} \right) \right], \end{aligned} \quad (1.43)$$

et la rugosité de la surface vaut :

$$\langle \zeta(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \frac{\gamma}{\sqrt{\Delta\rho mg\kappa}} = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \frac{q_{courbure}}{q_{capillaire}}. \quad (1.44)$$

Les intégrales sont toutes convergentes, il n'y a pas lieu d'introduire un vecteur d'onde de coupure (contrairement au cas sans rigidité). Introduire une rigidité de courbure permet donc de modéliser le spectre pour tous vecteurs d'onde.

#### 1.4.4 Energie de surface effective

La rigidité de courbure apparaît formellement comme un développement à un ordre supérieur du hamiltonien suivant les dérivées de la fonction  $\zeta$  (équation 1.35), qui s'écrit, dans l'espace réciproque (équation 1.40) :

$$\mathcal{H}(q_{\parallel}) = \frac{\mathcal{A}_{\parallel}}{2} [\Delta\rho mg + \gamma(q_{\parallel})q_{\parallel}^2], \quad (1.45)$$

avec

$$\gamma(q_{\parallel}) = \gamma_0 + \kappa q_{\parallel}^2 + \dots \quad (1.46)$$

$\gamma(q_{\parallel})$  est l'énergie de surface effective dépendant de l'échelle. Comme nous le verrons dans la suite, sa forme peut être beaucoup plus riche (lorsque la rigidité ne suffit pas à décrire correctement la physique de la surface).

## 1.5 Renormalisation

L'énergie de surface à l'échelle  $q_{\parallel}$  s'impose comme étant une des grandeurs physiques les plus fécondes pour décrire une surface. Dès que des non-linéarités apparaissent dans l'espace réel, le passage dans l'espace réciproque devient délicat. Des calculs de renormalisation permettent alors de calculer  $\gamma(q_{\parallel})$ .

### 1.5.1 Renormalisation de la tension de surface et de la rigidité

Le calcul du spectre des fluctuations de hauteur d'une surface sans rigidité a été effectué en supposant que  $(\nabla\zeta)^2 \ll 1$  afin de linéariser la racine carrée du hamiltonien (équation 1.21). Un calcul effectué dans le cas de l'eau avec le spectre donné par l'équation 1.28 conduit à une valeur moyenne (prise sur tout le spectre) de  $(\nabla\zeta)^2$  égale à 0,33, ce qui est contraire à l'hypothèse de départ. Il faut donc renoncer à linéariser le hamiltonien. En le développant à l'ordre 4, la probabilité d'une fluctuation  $\zeta$  s'écrit [9] :

$$\mathcal{P}(\{\zeta\}) \propto \exp \left[ -\frac{\gamma_0}{k_B T} \int \left( \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\zeta}{\partial x} \right)^2 + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial\zeta}{\partial y} \right)^2 - \frac{1}{8} \left( \frac{\partial\zeta}{\partial x} \right)^4 - \frac{1}{8} \left( \frac{\partial\zeta}{\partial y} \right)^4 \right) dx dy \right] \quad (1.47)$$

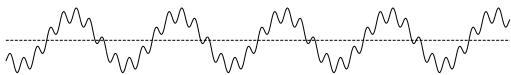


FIG. 1.4 – Représentation schématique de la superposition de deux modes (longueurs d'onde différentes) : la fluctuation correspondant à la plus petite longueur d'onde s'accompagne d'une augmentation de surface plus grande qu'en l'absence de la plus grande longueur d'onde : il y a couplage des modes.

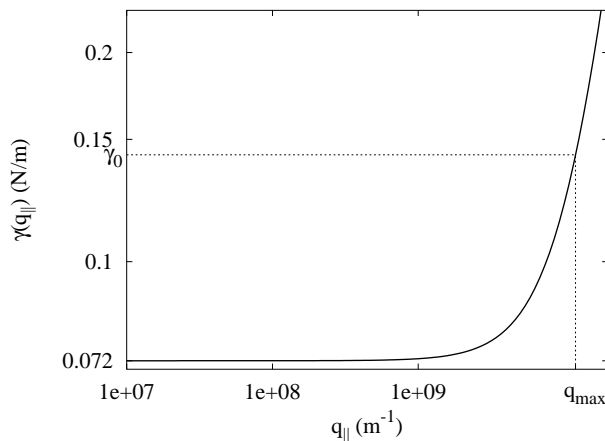


FIG. 1.5 – Tension de surface  $\gamma(q_{\parallel})$  en fonction du vecteur d'onde  $q_{\parallel}$  en tenant compte du couplage des modes : la tension de surface ne varie pas significativement pour  $q_{\parallel} < \sqrt{\gamma(q_{\parallel} = 0) / \frac{3}{8\pi} k_B T}$ , puis la tension de surface augmente au fur et à mesure que l'échelle de longueur diminue.

En simplifiant cette expression après avoir décomposé  $\zeta$  en série de Fourier, on constate que les différents modes se découplent (figure 1.4) à condition de remplacer la tension de

surface  $\gamma_0$  par une énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$  solution de l'équation différentielle [9] :

$$d\gamma(q_{\parallel}) = \frac{3k_B T}{4\pi} q_{\parallel} dq_{\parallel}, \quad (1.48)$$

dont la solution est [9] :

$$\gamma(q_{\parallel}) = \gamma_0 + \frac{3}{8\pi} k_B T (q_{\parallel}^2 - q_{max}^2) = \underbrace{\left[ \gamma_0 - q_{max} \frac{3}{8\pi} k_B T \right]}_{\gamma_M} + \frac{3}{8\pi} k_B T q_{\parallel}^2. \quad (1.49)$$

$q_{max}$  est le vecteur d'onde correspondant aux fluctuations ayant la plus petite longueur d'onde possible,  $\gamma_0$  est l'énergie de surface "microscopique" (vue par les fluctuations de plus grands vecteurs d'onde  $q_{max}$ ).  $\gamma_M$  est l'énergie de surface vue par les fluctuations de petits vecteurs d'onde.  $\gamma_M$  s'identifie donc à la tension de surface (figure 1.5).

Le couplage entre les différents modes donne donc naissance à une rigidité de courbure de  $3k_B T / (8\pi) \simeq 0,12k_B T$ .

Lorsque la surface possède une rigidité de courbure (intrinsèque), cette dernière doit aussi être renormalisée. Différentes approches conduisent à une rigidité de courbure effective  $\kappa(q_{\parallel})$  [9, 10, 11, 12] :

$$\kappa(q_{\parallel}) \simeq \kappa_0 + \frac{k_B T}{4\pi} \ln \frac{q_{\parallel}}{q_{max}}, \quad (1.50)$$

où  $\kappa_0$  est la rigidité à l'échelle  $2\pi/q_{max}$ . Ainsi, la rigidité augmente lorsque l'on se rapproche de  $q_{max}$  (la courbure est facilitée lorsqu'un mode de vecteur d'onde  $q_{\parallel}$  coexiste avec un mode de vecteur d'onde plus grand). La correction étant logarithmique, l'effet est faible et n'a pas encore été directement mis en évidence. Nous le négligerons dans la suite de cette thèse.

## 1.5.2 Surfaces élastiques

Certaines surfaces se modélisent par un réseau bidimensionnel connecté de telle sorte que les déformations élastiques doivent être prises en compte lors des fluctuations de hauteur (figure 1.6). En conséquence, l'énergie de courbure associée à certaines configurations s'accompagne d'une énergie élastique : le changement d'aire des carreaux du quadrillage de la surface de la figure de droite (figure 1.6) est directement relié au tenseur des déformations [13]. Ces configurations sont donc défavorisées, de la même manière que s'il leur était associé un module de courbure supérieur. Ceci amène à définir un module de courbure effectif.

Lorsque les déformations d'un film élastique se produisent simultanément dans le plan et hors du plan, le hamiltonien s'écrit [14], pour une configuration  $\{\mathbf{u}(x, y), \zeta(x, y)\}$  de la surface ( $\mathbf{u}$  est le vecteur déplacement projeté sur le plan moyen de la surface) :



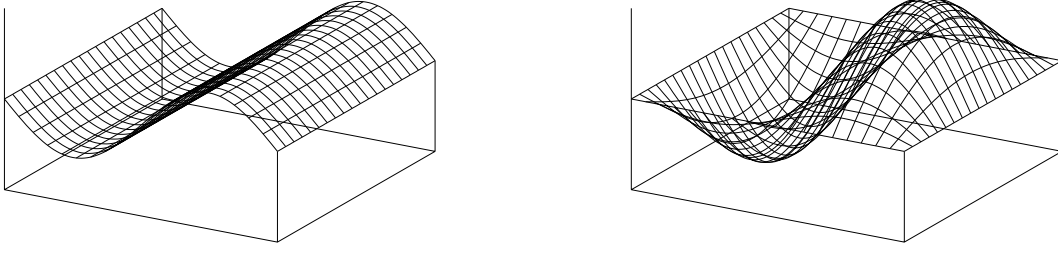


FIG. 1.6 – Déformation d'une surface polymérisée : la fluctuation de gauche se fait sans déformation élastique. Par contre, lorsque la fluctuation implique des vecteurs d'onde non parallèles, comme sur la figure de droite, elle s'accompagne d'une déformation élastique, d'où un couplage entre fluctuations de hauteur et déformations élastiques.

$$\mathcal{H}(\mathbf{u}(\mathbf{r}_{\parallel}); \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) = \frac{1}{2\mathcal{A}_{\parallel}} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \left\{ \Delta\rho mg\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})^2 + \gamma_0 (\nabla\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 + \kappa_0 (\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 + 2\mu_0 u_{ij}^2(\mathbf{r}_{\parallel}) + \lambda_0 u_{kk}^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \right\}, \quad (1.51)$$

avec :

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left[ \frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial \zeta}{\partial x_j} \frac{\partial \zeta}{\partial x_i} \right], \quad i, j = x, y. \quad (1.52)$$

$\kappa_0$  est la rigidité de courbure du film,  $\gamma_0$  sa tension de surface,  $\lambda_0$  et  $\mu_0$  sont ses coefficients de Lamé bidimensionnels. Passer dans l'espace de Fourier permet de calculer le spectre des fluctuations de hauteur et de déterminer la rigidité de courbure effective. Pour cela, on définit, pour une certaine configuration  $\{\mathbf{u}(r_{\parallel}), \zeta(r_{\parallel})\}$  du film :

$$\begin{aligned} u_{\mathbf{q}_{\parallel}} &= \frac{1}{A_{\parallel}} \int dx dy e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} u(x, y) \\ \zeta_{\mathbf{q}_{\parallel}} &= \frac{1}{A_{\parallel}} \int dx dy e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \zeta(x, y) \text{ avec } \mathbf{q}_{\parallel} = \left( \frac{2\pi}{L_x} p; \frac{2\pi}{L_y} q \right), \\ \zeta(x, y) &= \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \zeta_{\mathbf{q}_{\parallel}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}}, \\ u(x, y) &= \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} u_{\mathbf{q}_{\parallel}} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}}. \end{aligned} \quad (1.53)$$

Un calcul de renormalisation permet d'obtenir l'expression du hamiltonien du système en fonction des composantes de Fourier du vecteur déformation  $\mathbf{u}$  et de la hauteur  $\zeta$  de l'interface [14, 15] :

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2\mathcal{A}_{\parallel}} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} \quad (1.54)$$

$$\left\{ \left( \Delta \rho m g + \gamma_0 \mathbf{q}_{\parallel}^2 + \kappa(\mathbf{q}_{\parallel}) \mathbf{q}_{\parallel}^4 \right) \left| \zeta_{\mathbf{q}_{\parallel}} \right|^2 + \mu(\mathbf{q}_{\parallel}) \mathbf{q}_{\parallel}^2 \left| u_{\mathbf{q}_{\parallel}} \right|^2 + \left( \mu(\mathbf{q}_{\parallel}) + \lambda(\mathbf{q}_{\parallel}) \right) \left| \mathbf{q}_{\parallel} \mathbf{u}(\mathbf{q}_{\parallel}) \right|^2 \right\}$$

avec :

$$\begin{cases} \kappa(\mathbf{q}_{\parallel}) & \propto q_{\parallel}^{-\eta_{\kappa}}, \\ \mu(\mathbf{q}_{\parallel}) & \propto q_{\parallel}^{\eta_u}, \\ \lambda(\mathbf{q}_{\parallel}) & \propto q_{\parallel}^{\eta_u}, \end{cases} \quad (1.55)$$

$$\eta_u = 2 - 2\eta_{\kappa} \quad (1.56)$$

$\lambda(\mathbf{q}_{\parallel})$ ,  $\mu(\mathbf{q}_{\parallel})$  et  $\kappa(\mathbf{q}_{\parallel})$  sont les coefficients de Lamé effectifs et la rigidité de courbure effective à l'échelle  $2\pi/q_{\parallel}$  [16, 17, 18, 19]. La figure 1.7 représente le flot du groupe de

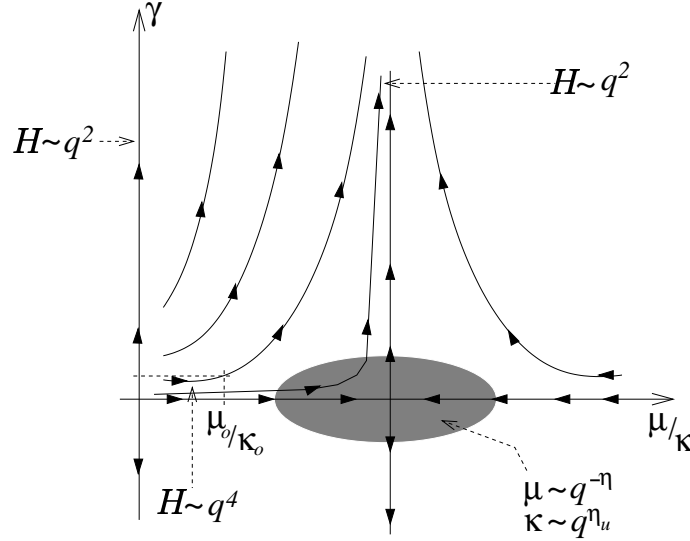


FIG. 1.7 – Flot du groupe de renormalisation. Le point de départ des lignes correspond à la plus petite échelle possible, pour laquelle les paramètres ne sont pas renormalisés. En suivant les flèches, sur une ligne donnée, l'échelle augmente et les paramètres sont renormalisés. Lorsque la tension de surface est nulle,  $\mu/\kappa$  et  $\lambda/\kappa$  convergent vers une valeur macroscopique universelle, avec  $\kappa \sim q^{-\eta_{\kappa}}$ ,  $\lambda, \mu \sim q^{\eta_u}$ . On s'écarte progressivement de cet état lorsque la tension de surface (microscopique) augmente [20, 21].

renormalisation (d'après [20, 21]), et permet de se rendre compte du domaine de validité du calcul, en fonction des valeurs des coefficients de Lamé ( $\mu_0$  et  $\lambda_0$ ) et de la rigidité microscopique ( $\kappa_0$ ) : le domaine de validité est étendu lorsque la tension de surface est faible.

Le spectre des fluctuations de hauteur correspondant s'écrit :

$$\langle \zeta(-q_{\parallel}) \zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa(q_{\parallel}) q_{\parallel}^4} = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2 + \alpha q_{\parallel}^{4-\eta_{\kappa}}}, \quad (1.57)$$

où  $\alpha$  est un coefficient de proportionnalité.

Des simulations numériques ont été réalisées dans le but de calculer les exposants  $\eta_\kappa$  ou  $\eta_u$ . Elles considèrent des systèmes constitués de particules placées aux nœuds d'un réseau triangulaire. Les particules voisines interagissent entre elles par un potentiel (par exemple, les particules voisines sont reliées par des ressorts) et par une énergie de courbure. Ces simulations démontrent l'existence de deux phases : une phase haute température (ou de faible rigidité), dite froissée, où le système se recroqueville sur lui-même, et une phase basse température (ou de forte rigidité) dite plate, où la membrane fluctue, mais est globalement plane [22, 23]. L'existence de cette dernière phase ne s'explique que par le couplage entre les fluctuations de hauteur et l'élasticité. Ainsi, les simulations permettent de rendre compte de ce phénomène. Elles fournissent aussi des coefficients  $\eta_u$  et  $\eta_\kappa$ . Ces coefficients varient d'un algorithme à l'autre, allant de 0,5 à 0,7. Cependant, ces simulations ne considèrent qu'une nappe fluctuante, sans introduire de tension de surface (d'où l'existence d'une phase froissée), contrairement aux surfaces étudiées dans cette thèse. Nous n'avons pas eu connaissance de simulations tenant compte d'une tension de surface non nulle.

## 1.6 Hamiltonien non-local

Nous avons introduit dans les paragraphes précédents la notion d'énergie de surface effective. Elle peut prendre des formes variées lorsqu'une rigidité est introduite *a priori* ( $\gamma(q_{||}) = \gamma_0 + \kappa(q_{||})q_{||}^2$  dans le cas d'une surface élastique, par exemple). Nous allons maintenant déterminer pour un système simple l'énergie de surface effective sur des bases purement microscopiques.

Nous nous intéressons ici à la modélisation de surfaces particulières : les interfaces liquide-vapeur nues.

Les deux premiers paragraphes (modèles de van der Waals et des ondes capillaires) proposent deux approches, basées sur des hypothèses physiques différentes, permettant de modéliser une surface liquide simple. Chacune ne tient compte que d'une sorte de fluctuations pertinentes qui ont lieu au voisinage d'une surface :

- le modèle de van der Waals traite les fluctuations de densité, qui se produisent sur des distances allant du rayon moléculaire  $d$  à la longueur de corrélation  $\xi$ ,
- le modèle des ondes capillaires traite les fluctuations de position de l'interface, qui se produisent sur des distances allant du rayon moléculaire à la longueur capillaire  $l_c (= \sqrt{\gamma_0/\Delta\rho mg})$ .

Les deux approches, conduisant chacune à une épaisseur non nulle des interfaces (figures 1.8 et 1.9), s'ignorent.

Le modèle de van der Waals convient pour décrire une interface au voisinage du point critique, lorsque la longueur de corrélation  $\xi$  est grande devant la longueur capillaire  $l_c$ . Par contre, loin du point critique, le modèle des ondes capillaires appliqué à des fluctuations de surface de longueur d'onde caractéristique inférieure à la longueur de corrélation  $\xi$ ,

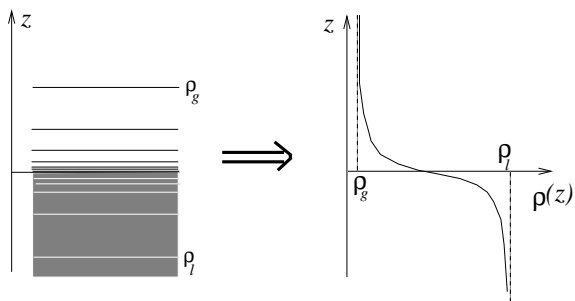


FIG. 1.8 – Les lignes de la figure de gauche représentent schématiquement des niveaux isodensités calculés avec le modèle de van der Waals. Elles permettent de tracer la densité moyenne  $\rho(z)$  (figure de droite).

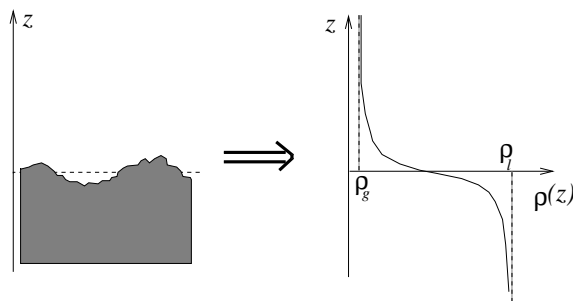


FIG. 1.9 – A gauche : représentation d'une configuration de la surface. Le modèle des ondes capillaires lui attribue un poids statistique. Il est alors possible de tracer la densité moyenne  $\rho(z)$  (figure de droite).

donne d'excellents résultats.

Mais lorsque l'on s'intéresse aux fluctuations de surface dont les longueurs d'onde s'approchent de la longueur de corrélation  $\xi$ , il devient nécessaire de tenir compte simultanément des hypothèses physiques de base des deux modèles. On s'attend alors à ce que le couplage des deux fasse apparaître une physique très riche, permettant de dévoiler des propriétés nouvelles et fondamentales des interfaces.

Nous allons présenter la théorie proposée par K. Mecke et S. Dietrich [24], qui prend en compte aussi bien les fluctuations de densité que les fluctuations de hauteur de l'interface. Nous introduirons seulement les ingrédients physiques qui permettent de rendre compte de phénomènes importants mis en évidence dans cette thèse. L'annexe 1.B donne une description plus complète de cette théorie.

Les principales étapes sont :

- déterminer le potentiel thermodynamique (qui est ici le grand potentiel  $\Omega$ ) en fonction de la densité en particules  $\rho(\mathbf{r})$ ,
- pour une forme donnée  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  de l'interface, minimiser le potentiel  $\Omega(\{\rho(\mathbf{r})\})$  afin d'obtenir le profil de densité  $\rho_{\zeta}(\mathbf{r})$  correspondant à la forme imposée de l'interface,
- exprimer le hamiltonien de surface  $\mathcal{H}$  sous la forme d'une fonctionnelle de la densité  $\rho_{\zeta}(\mathbf{r})$  :  $\mathcal{H} = \Omega(\{\rho_{\zeta}(\mathbf{r})\}) - \Omega(\{\rho_0(\mathbf{r})\})$ , où  $\rho_0(\mathbf{r})$  est la densité relative à une surface plane,
- déduire le spectre de fluctuations de l'interface  $\langle \zeta(q_{\parallel})\zeta(-q_{\parallel}) \rangle$  en attribuant à chaque forme d'interface  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  le poids statistique  $\exp(-\mathcal{H}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})/k_B T)$ .

Cette théorie repose sur la séparation du potentiel d'interaction intermoléculaire  $W(r)$  en une **partie répulsive**  $w_0(r)$ , correspondant aux interactions à **courte portée** (principalement les effets de sphères dures), et une **partie attractive**  $w(r)$  correspondant aux

interactions à **longue portée** (typiquement les forces de van der Waals) :

$$W(r) = w_0(r) + w(r). \quad (1.58)$$

Cette séparation est le point de départ de la théorie <sup>iv</sup>, et permettra une interprétation physique claire de ses résultats.

Les forces à longue et à courte portées sont traitées de manières différentes :

- la contribution à l'énergie libre des forces à courte portée est prise égale à l'énergie libre d'un fluide homogène formé de sphères dures,
- la contribution des forces à longue portée est directement calculée, et égale à :

$$\frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'). \quad (1.59)$$

Pour une équation  $z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  de la surface, le profil de densité minimisant le grand potentiel est développé en puissance des dérivées de  $\zeta$  :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_0(u) + 2H\rho_H(u) + \dots \quad (1.60)$$

où  $H$  est la courbure moyenne au point  $\mathbf{r}$  et où  $\rho_0(u)$  et  $\rho_H(u)$  sont de la forme :

$$\rho_0(u) = \bar{\rho} - \frac{1}{2}\Delta\rho\bar{\rho}_0\left(\frac{u}{\xi}\right) \text{ et } \rho_H(u) = C_H\Delta\rho\xi\bar{\rho}_H\left(\frac{u}{\xi}\right). \quad (1.61)$$

$\xi$  est la longueur de corrélation du liquide et  $C_H$  est l'amplitude de la déformation du profil de densité lorsque la surface est courbée.  $u$  est la distance minimale qui sépare le point  $\mathbf{r}$  de la surface.

Le terme  $2H\rho_H(u)$  de l'expression 1.60 est la correction à apporter au profil de densité de la surface plane  $\rho_0(u)$  lorsqu'elle est courbée.

Le profil de densité de la surface courbée permet le calcul du hamiltonien de surface  $\mathcal{H}$  en fonction de  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  qui décrit une fluctuation de hauteur. Décomposer  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  en série de Fourier permet de déterminer l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$  :

$$\gamma(\mathbf{q}_{\parallel}) = \underbrace{4\frac{\tilde{h}_0(0) - \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel})}{q_{\parallel}^2} + 2[\tilde{\kappa}_0^{(H)}(\mathbf{q}_{\parallel}) - \tilde{\kappa}_0^{(H)}(0)] - \tilde{\kappa}_0^{(HH)}(\mathbf{q}_{\parallel})\mathbf{q}_{\parallel}^2}_{\text{effet de } w(r)} + \underbrace{\kappa\mathbf{q}_{\parallel}^2}_{\text{effet de } w_0(r)} + \mathcal{O}(q_{\parallel}^4). \quad (1.62)$$

Les trois premiers termes viennent des forces à longue portée (attractives). Le dernier vient des forces à courte portée (répulsives).

Plus précisément :

- le premier terme correspond à l'énergie des forces à longue portée venant du déplacement de la surface. Ce terme décroît lorsque  $q_{\parallel}$  augmente,

---

<sup>iv</sup>Dans la théorie de van der Waals de la tension de surface (paragraphe 1.2), la séparation du potentiel en une partie attractive et une partie répulsive n'a pas lieu, si bien que c'est le potentiel total qui apparaît dans l'équation 1.13.

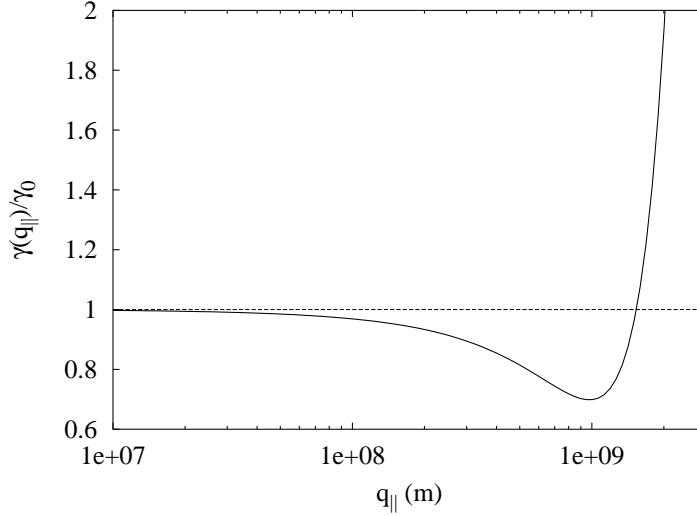


FIG. 1.10 – *Energie de surface effective  $\gamma(q_{||})$  tracée d’après l’expression 1.B58. On a pris :  $r_0 = 0,45$  nm,  $\xi = 1,75$  nm et  $C_H = 0,25$ . L’énergie de surface effective passe par un minimum et tend vers l’infini aux grands  $q_{||}$ .*

- les trois autres termes impliquent la correction du profil due à la courbure de la surface ( $2H\rho_H(u)$  dans l’équation 1.60) : ce sont des termes de rigidité de courbure. Le dernier est la contribution des forces locales à la rigidité.  $\kappa$  étant positif, ce terme est une fonction croissante de  $q_{||}$ . La théorie met en évidence une contribution des forces non-locales à la rigidité : les deux autres termes correspondent à l’énergie issue de ces forces lors de la distorsion du profil courbé.

Lorsque  $w(r) \sim r^{-6}$ , on peut montrer que l’énergie de surface effective passe par un minimum, et qu’elle n’est pas une fonction analytique lorsque  $q_{||} \rightarrow 0$  :

$$\gamma(q_{||} \rightarrow 0) = \gamma_0 + \kappa_0 q_{||}^2 + \lambda_0 q_{||}^2 \ln q_{||} + \dots \quad (1.63)$$

L’approximation du profil mou (“product approximation” dans la référence [24]) permet de poursuivre le calcul. Elle suppose que

$$r_0 \ll \xi,$$

où  $r_0$  est la longueur caractéristique du potentiel d’interaction. Cette approximation reste acceptable même lorsque  $r_0 \simeq \xi$  (l’erreur est alors inférieure à 10 % [24]). Par exemple, en prenant  $w(r)$  de la forme :

$$w(r) = -\frac{w_0 r_0^6}{(r_0^2 + r^2)^3}, \quad (1.64)$$

on trouve l'expression de  $\gamma(q_{\parallel})$ , représentée sur la figure 1.10.

$$\begin{aligned}
\frac{\gamma(q_{\parallel})}{\gamma_0} &= \left[ 2 - C_H q_{\parallel}^2 \xi^2 \right] \frac{1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0}}{q_{\parallel}^2 r_0^2} \\
&+ \left( \frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \right) C_H^2 q_{\parallel}^2 \xi^2 \left[ \frac{1}{2} + \left( \frac{\xi}{r_0} \right)^2 \left( 1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0} \right) \right] \\
&+ \mathcal{O} \left( (r_0 q_{\parallel})^4 \right).
\end{aligned} \tag{1.65}$$

# 1.A Annexe : approche de van der Waals - présentation plus détaillée

Le but de cette annexe est de développer la présentation de la théorie de van der Waals [3] de la tension de surface, introduite au chapitre 1.2.

Soit  $\omega_{\text{homogène}}[\rho]$  le grand potentiel volumique d'un fluide homogène de densité  $\rho$ . Soient  $\rho_l$  et  $\rho_v$  les densités des phases liquide et vapeur de ce fluide.  $\omega_{\text{homogène}}[\rho_l]$  et  $\omega_{\text{homogène}}[\rho_v]$  sont les grands potentiels volumiques du liquide et de la vapeur. L'allure de  $\omega_{\text{homogène}}[\rho]$  est représentée sur la figure 1.11.  $\Phi(\rho)$  est l'écart entre le grand potentiel volumique du fluide homogène lorsque la densité est  $\rho$  et le grand potentiel volumique du fluide homogène lorsque la densité est  $\rho_v$  ou  $\rho_l$  (figure 1.11).

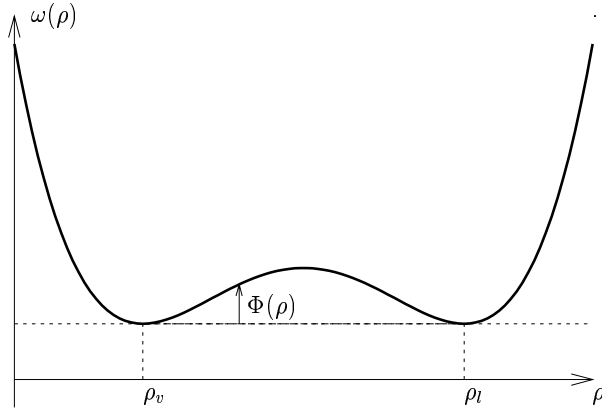


FIG. 1.11 – Grand potentiel (volumique) en fonction de la densité pour une température et une pression correspondant à un équilibre liquide-vapeur.  $\rho_l$  et  $\rho_v$  sont les densités du liquide et de la vapeur. On a donc  $\omega[\rho_l] = \omega[\rho_v]$ .

Calculons  $\omega[\rho(z)]$ , tel que  $\omega[\rho(z)] dz$  soit la contribution au grand potentiel par unité de surface des molécules situées entre les hauteurs  $z$  et  $z+dz$ , en tenant compte de la non-compensation des interactions moléculaires dues au gradient de densité à travers la surface (figure 1.12). En notant  $W(r)$  le potentiel d'interaction intermoléculaire, on a :

$$\begin{aligned} \omega[\rho(z)] &= \omega_{\text{homogène}}[\rho(z)] + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \int_{\mathbf{r}'} d\mathbf{r}' W(|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|) \{ \rho(\mathbf{r}') - \rho(\mathbf{r}) \} \\ &= \omega_{\text{homogène}}[\rho(z)] + \frac{1}{2}\rho(\mathbf{r}) \int d\xi \left\{ [\rho(z + \xi) - \rho(z)] \int_0^\infty 2\pi u du W\left(\sqrt{\xi^2 + u^2}\right) \right\}, \end{aligned} \quad (1.A1)$$

où l'on a utilisé (voir la figure 1.13 pour les définitions de  $u$  et  $\xi$ ) :  $d\mathbf{r}' = d\xi \times 2\pi u du$ . En posant  $r^2 \equiv \xi^2 + u^2$  on obtient :

$$\omega[\rho(z)] = \omega_{\text{homogène}}[\rho(z)] + \rho(\mathbf{r}) \int_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty} d\xi V(\xi) [\rho(z + \xi) - \rho(z)], \quad (1.A2)$$



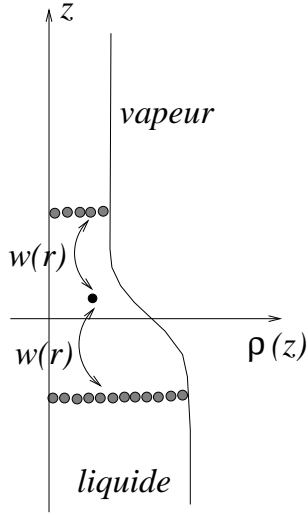


FIG. 1.12 – On considère la molécule repérée par le point noir. La densité variant perpendiculairement à la surface, l'interaction subie par cette molécule de la part des molécules se trouvant à une altitude plus basse n'est pas compensée par celle venant des molécules d'altitude plus élevée : c'est l'origine de la tension de surface  $\gamma_0$ .

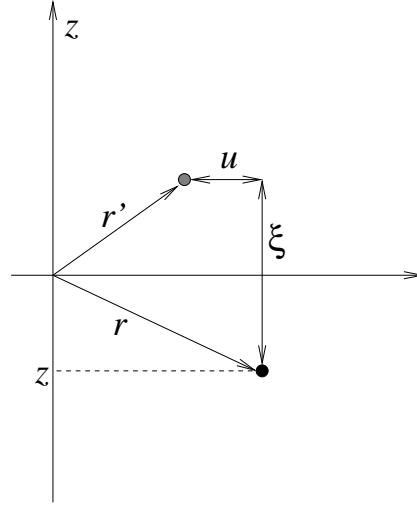


FIG. 1.13 – Calcul de l'énergie d'interaction intermoléculaire relative à une molécule située au point  $\mathbf{r}$  : les molécules interagissant avec cette dernière sont repérées par  $\xi$  (distance perpendiculaire à la surface) et  $u$  (distance parallèle à la surface).

avec :

$$V(\xi) = \int_{|\xi|}^{\infty} 2\pi W(r) r dr \quad (1.A3)$$

Le grand potentiel (par unité de surface) s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \frac{\Omega}{S} &= \int_{-\infty}^{+\infty} \omega[\rho(z)] dz \\ &= \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} \omega_{\text{homogène}}[\rho_l] dz}_{\left(\frac{\Omega}{S}\right)_{\text{homogène}}} + \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} dz \left\{ \Phi[\rho(z)] + \rho(\mathbf{r}) \int_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty} d\xi V(\xi) [\rho(z+\xi) - \rho(z)] \right\}}_{\left(\frac{\Omega}{S}\right)_{\text{excès}}} \end{aligned} \quad (1.A4)$$

Le profil de densité  $\rho(z)$  se déduit par minimisation de  $\left(\frac{\Omega}{S}\right)_{\text{excès}}$ . La tension de surface  $\gamma_0$  s'identifie alors par définition (équation 1.11) à la valeur de  $\left(\frac{\Omega}{S}\right)_{\text{excès}}$  calculée pour ce profil.

En supposant que le profil  $\rho(z)$  est suffisamment doux, on développe  $\rho(z+\xi) - \rho(z)$  à l'ordre deux (développement en gradient carré) :

$$\int_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty} d\xi V(\xi) (\rho(z+\xi) - \rho(z)) \simeq \underbrace{\int_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty} d\xi V(\xi) \xi \rho'(z)}_{=0 \text{ car } V(\xi) \text{ paire}} + \frac{1}{2} \rho''(z) \underbrace{\int_{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty} d\xi V(\xi) \xi^2}_{\equiv -2b < 0} \quad (1.A5)$$

et donc, après intégration par parties :

$$\left(\frac{\Omega}{S}\right)_{\text{excès}} = \int_{-\infty}^{\infty} dz \left\{ \Phi[\rho(z)] + \frac{b}{2} (\rho'(z))^2 \right\} - \underbrace{b [\rho(z)\rho'(z)]_{-\infty}^{+\infty}}_{=0}. \quad (1.A6)$$

On est ramené à un problème usuel de minimisation, formellement analogue au cas d'un lagrangien à minimiser, dont la solution est :

$$(\rho'(z))^2 = \frac{2}{b} \Phi[\rho(z)]. \quad (1.A7)$$

La tension de surface  $\gamma_0$  se calcule facilement à partir des équations 1.A6 et 1.A7. On trouve :

$$\gamma_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} b\rho'(z) \sqrt{\frac{2}{b} \Phi[\rho(z)]} dz = \int_{\rho_v}^{\rho_l} \sqrt{2b\Phi(\rho)} d\rho. \quad (1.A8)$$

Les équations 1.A7 et 1.A8 sont valables quelles que soient les formes du grand potentiel  $\omega_{\text{homogène}}$  et du potentiel d'interaction intermoléculaire.

Lorsque les interactions intermoléculaires suivent un potentiel de Lennard-Jones :

$$W(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right], \quad (1.A9)$$

on trouve (d'après les équations 1.A3 et 1.A5) :

$$b \simeq 8\pi\epsilon d^5. \quad (1.A10)$$

Lorsque la température  $T$  est suffisamment proche de la température critique  $T_C$ ,  $\Delta\rho = \rho_v - \rho_l$  est petit, et  $\Phi(\rho)$  est correctement approchée, pour  $\rho \in [\rho_v, \rho_l]$ , par :

$$\Phi(\rho) \simeq c(\rho - \rho_v)^2 (\rho - \rho_l)^2 \quad (1.A11)$$

L'équation différentielle 1.A7 d'inconnue  $\rho(z)$ , a alors pour solution :

$$\rho(z) = \frac{\rho_l + \rho_v}{2} + \frac{\rho_l - \rho_v}{2} \tanh\left(\frac{z}{2\xi}\right) \quad (1.A12)$$

où  $\xi$ , qui s'interprète comme l'épaisseur caractéristique de la surface, est défini par :

$$\xi = \frac{16\pi\epsilon d^5}{c\Delta\rho^2}. \quad (1.A13)$$

On peut montrer que  $\xi$  est aussi la longueur de corrélation dans chacune des deux phases [25, 26].

L'équation 1.A8 permet de calculer la tension de surface  $\gamma_0$ . On trouve :

$$\gamma_0 = \frac{2}{3} \Delta\rho^3 \sqrt{c\pi\epsilon d^5}. \quad (1.A14)$$

Etant donné que  $\xi \sim (T - T_C)^\nu$ , l'épaisseur de la surface diverge au voisinage de la température critique. Par contre, au fur et à mesure que l'on s'éloigne de  $T_C$ , l'épaisseur de la surface diminue pour ne valoir rapidement que quelques angströms

## 1.B Annexe : hamiltonien non local : présentation plus détaillée

L'objet de cette annexe est de compléter le chapitre 1.6 donnant une présentation rapide de la théorie de fonctionnelle de densité, en portant une attention particulière aux effets locaux et non locaux. Certains calculs, lourds et délicats, sont expliqués dans la référence [24].

Nous exprimerons le grand potentiel en fonction de la densité  $\rho(\mathbf{r})$ , nous le minimiserons afin d'obtenir le profil de densité d'équilibre, nous en déduirons le hamiltonien de surface  $\mathcal{H}$  puis l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$ .

### Expression du grand potentiel

Soit  $W(\mathbf{r})$ , le potentiel d'interaction intermoléculaire. Dans la plupart des cas, on peut l'approcher par un potentiel de Lennard-Jones :

$$W(\mathbf{r}) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{d}{r}\right)^{12} - \left(\frac{d}{r}\right)^6 \right]. \quad (1.B1)$$

Il est pertinent [27] de séparer ce potentiel en deux :

$$W(\mathbf{r}) = w_0(r) + w(r), \quad (1.B2)$$

où  $w_0(r)$  inclut les forces répulsives du potentiel de Lennard-Jones, et  $w(r)$  sa partie attractive, si bien que :

$$\begin{cases} w_0(r) = W(r) + \epsilon & \text{si } r < 2^{1/6}d \\ w_0(r) = 0 & \text{si } r \geq 2^{1/6}d \\ w(r) = -\epsilon & \text{si } r < 2^{1/6}d \\ w(r) = W(r) & \text{si } r \geq 2^{1/6}d \end{cases} \quad (1.B3)$$

$W(r)$ ,  $w_0(r)$  et  $w(r)$  sont tracées sur la figure 1.14.

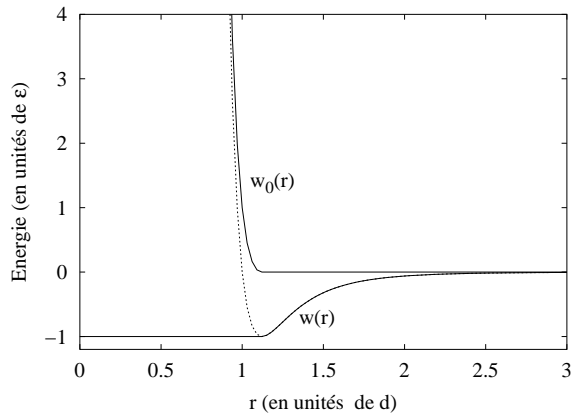


FIG. 1.14 – Séparation du potentiel de Lennard-Jones  $W(r)$  en deux parties, l'une contenant toutes les contributions répulsives ( $w_0(r)$ ), l'autre les contributions attractives ( $w(r)$ ).

L'énergie libre  $f_h$  d'un fluide homogène formé de sphères dures (donc n'interagissant entre elles que par le biais d'un potentiel répulsif ayant la forme de  $w_0(r)$ ), de densité  $\rho$ , a été calculée

par Carnahan et Starling [28] :

$$f_h(\rho) = k_B T \rho \left\{ \ln(\rho \lambda^3) - 1 + \frac{4\eta - 3\eta^2}{(1 - \eta)^2} \right\} \quad (1.B4)$$

où  $\lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$  est la longueur d'onde thermique et  $\eta = (\pi/6)\rho d^3$  est le taux de remplissage aléatoire compact du fluide. Si ce fluide, de potentiel chimique  $\mu$ , est placé dans le champ de pesanteur, son grand potentiel s'écrit :

$$\Omega(\{\rho(\mathbf{r}_{\parallel})\}) = \int_V d\mathbf{r} f_h(\rho(\mathbf{r})) + \mu \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r} m g z \rho(\mathbf{r}), \quad (1.B5)$$

Le grand potentiel  $\Omega(\{\rho(\mathbf{r}_{\parallel})\})$  associé au fluide dont l'interaction intermoléculaire correspond au potentiel de Lennard-Jones  $w_0(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r})$  s'écrit donc :

$$\Omega(\{\rho(\mathbf{r}_{\parallel})\}) = \int_V d\mathbf{r} f_h(\rho(\mathbf{r})) + \mu \int_V d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) + \int_V d\mathbf{r} m g z \rho(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \int_V d\mathbf{r} \int_V d\mathbf{r}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}'), \quad (1.B6)$$

A ce stade, la grande différence avec la théorie de van der Waals est la séparation du potentiel d'interaction en une partie attractive et une partie répulsive. Contrairement à l'équation 1.A1 de l'annexe 1.A, l'effet des forces répulsives est pris en compte dans l'intégrale de  $f_h$ . Nous allons maintenant introduire une autre différence avec le modèle de van der Waals : la prise en compte de fluctuations de hauteur.

## Surfaces isodensités

Avant de déterminer l'expression de la densité  $\rho_{\zeta}(\mathbf{r})$  minimisant le grand potentiel  $\Omega(\{\rho(\mathbf{r}_{\parallel})\})$  pour une forme donnée de la surface, il convient de définir cette dernière. On décrit la position locale de la surface par une fonction  $z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  où  $\mathbf{r}_{\parallel} = (x, y)$  désigne les coordonnées dans le plan horizontal du point  $\mathbf{r} = (x, y, z)$ .

On choisit arbitrairement  $\rho^*$ , une valeur de densité (proche de  $(\rho_l + \rho_g)/2$ ). La fonction  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  est alors définie par :

$$\rho(\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))) = \rho^*. \quad (1.B7)$$

La surface  $z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  ainsi définie correspond à la surface d'isodensité de densité  $\rho^*$ . On suppose que le système est suffisamment proche de l'interface plane pour que  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  soit une fonction simple, mono-évaluée.

L'origine des hauteurs est prise de telle sorte que la surface moyenne corresponde à  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) = 0$ . La forme de la fonction  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  dépend de la valeur choisie pour  $\rho^*$ . Par contre, les grandeurs physiques que nous allons calculer dans la suite n'en dépendent pas. La définition de la surface par  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  est donc physiquement valable.

## Expression de la densité minimisant le grand potentiel pour une forme d'interface donnée

Après avoir choisi une fois pour toute  $\rho^*$ , définissons une surface par l'équation :  $z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ . Nous allons déterminer l'expression du profil  $\rho_{\zeta}(\mathbf{r})$ . Ce dernier minimise le grand potentiel (1.B6) compte-tenu de la contrainte :  $\rho_{\zeta}(\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))) = \rho^*$ .

On formule l'hypothèse que cette minimisation conduit à un profil  $\rho_\zeta$  qui ne dépend localement que de la distance  $u$  entre le point considéré et la surface  $z = \zeta(\mathbf{r}_\parallel)$ . On est donc naturellement conduit à utiliser les coordonnées normales (figure 1.15)  $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_\parallel, u)$ , où  $\mathbf{r}_\parallel$  représente les coordonnées horizontales du point de la surface  $z = \zeta(\mathbf{r}_\parallel)$  le plus proche de  $\mathbf{r}$  et  $u$  est la distance minimale entre la surface et  $\mathbf{r}$ . On écrit donc :

$$\rho_\zeta(\mathbf{r}) = \widehat{\rho}_{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)}(u) \quad (1.B8)$$

où  $\widehat{\rho}_{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)}$  est une fonction paramétrée par  $\mathbf{r}_\parallel$ . Il est intéressant de développer  $\widehat{\rho}_{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)}(u)$  en puis-

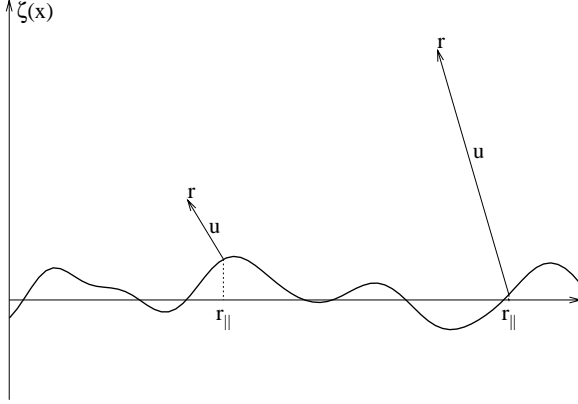


FIG. 1.15 – Définition des coordonnées normales : soit  $\mathbf{r}$ , un point quelconque de l'espace. Soit  $(\mathbf{r}_\parallel, \zeta(\mathbf{r}_\parallel))$  les coordonnées du point de la surface  $z = \zeta(\mathbf{r}_\parallel)$  le plus proche de  $\mathbf{r}$ . Soit  $u$  la distance qui les sépare. Le coordonnées normales de  $\mathbf{r}$  sont, par définition  $(\mathbf{r}_\parallel, u)$ . Il faut noter que  $\mathbf{r}_\parallel$  ne correspond pas aux coordonnées cartésiennes horizontales de  $\mathbf{r}$ .

sances des courbures de la surface.

Pour ce faire, notons  $R_1$  et  $R_2$  les rayons de courbure principaux.  $H$ , la courbure moyenne de la surface et  $K$ , la courbure gaussienne (au point de coordonnées  $(\mathbf{r}_\parallel, z)$ ), sont définies par :

$$H = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \nabla \cdot \left( \frac{\nabla \zeta(\mathbf{r}_\parallel)}{\sqrt{1 + (\nabla \zeta(\mathbf{r}_\parallel))^2}} \right) = \frac{1}{2} \Delta \zeta(\mathbf{r}_\parallel) + \mathcal{O} \left( \left( \frac{\partial^{k \geq 1} \zeta}{\partial x^{k \geq 1} \zeta} \right)^2, \left( \frac{\partial^{k \geq 1} \zeta}{\partial y^{k \geq 1} \zeta} \right)^2 \right), \quad (1.B9)$$

$$K = \frac{1}{R_1 R_2}.$$

On obtient alors :

$$\begin{aligned} \widehat{\rho}_{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)}(u) &= \rho_0(u) + 2H\rho_H(u) + K\rho_K(u) + (2H)^2\rho_{H^2}(u) + \dots \\ &= \rho_0(u) + \delta\rho_{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)}(u), \end{aligned} \quad (1.B10)$$

où  $\rho_0(u)$  est le profil de densité correspondant à une interface plane qui a été calculé au chapitre 1.2 :

$$\left| \begin{aligned} \rho_0(u) &= \bar{\rho} - \frac{1}{2} \Delta \rho \bar{\rho}_0 \left( \frac{u}{\xi} \right) \\ \text{avec } \bar{\rho}_0(x) &= \tanh \frac{x}{2}. \end{aligned} \right. \quad (1.B11)$$

L'immense intérêt des coordonnées normales vient de ce que ni  $\rho_K(u)$ ,  $\rho_H(u)$  ou  $\rho_{H^2}(u)$  ne dépendent de  $\mathbf{r}_\parallel$ .

Nous verrons que  $\rho_K(u)$  et  $\rho_{H^2}(u)$  sont sans importance pour notre étude. On prend  $\rho_H(u)$  de

la forme (voir la figure 1.16) :

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_H(u) = C_H \Delta \rho \xi \bar{\rho}_H \left( \frac{u}{\xi} \right) \\ \text{avec } \bar{\rho}_H(x) = \frac{1}{4\pi} \frac{x \sinh \frac{x}{2}}{\cosh^2 \frac{x}{2}} \end{array} \right. \quad (1.B12)$$

où  $C_H = 0,25$  (théorie de Landau).

Il est physiquement important d'avoir  $\rho_H(u) > 0$  : cela signifie que  $\hat{\rho}_{f(\mathbf{r}_{\parallel})}(u) < \rho_0(u)$  lorsque

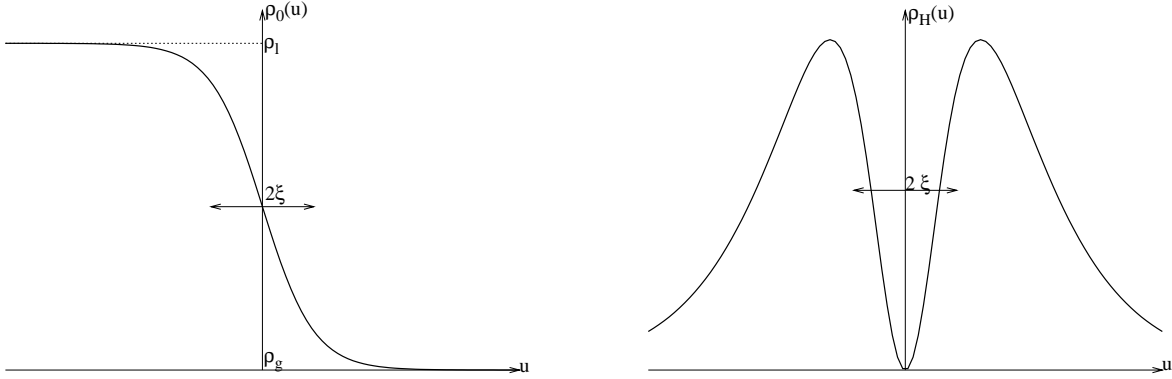


FIG. 1.16 –  $\rho_0(u)$  et  $\rho_H(u)$ , tracées à partir des équations 1.B11 et 1.B12.  $\rho_0(u)$  est le profil déterminé par la théorie de van der Waals. Comme précisé dans le texte,  $\rho_H$  est positif.  $\rho_H$  est nul en zéro par définition de  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ , et tend vers zéro à l'infini.

$H < 0$ , c'est-à-dire lorsque la surface correspond localement au haut d'une vague, et que  $\hat{\rho}_{f(\mathbf{r}_{\parallel})}(u) > \rho_0(u)$  lorsque  $H > 0$ , c'est-à-dire lorsque la surface est courbée vers l'intérieur du liquide; en effet, un point apparaît plus profond lorsqu'il est au creux d'une vague.

L'équation 1.B10 permet de calculer en tout point, pour une surface  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ , la densité à l'aide de dérivées de  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  et de fonctions dépendant de  $u$ ,  $\mathbf{r}_{\parallel}$  et  $u$  étant ici les coordonnées normales. Or, il est maintenant intéressant de revenir aux coordonnées cartésiennes, par exemple pour évaluer le grand potentiel via l'équation 1.B6. Le changement de variables est délicat :

- lorsque le point courant  $\mathbf{r}$  est près de la surface (c'est-à-dire lorsque  $u$  est petit devant les rayons de courbure principaux), la distance la plus courte se parcourt suivant la normale à l'interface. Le changement de variables s'écrit alors :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_{\parallel x} \\ \mathbf{r}_{\parallel y} \\ \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \end{pmatrix} + u \mathbf{n}(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (1.B13)$$

- par contre, lorsque le point courant  $\mathbf{r}$  est loin de la surface (c'est-à-dire lorsque  $u$  est petit devant les rayons de courbure principaux), le changement de variables est proche de l'identité :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{r}_{\parallel x} \\ \mathbf{r}_{\parallel y} \\ u \end{pmatrix}, \quad (1.B14)$$

- pour des distances intermédiaires, le changement de variables peut même, pour certaines surfaces, ne pas être régulier : deux points de la surface peuvent par exemple être équidistants du point courant  $\mathbf{r}$ !

Mais étant donné que la densité aux points  $\mathbf{r}$  éloignés de la surface est peu affectée par la courbure (par exemple,  $H \times \rho_H(u) \ll \Delta\rho$  si  $u < \xi$ , ce qui est toujours le cas pour des surfaces asymptotiquement planes), l'erreur commise sur  $\rho_\zeta(x, y, z)$  est négligeable si l'on adopte le changement de variables défini par l'équation 1.B13 pour tout  $\mathbf{r}$ .

## Expression du hamiltonien non-local

Le hamiltonien de surface correspond au coût en énergie libre dû à la déviation de la surface du liquide, décrite par  $\zeta(\mathbf{r}_\parallel)$ , par rapport à la surface plane. Ainsi :

$$\mathcal{H}(\{\rho_\zeta(\mathbf{r}_\parallel)\}) = \Omega(\{\rho_\zeta(\mathbf{r}_\parallel)\}) - \Omega(\{\rho_0\}). \quad (1.B15)$$

En posant :

$$\mu_h(\rho) = \frac{\partial f_h(\rho)}{\partial \rho}, \quad (1.B16)$$

on en déduit, d'après l'équation 1.B6, et après intégration par parties :

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\{\zeta(\mathbf{r}_\parallel)\}) = & - \int_A d\mathbf{r}_\parallel \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ z\mu + \frac{mg}{2} z^2 \right] \left[ \frac{\partial \rho_\zeta(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial \rho_0(z)}{\partial z} \right] \\ & - \int_A d\mathbf{r}_\parallel \int_{-\infty}^{\infty} dz \left[ z\mu_h(\rho_\zeta(\mathbf{r})) \frac{\partial \rho_\zeta(\mathbf{r})}{\partial z} - z\mu_h(\rho_\zeta(\mathbf{r})) \frac{\partial \rho_0(z)}{\partial z} \right] \\ & - \frac{1}{2} \int \int_A d\mathbf{r}_\parallel d\mathbf{r}'_\parallel \int \int_{-\infty}^{\infty} dz dz' w^{(2)}(|\mathbf{r}_\parallel - \mathbf{r}'_\parallel|, z - z') \left[ \frac{\partial \rho_\zeta(\mathbf{r})}{\partial z} \frac{\partial \rho_\zeta(\mathbf{r}')}{\partial z'} - \frac{\partial \rho_0(\mathbf{r})}{\partial z} \frac{\partial \rho_0(\mathbf{r}')}{\partial z'} \right] \\ & + w^{(0)} \bar{\rho} \int_A d\mathbf{r}_\parallel \int_{-\infty}^{\infty} dz z \left( \frac{\partial \rho_\zeta(\mathbf{r})}{\partial z} - \frac{\partial \rho_0(\mathbf{r})}{\partial z} \right). \end{aligned} \quad (1.B17)$$

où  $w^{(0)}$  et  $w^{(2)}(|\mathbf{r}_\parallel|, z)$  sont définis par :

$$w^{(0)} = - \int d\mathbf{r} w(|\mathbf{r}|) > 0 \quad (1.B18)$$

$$w^{(2)}(|\mathbf{r}_\parallel|, z) = \int_0^z dz' \int_0^{z'} dz'' w\left(\sqrt{|\mathbf{r}_\parallel|^2 + z''^2}\right). \quad (1.B19)$$

On a donc obtenu l'expression du hamiltonien de surface  $\mathcal{H}$  sous la forme d'une fonctionnelle de la densité  $\rho_f$ . Sachant exprimer  $\rho_f$  sous la forme d'une fonctionnelle de  $\zeta$ , tous les éléments sont réunis pour le calcul de  $\mathcal{H}$  sous la forme d'une fonctionnelle de  $\zeta(\mathbf{r}_\parallel)$ .

Après application du changement de variables défini par l'équation 1.B13 dans les intégrales de l'équation 1.B17, on obtient, en négligeant<sup>v</sup> les termes d'ordres supérieurs ou égaux à  $[\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})]^3$  :

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\}) &= \overbrace{\frac{1}{2}\Delta m \rho g \int_{A_{\parallel}} d^2\mathbf{r}_{\parallel} \left( \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})^2 - 2\delta_H (\nabla\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 \right)}^{\mathcal{H}_g(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})} + \overbrace{\frac{1}{2}\kappa \int_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} (\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2}^{\mathcal{H}_l(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})} \\
&+ \underbrace{\int \int_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} d\mathbf{r}'_{\parallel} \left[ h_0(\delta\mathbf{r}_{\parallel})(\delta\zeta)^2 + \kappa_0^{(H)}(\delta\mathbf{r}_{\parallel})\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\delta\zeta - \frac{1}{2}\kappa_0^{(HH)}(\delta\mathbf{r}_{\parallel})\Delta\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\Delta\zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}) \right]}_{\mathcal{H}_{nl}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})} \\
&= \mathcal{H}_g(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\}) + \mathcal{H}_l(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\}) + \mathcal{H}_{nl}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})
\end{aligned} \tag{1.B20}$$

Pour écrire l'équation 1.B20, on a posé :

$$\delta\mathbf{r}_{\parallel} = \mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel}, \tag{1.B21}$$

$$\delta\zeta = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) - \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}), \tag{1.B22}$$

$$\delta_H = \frac{1}{\Delta\rho} \int_{-\infty}^{\infty} du \rho_H(u), \tag{1.B23}$$

$$\kappa = \int_{-\infty}^{\infty} du \left. \frac{\partial^2 f_h(\rho)}{\partial\rho^2} \right|_{\rho=\rho_0(u)} [\rho_H(u)]^2, \tag{1.B24}$$

$$h_0(\delta\mathbf{r}_{\parallel}) = -\frac{1}{4} \int \int_{-\infty}^{\infty} dud'u'w \left[ \sqrt{(\delta\mathbf{r}_{\parallel})^2 + (\delta u)^2} \right] \frac{\partial\rho_0(u)}{\partial u} \frac{\partial\rho_0(u')}{\partial u'} > 0, \tag{1.B25}$$

$$\kappa_0^{(H)}(\delta\mathbf{r}_{\parallel}) = \int \int_{-\infty}^{\infty} dud'u'w \left[ \sqrt{(\delta\mathbf{r}_{\parallel})^2 + (\delta u)^2} \right] \rho_H(u) \frac{\partial\rho_0(u')}{\partial u'} > 0, \tag{1.B26}$$

$$\kappa_0^{(HH)}(\delta\mathbf{r}_{\parallel}) = - \int \int_{-\infty}^{\infty} dud'u'w \left[ \sqrt{(\delta\mathbf{r}_{\parallel})^2 + (\delta u)^2} \right] \rho_H(u)\rho_H(u') > 0. \tag{1.B27}$$

$\mathcal{H}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\})$  se décompose naturellement en la somme de trois termes (équation 1.B20) :

- $\mathcal{H}_g$  est l'énergie de pesanteur lorsque le profil de l'interface est décrit par  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ .  $\rho_H(u)$  est, contrairement à  $\rho_0(u)$ , pair (les fluctuations entraînent une dissymétrie du profil, équations 1.B11 et 1.B12), d'où le terme en  $(\nabla\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}))^2$ .
- $\mathcal{H}_l$  est l'énergie de courbure de l'interface, provenant de la distorsion du profil de densité. Il correspond à la contribution des forces répulsives du potentiel de Lennard-Jones ( $w_0(\mathbf{r})$ ).  $\kappa$  est le module de la rigidité de courbure locale de l'interface.

---

<sup>v</sup>Cette approximation, dite gaussienne, permet un découplage des modes lorsque l'on passe dans l'espace de Fourier. L'apparition d'une rigidité de courbure dans l'expression du hamiltonien prouvera *a posteriori* que cette simplification est valable pour modéliser les ondes capillaires.



–  $\mathcal{H}_{nl}$  est la contribution des forces attractives du potentiel de Lennard-Jones ( $w(\mathbf{r}_{\parallel})$ ).

### Energie de surface effective

Le hamiltonien ne faisant plus apparaître que des termes quadratiques en  $f$ , une étude dans l'espace de Fourier est particulièrement bien adaptée. Pour ce faire, définissons les fonctions suivantes :

$$\tilde{\zeta}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) = \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \tilde{\zeta}(\mathbf{q}_{\parallel}), \quad (1.B28)$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} w(\sqrt{\mathbf{r}_{\parallel}^2 + u^2}) \\ &= 2\pi \int_0^{\infty} dr_{\parallel} r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}) w(\sqrt{r_{\parallel}^2 + u^2}), \end{aligned} \quad (1.B29)$$

avec la fonction de Bessel  $J_0(x)$ ,

$$\begin{aligned} \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel}) &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} h_0(\mathbf{r}_{\parallel}) \\ &= -\frac{1}{4} \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u - u') \frac{\partial \rho_0(u)}{\partial u} \frac{\partial \rho_0(u')}{\partial u'}, \end{aligned} \quad (1.B30)$$

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_0^{(H)}(\mathbf{q}_{\parallel}) &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \kappa_0^{(H)}(\mathbf{r}_{\parallel}) \\ &= \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u - u') \rho_H(u) \frac{\partial \rho_0(u')}{\partial u'}, \end{aligned} \quad (1.B31)$$

et

$$\begin{aligned} \tilde{\kappa}_0^{(HH)}(\mathbf{q}_{\parallel}) &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{-i\mathbf{q}_{\parallel}\mathbf{r}_{\parallel}} \kappa_0^{(HH)}(\mathbf{r}_{\parallel}) \\ &= \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u - u') \rho_H(u) \rho_H(u'), \end{aligned} \quad (1.B32)$$

Le hamiltonien  $\mathcal{H}(\{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\}) = \mathcal{H}(\{\tilde{\zeta}(\mathbf{q}_{\parallel})\})$  se réécrit à l'aide de ces fonctions :

$$\mathcal{H}(\{\tilde{\zeta}(\mathbf{q}_{\parallel})\}) = \int \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}}{(2\pi)^2} \frac{1}{2} |\tilde{\zeta}(\mathbf{q}_{\parallel})|^2 \left[ mg\Delta\rho \times (1 - 2\delta_H \mathbf{q}_{\parallel}^2) + \gamma(\mathbf{q}_{\parallel}) \mathbf{q}_{\parallel}^2 \right], \quad (1.B33)$$

où  $\gamma(\mathbf{q}_{\parallel})$  est l'énergie de surface effective dépendant du vecteur d'onde  $\mathbf{q}_{\parallel}$ <sup>vi</sup> :

$$\gamma(\mathbf{q}_{\parallel}) = \underbrace{4 \frac{\tilde{h}_0(0) - \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel})}{q_{\parallel}^2} + 2 [\tilde{\kappa}_0^{(H)}(\mathbf{q}_{\parallel}) - \tilde{\kappa}_0^{(H)}(0)] - \tilde{\kappa}_0^{(HH)}(\mathbf{q}_{\parallel}) \mathbf{q}_{\parallel}^2}_{\text{effet de } w(r)} + \underbrace{\kappa \mathbf{q}_{\parallel}^2}_{\text{effet de } w_0(r)} + \mathcal{O}(q_{\parallel}^4). \quad (1.B34)$$

<sup>vi</sup>En effet,  $\gamma(\mathbf{q}_{\parallel})$  est le préfacteur du terme en  $q_{\parallel}^2$  dans l'expression du hamiltonien, de la même manière que la tension de surface  $\gamma$  au paragraphe 1.3.2

Les équations 1.B33 et 1.B34 donnent le coût en énergie libre lors d'une déformation de la surface, en fonction du potentiel d'interaction  $W(\mathbf{r}) = w_0(\mathbf{r}) + w(\mathbf{r})$ .

Il est possible de dégager plusieurs propriétés de  $\gamma(q_{\parallel})$  :

- La tension de surface macroscopique  $\gamma_0$  est définie par :

$$\gamma_0 = \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} \gamma(q_{\parallel}) \quad (1.B35)$$

et vaut donc :

$$\begin{aligned} \gamma_0 &= \lim_{q_{\parallel} \rightarrow 0} 4 \frac{\tilde{h}_0(0) - \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel})}{q_{\parallel}^2} \\ &= \frac{1}{2} \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}''(0, u - u') \frac{\partial \rho_0(u)}{\partial u} \frac{\partial \rho_0(u')}{\partial u} > 0 \end{aligned} \quad (1.B36)$$

avec

$$\tilde{w}'' = \left. \frac{\partial^2 \tilde{w}(q_{\parallel}, u)}{\partial q_{\parallel}^2} \right|_{q_{\parallel}=0} = -\pi \int_0^{\infty} dr_{\parallel} r_{\parallel}^3 w(\sqrt{r_{\parallel}^2 + u^2}) > 0. \quad (1.B37)$$

- La tension de surface macroscopique est donnée par la limite (finie) de  $\gamma(q_{\parallel})$  lorsque  $q_{\parallel} \rightarrow 0$ . Le terme suivant du développement de  $\gamma(q_{\parallel})$  aux petits  $q_{\parallel}$  fait intervenir, par le biais du terme :

$$4 \frac{\tilde{h}_0(0) - \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel})}{q_{\parallel}^2}, \quad (1.B38)$$

la quatrième dérivée en zéro de  $q_{\parallel} \mapsto \tilde{w}(q_{\parallel}, u)$ . Or, cette dernière n'est pas définie pour un potentiel en  $r^{-6}$  ( $r \rightarrow \infty$ ), ce qui est le cas d'une interaction de type Lennard-Jones. On en déduit que le comportement de  $\gamma(q_{\parallel})$  est non-analytique aux petits  $q_{\parallel}$  (équation 1.63).

- Puisque la limite de  $w(\mathbf{r})$  en 0 est finie, que  $w(\mathbf{r})$  tend vers 0 à l'infini, on a :

$$\lim_{q_{\parallel} \rightarrow \infty} \tilde{w}(q_{\parallel}, u) = 0 \quad \forall u, \quad (1.B39)$$

ce qui permet de déduire, d'après l'équation 1.B34, que :

$$\gamma_0(q_{\parallel}) \sim \kappa q_{\parallel}^2 \quad \text{lorsque } q_{\parallel} \rightarrow \infty. \quad (1.B40)$$

La rigidité de courbure locale  $\kappa$  est donc le terme dominant du hamiltonien à petite échelle ( $q_{\parallel} \rightarrow \infty$ ), qui se comporte alors comme un hamiltonien de Helfrich.  $\kappa$  est positif (équation 1.B26), l'équation 1.B40 montre que :

$$\lim_{q_{\parallel} \rightarrow \infty} \gamma(q_{\parallel}) = +\infty, \quad (1.B41)$$

et donc que la surface est stable vis à vis des perturbations de petits vecteurs d'ondes, l'énergie associée tendant vers l'infini. Cela rend en particulier superflue la coupure aux petites longueurs d'onde à  $q_{\parallel} = r_0^{-1}$  du paragraphe 1.3 et justifie (pour peu que  $\kappa \gg 0, 12k_B T$ ) l'approximation gaussienne (où l'on se limite aux termes quadratiques en  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ ).

L'équation 1.B40 a donc des implications physiques fondamentales pour l'étude des fluctuations de surfaces.

## Approximation du profil mou

L'expression de  $\gamma(q_{\parallel})$  fait intervenir des intégrales multiples (par exemple dans l'équation 1.B30) que l'on ne sait malheureusement pas calculer analytiquement. On peut cependant, sous certaines conditions, faire des approximations conduisant à des expressions plus facilement calculables. Reprenons l'expression 1.B30 donnant  $\tilde{h}_0$  en fonction du vecteur d'onde  $\mathbf{q}_{\parallel}$  :

$$\begin{aligned}\tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel}) &= -\frac{1}{4} \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u - u') \frac{\partial \rho_0(u)}{\partial u} \frac{\partial \rho_0(u')}{\partial u'} \\ &= -\frac{1}{4} \int \int_{-\infty}^{\infty} du du' \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u + u')\end{aligned}\tag{1.B42}$$

$\tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u)$  étant très piqué autour de  $u = 0$  (voir la figure 1.17), les valeurs où l'intégrant contribue dans l'intégrale sur  $u$  sont celles pour lesquelles  $u \simeq 0$ . En supposant que les dérivées de  $\rho_0$  varient beaucoup plus lentement autour de  $u = 0$  (ce qui revient à dire que  $d \ll \xi$ ), on écrit :

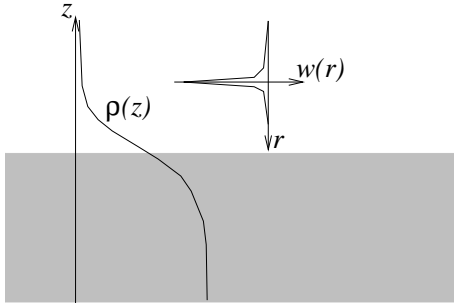


FIG. 1.17 - *Approximation du profil mou :  $\tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u)$  est très piqué autour de  $u = 0$  (longueur caractéristique  $d$ ) alors que  $\rho_0(u)$  varie plus lentement (longueur caractéristique  $\xi$ ). L'approximation consiste à considérer qu'en chaque point,  $\rho_0$  est constant sur la distance  $d$ .*

$$\frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u + u') = \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') + u \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial u^2}(u') + \frac{u^2}{2} \frac{\partial^3 \rho_0}{\partial u^3}(u') + \dots,$$

et donc,

$$\begin{aligned}\tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel}) &= -\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') \times \underbrace{\frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') + u \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') \times \frac{\partial^2 \rho_0}{\partial u^2}(u') + \dots}_{\substack{\text{fonction} \\ \text{impaire de} \\ u \Rightarrow 0}} \\ &\simeq -\frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} du' \int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') \times \frac{\partial \rho_0}{\partial u}(u') \\ &\simeq -\frac{1}{4} \left[ \int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) \right] \times \left[ \int_{-\infty}^{\infty} du \left( \frac{\partial \rho_0(u)}{\partial u} \right)^2 \right]\end{aligned}\tag{1.B43}$$

L'intégrale de  $\tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u)$  n'est autre que la transformée de Fourier (à trois dimensions) de  $w(\mathbf{r})$ , calculée pour  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\parallel}$ .  $w(\mathbf{r})$  étant à symétrie sphérique, on en déduit que :

$$\int_{-\infty}^{\infty} du \tilde{w}(\mathbf{q}_{\parallel}, u) = \tilde{w}(q_{\parallel})\tag{1.B44}$$

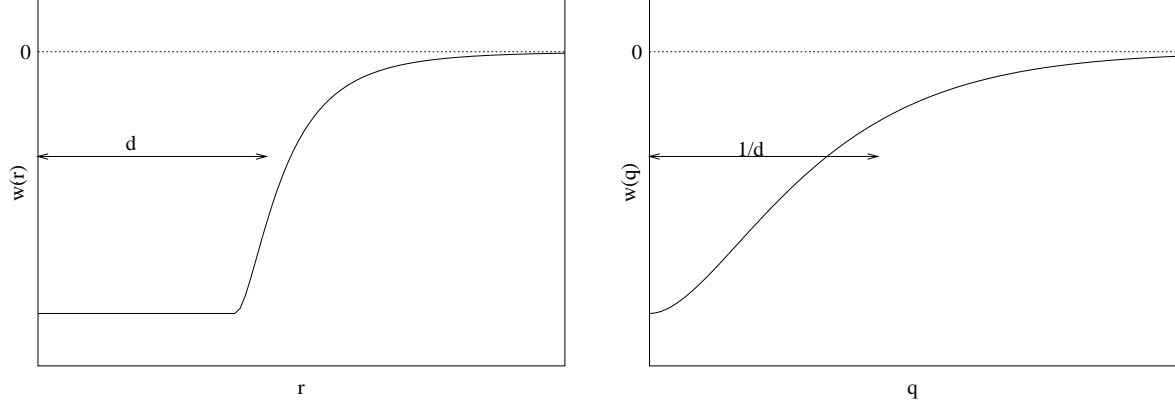


FIG. 1.18 – Sur la figure de gauche, on a à nouveau tracé le potentiel d'interaction  $w(r)$  défini par les équations 1.B3. La transformée de Fourier de  $w(r)$  n'est malheureusement pas calculable. On peut cependant en donner l'allure (figure de droite), ce qui permet de déduire des propriétés de  $\gamma(q_{\parallel})$  sans faire d'hypothèse supplémentaire sur  $w(r)$ .

où  $\tilde{w}(\mathbf{q})$  est définie naturellement par :

$$\tilde{w}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}} w(\mathbf{r}) \quad (1.B45)$$

On en déduit l'expression de  $\tilde{h}_0$  :

$$\left| \begin{array}{l} \tilde{h}_0(\mathbf{q}_{\parallel}) = -\frac{(\Delta\rho)^2}{16\xi} I_0 \tilde{w}(q_{\parallel}) \\ \text{avec } I_0 = \int_{-\infty}^{\infty} dx \left( \frac{\partial \rho_0(x)}{\partial x} \right)^2 > 0 \quad (= \frac{2}{3}) \end{array} \right. \quad (1.B46)$$

On peut tenir le même raisonnement, avec la même approximation, pour calculer  $\tilde{\kappa}_0^{(H)}$  et  $\tilde{\kappa}_0^{(HH)}$ . On trouve :

$$\left| \begin{array}{l} \tilde{\kappa}_0^{(H)}(\mathbf{q}_{\parallel}) = -\frac{1}{2} C_H (\Delta\rho)^2 \xi I_H \tilde{w}(q_{\parallel}) \\ \text{avec } I_H = \int_{-\infty}^{\infty} dx \bar{\rho}_H(x) \frac{\partial \bar{\rho}_0(x)}{\partial x} > 0 \quad (= \frac{1}{12}), \end{array} \right. \quad (1.B47)$$

$$\left| \begin{array}{l} \tilde{\kappa}_0^{(HH)}(\mathbf{q}_{\parallel}) = -C_H^2 (\Delta\rho)^2 \xi^3 I_{HH} \tilde{w}(q_{\parallel}) \\ \text{avec } I_{HH} = \int_{-\infty}^{\infty} dx (\bar{\rho}_H(x))^2 > 0 \quad (= \frac{1}{36} + \frac{1}{3\pi^2}). \end{array} \right. \quad (1.B48)$$

Physiquement, ces approximations reviennent à dire que le profil de densité perpendiculaire varie peu sur la distance d'action du potentiel attractif  $w(r)$ . Elles portent le nom de *product approximation* dans la référence [24], et reviennent, comme dans l'approche de van der Waals, à faire un développement en gradient carré.

L'équation 1.B34 se simplifie alors en :

$$\gamma(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{1}{4} \frac{(\Delta\rho)^2}{\xi q_{\parallel}^2} I_0 [\tilde{w}(q_{\parallel}) - \tilde{w}(0)] - C_H (\Delta\rho)^2 \xi I_H [\tilde{w}(q_{\parallel}) - \tilde{w}(0)] + C_H^2 (\Delta\rho)^2 \xi^3 I_{HH} q_{\parallel}^2 \tilde{w}(q_{\parallel}) + \kappa q_{\parallel}^2. \quad (1.B49)$$

$\gamma(q_{\parallel})$  s'écrit comme la somme de quatre termes :

- le premier terme est la contribution des forces attractives entre les molécules correspondant au profil de densité  $\rho_0$  calculé par van der Waals. Il s'agit (d'après la figure 1.18) d'une fonction décroissante de  $q_{||}$ , tendant vers 0 à l'infini;
- le deuxième terme est la contribution des forces attractives entre les molécules du profil  $\rho_0$  et de  $\rho_H$ . Il s'agit d'une fonction décroissante de  $q_{||}$  et bornée (d'après la figure 1.18) ;
- le troisième terme est la contribution des forces attractives entre les molécules en excès (algébriquement) due à la courbure ( $\rho_H$ ) ; il s'agit d'une fonction non monotone ;
- le dernier terme est la contribution totale des forces répulsives.

Il est possible d'écrire l'équation 1.B49 sous une forme un peu plus compacte :

$$\gamma(q_{||}) = \left( \frac{1}{6} \frac{(\Delta\rho)^2}{\xi q_{||}^2} - \frac{1}{12} C_H (\Delta\rho)^2 \xi \right) (\tilde{w}(q_{||}) - \tilde{w}(0)) + \left( \frac{1}{36} + \frac{1}{3\pi^2} \right) C_H^2 (\Delta\rho)^2 \xi^3 q_{||}^2 \tilde{w}(q_{||}) + \kappa q_{||}^2 \quad (1.B50)$$

### Calcul de la rigidité de courbure locale $\kappa$

De manière générale, on a, pour un fluide homogène, dans le cadre de la séparation du potentiel en une partie attractive et une partie répulsive (équation 1.B3) :

$$\xi^2 = -\rho^2 K_T \int d\mathbf{r} r^2 w(r) \quad (1.B51)$$

où

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_{T,N} = \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{\partial^2 f_h(\rho)}{\partial \rho^2} + \tilde{w}(0) \right)^{-1}. \quad (1.B52)$$

$K_T$  est la compressibilité isotherme du liquide.  $\xi$  est alors la longueur de corrélation dans le liquide<sup>vii</sup>, qui dépend de la densité  $\rho$ . Cette longueur de corrélation s'identifie au paramètre  $\xi$  des profils de densité au voisinage de l'interface (équations 1.B11 et 1.B12). Des équations 1.B51 et 1.B52, on déduit facilement que :

$$\tilde{w}(0) + \frac{\partial^2 f_h(\rho)}{\partial \rho^2} = \frac{1}{2\xi^2} \tilde{w}''(0) \quad (1.B53)$$

où  $\xi = \xi(\rho)$  et  $\tilde{w}''$  est la dérivée seconde de la fonction  $\tilde{w}(q)$ . On peut maintenant exprimer la rigidité  $\kappa$  en fonction de la longueur de corrélation et de la partie attractive du potentiel d'interaction :

$$\begin{aligned} \kappa &= \int_{-\infty}^{\infty} du \left. \frac{\partial^2 f_h(\rho)}{\partial \rho^2} \right|_{\rho=\rho_0(u)} [\rho_H(u)]^2 \\ &\simeq \left( \frac{1}{2\xi^2} \tilde{w}''(0) - \tilde{w}(0) \right) \int_{-\infty}^{\infty} du [\rho_H(u)]^2 \\ &= \left( \frac{1}{2\xi^2} \tilde{w}''(0) - \tilde{w}(0) \right) (\Delta\rho)^2 C_H^2 \xi^3 I_{HH} \\ &= \left( \frac{1}{36} + \frac{1}{3\pi^2} \right) \left( \frac{1}{2\xi^2} \tilde{w}''(0) - \tilde{w}(0) \right) (\Delta\rho)^2 C_H^2 \xi^3 \end{aligned} \quad (1.B54)$$

---

<sup>vii</sup>La longueur de corrélation dans le liquide est le second moment de la fonction de corrélation  $G(|r_1 - r_2|) = \langle \rho(r_1)\rho(r_2) \rangle - \langle \rho(r_1) \rangle \langle \rho(r_2) \rangle$ .

La deuxième égalité repose sur l'approximation détaillée dans [24] où l'on néglige les variations de la longueur de corrélation de volume au voisinage de l'interface.

### Expression approchée de l'interaction à longue portée $w(r)$

Les équations 1.B50 et 1.B54 permettent d'exprimer l'énergie de surface dépendant de l'échelle  $\gamma(q_{\parallel})$  en fonction de  $C_H$ ,  $\xi$  et de la partie attractive du potentiel d'interaction. Connaissant le potentiel d'interaction (équation 1.B1), on peut en déduire l'expression de  $\gamma(q_{\parallel})$  en fonction de  $C_H$ ,  $\xi$  et des paramètres du potentiel de Lennard-Jones. Ces derniers sont, pour de nombreux liquides, connus : il sera possible de comparer les résultats théoriques aux résultats expérimentaux.

$w(r)$  apparaît dans les équations 1.B50 et 1.B54 à travers sa transformée de Fourier. Or, l'expression de  $w(r)$  issue de l'équation 1.B3 fait apparaître une singularité pour  $r = 2^{1/6}d$  si bien que la transformée de Fourier n'est pas calculable. Pour lever cette difficulté, on approche  $w(r)$  par une fonction régulière, dont on sait calculer la transformée de Fourier. On prendra :

$$w(r) = -\frac{w_0 r_0^6}{(r_0^2 + r^2)^3} \quad (1.B55)$$

où  $w_0$  et  $r_0$  sont à définir.

Les vecteurs d'onde  $q_{\parallel}$  accessibles varient sur un grand domaine  $q_{\parallel} \in [0; 2\pi/d]$ . La transformée de Fourier de  $w(r)$  doit donc être calculée pour ces vecteurs d'onde : le potentiel  $w(\mathbf{r})$  doit reproduire les détails de la partie attractive de  $W(\mathbf{r})$  sur le domaine :  $r \in [d; +\infty]$ . Ainsi, la queue ( $r \rightarrow \infty$ ) de  $w(r)$  doit être la plus fidèle possible, ce qui impose de prendre :

$$w_0 r_0^6 = 4\epsilon d^6. \quad (1.B56)$$

Il reste un degré de liberté dans le choix du couple  $(w_0, r_0)$ . La référence [24] propose de prendre  $r_0 = 2^{1/3}d$  de sorte que  $w(r=0) = \epsilon$  (figure 1.19). Les résultats seront qualitativement corrects, mais assez approximatifs lorsque  $q_{\parallel} \sim 2\pi/2d$  (l'expression 1.B55 donnant des valeurs significativement différentes du potentiel original lorsque  $r \sim d$ ).

Le choix du couple  $(w_0, r_0)$  peut aussi se faire en ajustant l'expression 1.B55 sur le potentiel original (équation 1.B3), pour  $r \in [d; +\infty]$  (figure 1.20), ce qui permet d'obtenir de bonnes valeurs de  $\tilde{w}$  pour toutes la valeurs de  $q_{\parallel}$  intéressantes. Lorsque  $r \leq d$ , l'expression 1.B55 s'éloigne de  $w(r)$  : le calcul de la transformée de Fourier n'est plus correct pour  $q_{\parallel} \geq 2\pi/d$ .

### Expression finale de l'énergie de surface effective $\gamma(q_{\parallel})$

Compte tenu de la forme choisie pour  $w(r)$  (équation 1.B55), on obtient :

$$\begin{aligned} \tilde{w}(q_{\parallel}) &= \tilde{w}(0) \left(1 + q_{\parallel} r_0\right) e^{-q_{\parallel} r_0}, \\ \tilde{w}(0) &= -w^{(0)} = -\frac{\pi^2 r_0^3 w_0}{4}, \\ \tilde{w}''(0) &= -\tilde{w}(0) r_0^2. \end{aligned} \quad (1.B57)$$

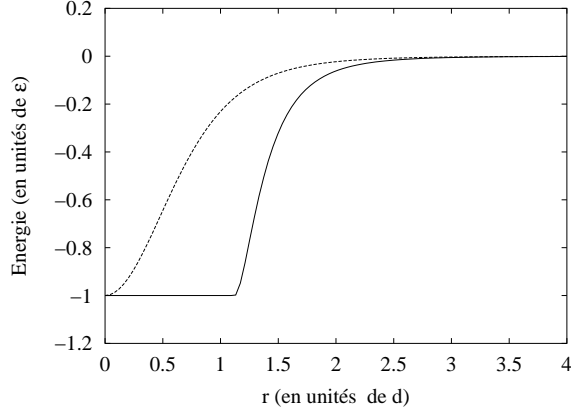


FIG. 1.19 – Comparaison entre les parties attractives du potentiel d'interaction calculées d'après les expressions 1.B3 (ligne continue) et 1.B55 (pointillés,  $-\frac{w_0 r_0^6}{(r_0^2+r^2)^3}$ ). Conformément à la référence [24], on a pris :  $w_0 = \epsilon$  et  $r_0 = 2^{1/3}d$ .

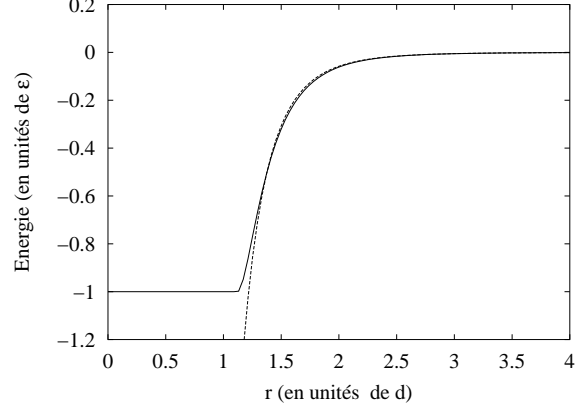


FIG. 1.20 – Comparaison entre les parties attractives du potentiel d'interaction calculées d'après les expressions 1.B3 (ligne continue) et 1.B55 (pointillés). La valeur de  $r_0$  a été déterminée par un ajustement pour  $r \in [d : +\infty]$ .

On en déduit alors, d'après les équations 1.B50 et 1.B54, l'expression de l'énergie effective de surface :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma(q_{\parallel})}{\gamma_0} &= \left[ 2 - C_H q_{\parallel}^2 \xi^2 \right] \frac{1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0}}{q_{\parallel}^2 r_0^2} \\ &+ \left( \frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \right) C_H^2 q_{\parallel}^2 \xi^2 \left[ \frac{1}{2} + \left( \frac{\xi}{r_0} \right)^2 \left( 1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0} \right) \right] \\ &+ \mathcal{O} \left( (r_0 q_{\parallel})^4 \right). \end{aligned} \quad (1.B58)$$

Le comportement de l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$  est très riche (figure 1.10) :

- $\gamma(q_{\parallel})$  est une fonction décroissante pour  $q_{\parallel} < q_{\parallel}^{min}$  : l'énergie effective de surface part de sa valeur macroscopique  $\gamma_0$  pour  $q_{\parallel} = 0$  et diminue de façon non négligeable (de plusieurs dizaines de pour-cent) jusqu'à un minimum. Cette décroissance vient de l'interaction attractive entre les molécules : de manière imagée, lorsque la longueur d'onde caractéristique d'une fluctuation est de l'ordre de la portée de  $w(r)$ , les molécules s'attirent d'une crête à l'autre, entraînant une diminution de l'énergie du système.
- $\gamma(q_{\parallel})$  est ensuite une fonction croissante : l'effet de la rigidité de courbure se fait sentir aux grands vecteurs d'onde : en effet, la courbure étant proportionnelle à  $q_{\parallel}^4$ , le profil de l'interface (via  $\rho_H(u)$ ) est fortement déformé aux petites échelles.

Compte tenu de l'approximation gaussienne, le spectre des fluctuations thermiques de hauteur se déduit immédiatement de  $\gamma(q_{\parallel})$  :

$$\langle \zeta(-q_{\parallel}) \zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{k_B T}{\Delta \rho m g (1 - 2\delta_H q_{\parallel}^2) + \gamma(q_{\parallel}) q_{\parallel}^2}. \quad (1.B59)$$

# Chapitre 2

## Mesure des fluctuations d'une interface par diffusion de rayons x : description générale

Le but est d'étudier les fluctuations de hauteur de surfaces liquides. La longueur d'onde  $\lambda$  des rayons x (de l'ordre de l'angström) est adaptée aux échelles caractéristiques des phénomènes interfaciaux qui nous intéressent. Nous allons voir comment l'interaction des rayons x avec les surfaces liquides permet d'obtenir des informations statistiques essentielles sur les interfaces.

### 2.1 Présentation de la diffusion diffuse

L'expérience décrite par la figure 2.1 consiste à mesurer le nombre de photons se propageant dans la direction d'un détecteur situé derrière une surface liquide placée sous un faisceau parallèle de rayons x. La surface peut être une surface nue ou une surface sur laquelle a été déposé un film moléculaire.

Le signal mesuré par le détecteur est présenté par la figure 2.2 : il est très piqué autour de  $\psi^{sc} = 0$ . En effet, la surface réfléchit l'onde incidente dans la direction spéculaire. Mesurer l'intensité du pic en fonction de l'angle d'incidence  $\theta^{in}$  revient à faire une expérience de **réflectivité** [29, 30, 31, 32]. Lorsque la réflexion est totale (incidence en dessous de l'angle critique), l'intensité mesurée se confond avec l'intensité du faisceau incident <sup>1</sup> (figure 2.2).

Mais lorsque l'on compare ces intensités en échelles logarithmiques (figure 2.3), on constate que l'intensité mesurée en présence de la surface liquide est plus grande, lorsque le détecteur s'éloigne du plan d'incidence, que l'intensité mesurée en son absence ; cela vient de l'interaction entre le faisceau incident de rayons x et la surface. Cette dernière diffuse

---

<sup>1</sup>Le détecteur est suffisamment long pour mesurer, sans être déplacé, les faisceaux direct et réfléchi, décalés d'un angle vertical de  $2 \times \theta^{in}$ .



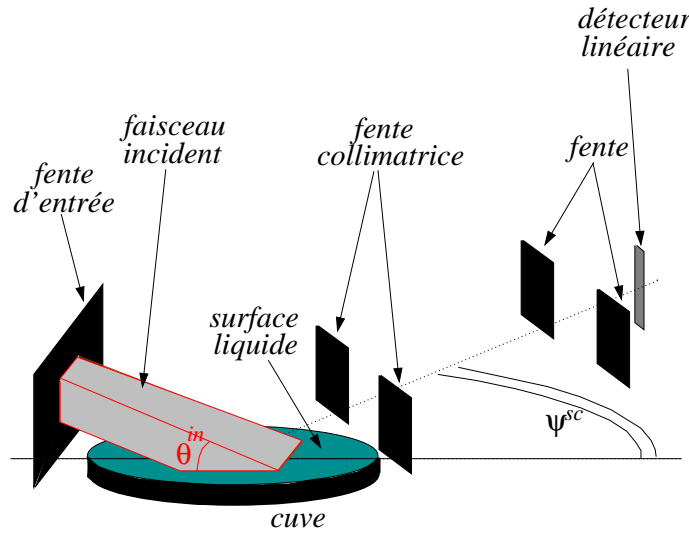


FIG. 2.1 – Une cuve remplie de liquide est placée dans un faisceau parallèle de rayons  $x$  sous incidence rasante ( $\theta^{in}$  est l'angle d'incidence). Un détecteur linéaire (PSD : “Position Sensitive Detector”), placé verticalement, fait un angle horizontal  $\psi^{sc}$  avec la direction de l'incidence. Le jeu de fentes permet de ne sélectionner que les photons se propageant selon une direction bien définie.

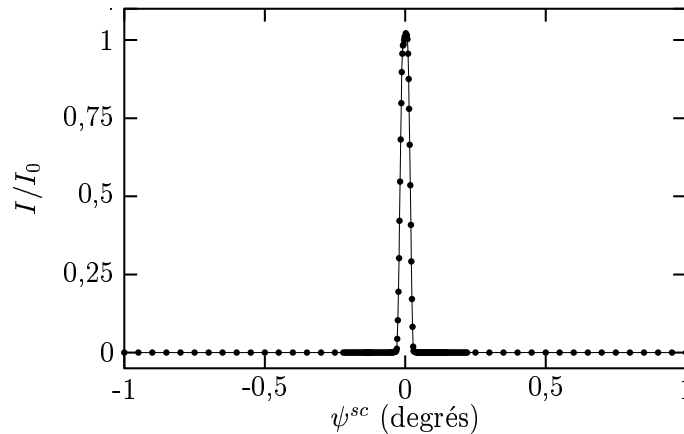


FIG. 2.2 – Intensité mesurée par le détecteur (PSD) en fonction de l'angle  $\psi^{sc}$  qu'il fait avec le plan d'incidence (figure 2.1). Ce signal est très piqué autour du plan d'incidence. La largeur du pic dépend essentiellement de la taille des fentes. Deux courbes sont en fait représentées sur cette figure : l'intensité du faisceau direct (points), obtenue lorsque la cuve est effacée, et l'intensité en présence de la cuve (ligne). Les mesures, obtenues avec un détecteur allongé (non sensible à un décalage en hauteur), se superposent.

une partie des photons incidents. Cette diffusion, hors du plan d'incidence, s'appelle **diffusion diffuse** [33, 34]. Les photons diffusés hors du plan d'incidence ne se retrouvent plus dans le plan d'incidence. Mais leur nombre étant très faible, la réflectivité de la surface

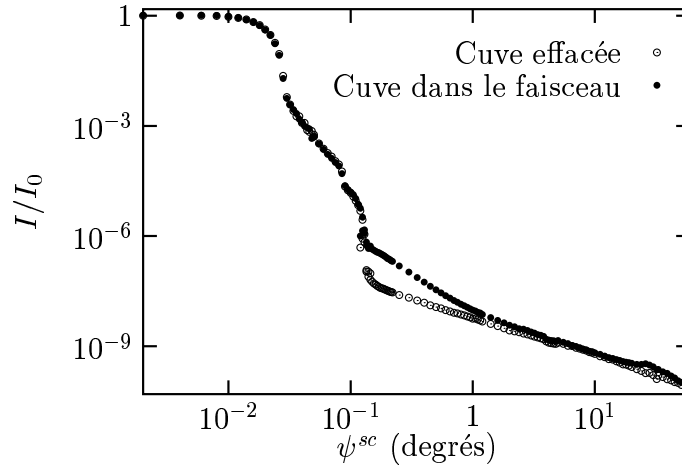


FIG. 2.3 – Les courbes de la figure 2.2 sont représentées en échelles logarithmiques. Dans la partie gauche ( $\psi^{sc} \leq 2 \cdot 10^{-2}$  degrés), le détecteur voit les faisceaux direct (cuve effacée) ou réfléchi (cuve dans le faisceau). Les deux courbes se superposent car le coefficient de réflexion vaut 1. Les fentes commencent à masquer ces faisceaux lorsque  $\psi^{sc}$  est plus grand. Elles les masquent complètement pour  $\psi^{sc} > 10^{-1}$  degrés. La présence de la cuve se traduit alors par une augmentation de l'intensité lorsque le détecteur continue à s'éloigner du plan d'incidence. L'excès vient de l'interaction entre la surface liquide et le faisceau de rayons x : la surface diffuse, hors du plan d'incidence, une partie des photons.

reste pratiquement égale à 1, et les deux courbes -cuve effacée et cuve dans le faisceau- se superposent (pour  $\psi^{sc} < 10^{-1}$  degrés, figure 2.3) [31].

La mesure de l'intensité de diffusion diffuse fournit des renseignements sur l'interaction entre les rayons x et la surface : elle donne accès à des propriétés essentielles des surfaces liquides, et présente un enjeu de premier ordre pour la compréhension profonde de la physique des interfaces.

Un film moléculaire déposé sur l'interface peut, dans certaines conditions, former un cristal bidimensionnel. La périodicité de ce dernier donne lieu au phénomène de **diffraction** [35, 36, 37] : pour certaines valeurs de l'angle  $\psi^{sc}$ , les ondes diffusées par la surface arrivent en phase sur le détecteur, donnant naissance à des pics de diffraction (figure 2.4) qui s'ajoutent à la diffusion diffuse.

## 2.2 Interaction rayons x - matière

Le rayonnement électromagnétique interagit avec les particules chargées [38, 39]. Accélérées par le champ, elles rayonnent. Dans le cas d'un liquide, les particules chargées sont les protons et les électrons des atomes. La masse des protons étant bien plus importante que celle des électrons, la contribution du rayonnement des protons est négligeable.

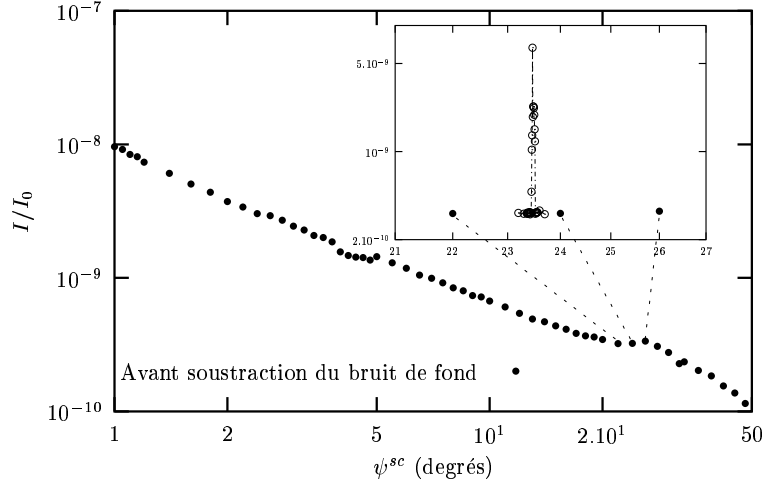


FIG. 2.4 – Les études de diffusion diffuse (cercles pleins) et de diffraction (cercles creux) peuvent se faire avec le même dispositif expérimental. Les pics de diffraction étant fins, ils ne sont visibles qu'en resserrant le pas entre les différents  $\psi^{sc}$ . Il existe souvent plusieurs pics de diffraction.

En notant  $m_e$  et  $\mathbf{v}_{el}$  la masse et la vitesse d'un électron, on a [40, 41] :

$$m_e \frac{d\mathbf{v}_{el}}{dt} = -e\mathbf{E}. \quad (2.1)$$

En prenant un champ électrique  $\mathbf{E}$  de la forme :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}, \quad (2.2)$$

il vient :

$$\mathbf{r}_{el} = \frac{e}{m_e\omega^2}\mathbf{E}(\mathbf{r})e^{i\omega t}. \quad (2.3)$$

où  $\mathbf{r}_e$  est la position de l'électron.

Le mouvement des électrons donne donc naissance à une densité volumique de dipôles électriques  $\mathbf{P}_e$  :

$$\mathbf{P}_e = \rho_e \times (-e\mathbf{r}_{el}) = -\frac{\rho_e e^2}{m_e\omega^2}\mathbf{E}e^{i\omega t}, \quad (2.4)$$

$\rho_e$  étant la densité électronique à l'endroit considéré.

En définissant le rayon classique de l'électron  $r_e$  par :

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} \simeq 2,81 \cdot 10^{-15} \text{ m}, \quad (2.5)$$

( $r_e$  est le rayon d'une sphère uniformément chargée de charge  $e$  et d'énergie électrostatique égale à l'énergie de masse de l'électron :  $m_e c^2$ ) on trouve :

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r}; t) = -\frac{\epsilon_0 r_e \lambda^2 \rho_e(\mathbf{r})}{\pi} \mathbf{E}(\mathbf{r}) e^{i\omega t}. \quad (2.6)$$

Dans une approche continue, on définit l'indice de réfraction  $n(\mathbf{r})$  par  $\mathbf{D} = \epsilon_0 n^2(\mathbf{r}) \mathbf{E}$ , le vecteur  $\mathbf{D}$  étant défini par  $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}_e$ . En conséquence :

$$\mathbf{P}_e(\mathbf{r}; t) = \epsilon_0 (n^2(\mathbf{r}) - 1) \mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

L'indice de réfraction  $n(\mathbf{r})$  du milieu [40, 41] s'écrit donc :

$$n = 1 - \delta - i\beta \text{ avec } \delta = \frac{r_e \lambda^2 \rho_e}{2\pi} \text{ et } \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}. \quad (2.8)$$

La partie imaginaire  $-i\beta$  rend compte de l'absorption du milieu.

Lorsque le milieu est de l'eau à 20°C et que la longueur d'onde vaut  $\lambda = 1,6 \text{ \AA}$ , on a :  $\delta \simeq 3,66 \cdot 10^{-6}$  et  $\beta \simeq 12,6 \cdot 10^{-9}$ .

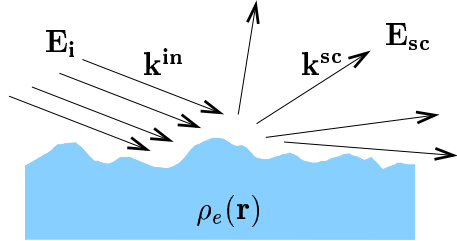


FIG. 2.5 – La densité électronique  $\rho_e(\mathbf{r})$  varie fortement au voisinage de l'interface. Elle peut aussi varier à l'intérieur du milieu s'il n'est pas homogène. L'onde incidente ( $\mathbf{E}_i$ ) est diffusée par le milieu. Si l'interface était plane et le milieu homogène, la superposition des faisceaux réfléchi et transmis (facilement calculables) constituerait l'intégralité de l'onde diffusée.

La connaissance de la densité électronique  $\rho_e(\mathbf{r})$  doit permettre, avec les équations de Maxwell et les conditions aux limites du problème (onde plane incidente  $\mathbf{E}_i$ ), d'écrire les équations dont est solution le champ diffusé  $\mathbf{E}_{sc}$  (figure 2.5). La résolution rigoureuse de ces équations étant trop difficile, nous allons résoudre le problème grâce à des approximations qui, comme nous allons le montrer, sont parfaitement légitimes.

## 2.3 Calcul du champ diffusé

Une onde plane monochromatique incidente  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}$  est diffusée par la distribution dipolaire correspondant à la densité électronique  $\rho_e(\mathbf{r})$  du milieu.  $\rho_e(\mathbf{r})$  n'est pas constant.

### 2.3.1 Approximation de Born de l'onde distordue

Une approche plus générale et plus complète que celle présentée ici peut être trouvée dans la référence [42].

Nous allons calculer le champ diffusé  $\mathbf{E}_{\text{sc}}$  dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue [39, 43]. Elle consiste en un développement perturbatif d'un état de référence pour lequel on sait calculer le champ diffusé (figure 2.6).

Le système de référence de densité électronique  $\rho_e^{\text{ref}}$  est tel que :

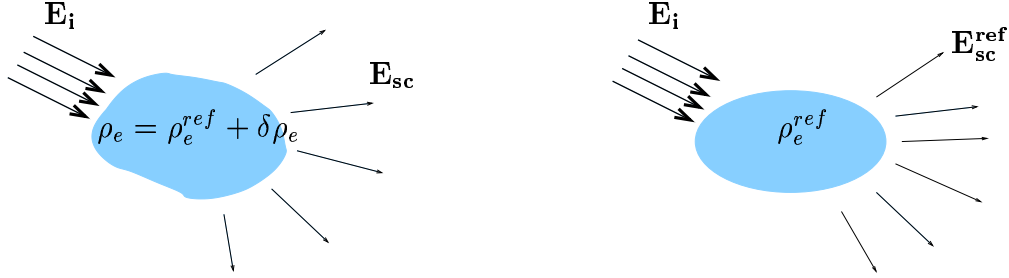


FIG. 2.6 – *A gauche : le champ total  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{\text{sc}}$  excite la densité électronique  $\rho_e = \rho_e^{\text{ref}} + \delta\rho_e$ . Cette dernière émet alors le champ  $\mathbf{E}_{\text{sc}}$  que l'on cherche à calculer. A droite : le système de référence, de densité électronique  $\rho_e^{\text{ref}}$ , est choisi de telle sorte que, tout en étant proche du système réel, il soit possible de calculer simplement le champ diffusé  $\mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}}$ .*

–  $\rho_e^{\text{ref}}$  est proche de la densité réelle  $\rho_e$ . On pose donc :

$$\delta\rho_e = \rho_e - \rho_e^{\text{ref}},$$

– le champ  $\mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}}$ , diffusé par la densité électronique  $\rho_e^{\text{ref}}$  lorsqu'elle est irradiée par une onde plane incidente ( $\mathbf{E}_i$ ), est calculable.

L'approximation de Born de l'onde distordue consiste à calculer le champ diffusé  $\mathbf{E}_{\text{sc}}$  en négligeant les termes d'ordre 2 en  $\delta\rho_e$  [44]. On définit pour cela les champs  $\delta\mathbf{E}_{\text{sc}}$  et  $\mathbf{E}^{\text{ref}}$  :

$$\mathbf{E}_{\text{sc}} = \mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}} + \delta\mathbf{E}_{\text{sc}} \text{ et } \mathbf{E}^{\text{ref}} = \mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}}.$$

L'approximation consiste à considérer que  $\delta\mathbf{E}_{\text{sc}}$  est le champ rayonné par les électrons correspondant à  $\delta\rho_e$  lorsque ces derniers sont excités par le champ  $\mathbf{E}^{\text{ref}}$ .

Ceci revient à négliger l'action de  $\delta\mathbf{E}_{\text{sc}}$  sur  $\delta\rho_e$ .

Lorsque la taille caractéristique des inhomogénéités est inférieure à la longueur d'extinction  $L_e = \lambda / (2\pi |n - 1|)$  [39] qui est, pour les systèmes que nous étudions, de l'ordre du micron, un calcul au second ordre en  $\delta\rho_e$  n'apporterait que des termes négligeables [45, 46] (sauf bien sûr lorsque le terme d'ordre 1 est nul, ce qui est le cas de la réflectivité [47]).

### 2.3.2 Champ de référence

L'approximation de Born de l'onde distordue permet de calculer le champ diffusé ( $\mathbf{E}_{\text{sc}}$ ) par un milieu présentant une interface plane mais rugueuse. Le système de référence choisi

est ici un dioptre plan (figure 2.7). Nous allons dans un premier temps donner l'expression de  $\mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}}$ .

Le champ de référence est constitué de la superposition de l'onde incidente et de l'onde diffusée par le dioptre séparant deux milieux de densités électroniques  $\rho_{e1}$  et  $\rho_{e2}$  (le milieu supérieur n'est pas nécessairement de densité négligeable). L'onde incidente, l'onde réfléchie et l'onde transmise sont notées (figure 2.7) :

$$\mathbf{E}_i(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{E}_r(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_r e^{i(\omega t - \mathbf{k}_r^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}, \quad \mathbf{E}_t(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_t e^{i(\omega t - \mathbf{k}_t^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.9)$$

Avec ces notations, le champ diffusé par le système de référence  $\mathbf{E}_{\text{sc}}^{\text{ref}}(\mathbf{r}; t)$  vaut  $\mathbf{E}_r(\mathbf{r}; t)$  au-dessus et  $\mathbf{E}_t(\mathbf{r}; t)$  en dessous de la surface.

On suppose que le champ incident est polarisé de telle sorte que  $\mathbf{E}_i$  est perpendiculaire au plan d'incidence. En outre, les angles d'incidence sont supposés petits, de telle sorte que  $\sin \theta^{\text{in}} \sim \theta^{\text{in}}$ . Les vecteurs d'onde des champs réfléchi et transmis s'écrivent :

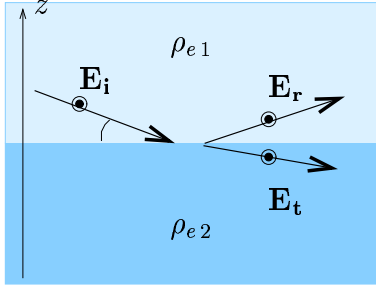


FIG. 2.7 – L'onde incidente  $\mathbf{E}_i(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}$  donne naissance à une onde transmise  $\mathbf{E}_t(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_t e^{i(\omega t - \mathbf{k}_t^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}$  et une onde réfléchie  $\mathbf{E}_r(\mathbf{r}; t) = \mathbf{E}_r e^{i(\omega t - \mathbf{k}_r^{\text{in}} \cdot \mathbf{r})}$ . Les relations de continuité des champs  $\mathbf{E}$  et  $\mathbf{D}$  permettent de calculer les deux dernières ondes en fonction de la première. Ces champs seront par la suite les champs de référence qui agiront sur la densité électronique  $\delta \rho_e$ , donnant naissance à  $\delta \mathbf{E}_{\text{sc}}$ .

$$\text{Re}(k_{tz}^{\text{in}}) = -\frac{1}{\sqrt{2}} k_0 \sqrt{[(\theta^{\text{in}2} - 2(\delta_2 - \delta_1))^2 + 4(\beta_2 - \beta_1)^2]^{1/2} + (\theta^{\text{in}2} - 2(\delta_2 - \delta_1))}, \quad (2.10)$$

$$\text{Im}(k_{tz}^{\text{in}}) = +\frac{1}{\sqrt{2}} k_0 \sqrt{[(\theta^{\text{in}2} - 2(\delta_2 - \delta_1))^2 + 4(\beta_2 - \beta_1)^2]^{1/2} - (\theta^{\text{in}2} - 2(\delta_2 - \delta_1))}, \quad (2.11)$$

$$k_{rz}^{\text{in}} = -k_{iz}^{\text{in}}, \quad (2.12)$$

et :

$$\mathbf{k}_i^{\text{in}} = \mathbf{k}_r^{\text{in}} = \mathbf{k}_t^{\text{in}}. \quad (2.13)$$

On définit les coefficients de réflexion  $r_{12}$  et de transmission  $t_{12}$  par :

$$\mathbf{E}_r = r_{12}^{\text{in}} \mathbf{E}_i \quad \text{et} \quad \mathbf{E}_t = t_{12}^{\text{in}} \mathbf{E}_i \quad (2.14)$$

On a alors :

$$r_{12}^{\text{in}} = \frac{1 - \frac{k_{tz}^{\text{in}}}{k_{iz}^{\text{in}}}}{1 + \frac{k_{tz}^{\text{in}}}{k_{iz}^{\text{in}}}} \quad \text{et} \quad t_{12}^{\text{in}} = \frac{2}{1 + \frac{k_{tz}^{\text{in}}}{k_{iz}^{\text{in}}}} \quad (2.15)$$

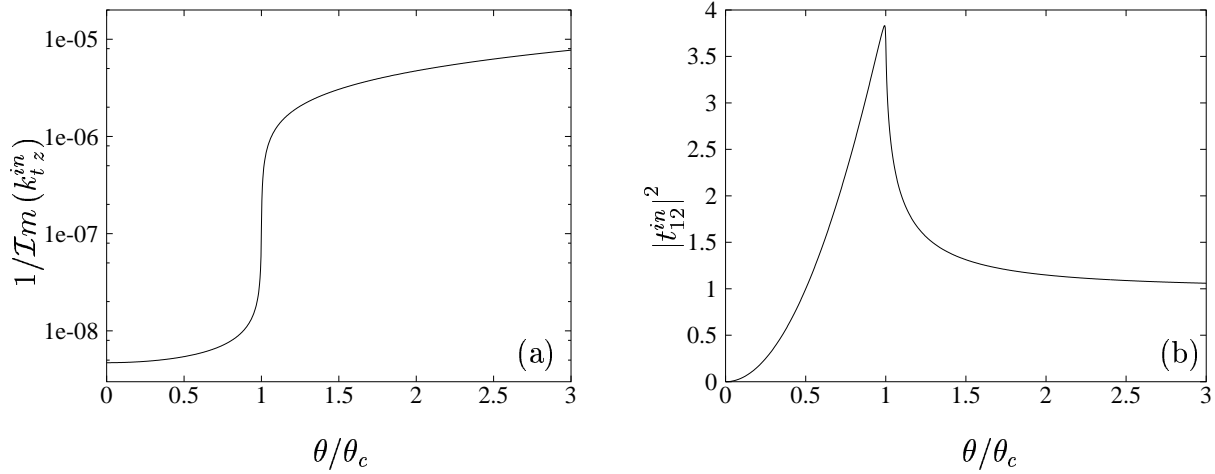


FIG. 2.8 – (a) profondeur de pénétration de l'onde transmise en fonction de l'angle d'incidence ; (b) module carré du facteur de transmission  $t_{12}^{in}$  en fonction de l'angle d'incidence.

Il existe un angle d'incidence critique  $\theta_c^{in} = \sqrt{2(\delta_2 - \delta_1)}$  au voisinage duquel la partie imaginaire de la composante verticale du vecteur d'onde transmis  $k_{tz}^{in}$  fait un saut (figure 2.8-a). Or,  $1/\mathcal{I}m(k_{tz}^{in})$  est la profondeur de pénétration de l'onde : lorsque  $\theta^{in} > \theta_c^{in}$ ,  $\mathcal{I}m(k_{tz}^{in}) \ll \mathcal{R}e(k_{tz}^{in})$  donc  $e^{-ik_{tz}^{in}z}$  est une sinusoïde amortie. Par contre, lorsque  $\theta^{in} < \theta_c^{in}$ , l'inégalité est inversée et  $e^{-ik_{tz}^{in}z}$  est une exponentielle décroissante (figure 2.9).

On se placera en dessous de l'angle critique pour les expériences de diffusion de surface. Cela permet de limiter la diffusion due aux inhomogénéités de volume et de rendre dominante la contribution de la surface. Par ailleurs, l'intensité du champ au voisinage de la surface s'annule lorsque l'on diminue l'angle d'incidence (figure 2.8-b) : il faut donc trouver un compromis entre une faible profondeur de pénétration et un facteur de transmission suffisamment élevé (on prendra  $\theta^{in} \simeq 0,8 \theta_c^{in}$ ).

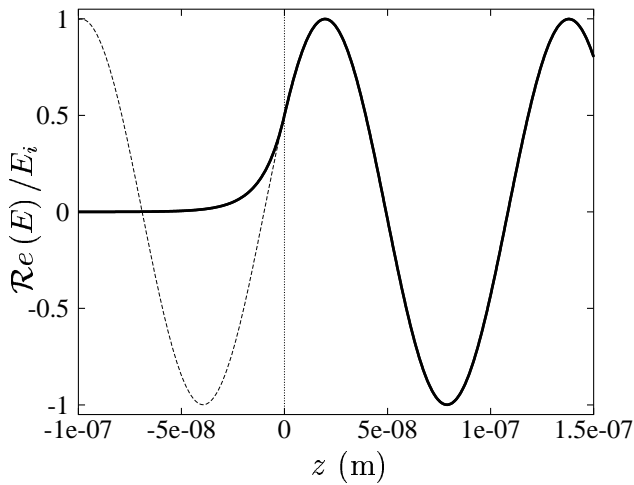


FIG. 2.9 – Module carré du champ total  $\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_{sc}^{ref}$  de part et d'autre de l'interface, calculé pour une incidence  $\theta^{in} = 0,7\theta_c^{in}$ . Le champ situé en dessous de l'interface ( $z < 0$ ) décroît exponentiellement : l'onde est évanescente. On remarque, comme conséquence directe des relations de continuité, que le champ transmis est tangent au prolongement mathématique (pour  $z > 0$ ) de la somme des champs incident et réfléchi.

### 2.3.3 Champ diffusé diffus

Le dioptre de référence devant ressembler le plus possible au système réel, les densités électroniques de référence des milieux supérieur ( $\rho_{e1}$ ) et inférieur ( $\rho_{e2}$ ) sont les densités électroniques moyennes du milieu réel, au-dessus et en-dessous de l'interface. Compte tenu de cette remarque, on choisit, lorsque cela est possible, de placer le dioptre au niveau du plan moyen de l'interface. Ce choix n'est pas crucial lorsque la rugosité est petite devant  $1/\mathcal{I}m(k_{t_z}^{in}) \simeq 50 \text{ \AA}$ . En effet, le champ de référence  $\mathbf{E}_{sc}^{ref} + \mathbf{E}_i$  étant continuellement dérivable au voisinage de l'interface (figure 2.7), déplacer le dioptre d'une hauteur petite devant  $1/\mathcal{I}m(k_{t_z}^{in})$  a une influence négligeable sur ce champ.

Un électron se trouvant au point  $\mathbf{r}$  situé sous (ou au voisinage de) l'interface (figure 2.10) est éclairé par le champ  $t_{12}^{in}\mathbf{E}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i^{in} \cdot \mathbf{r})}$  créant ainsi (équation 2.6) un dipôle  $\mathbf{p}_e$  :

$$\mathbf{p}_e = -\frac{\epsilon_0 r_e \lambda^2}{\pi} \times t_{12}^{in} \mathbf{E}_i e^{i(\omega t - \mathbf{k}_i^{in} \cdot \mathbf{r})}. \quad (2.16)$$

Pour établir l'expression du champ diffusé dans le cadre de l'approximation de Born de l'onde distordue (Cf paragraphe 2.3.1), on commence par calculer le champ  $\mathbf{e}^{sc}$  créé par chacun des dipôles  $\mathbf{p}_e$  en présence de  $\rho_e^{ref}$  et du champ correspondant :  $\mathbf{E}_{sc}^{ref} + \mathbf{E}_i$ . La somme sur tous les électrons de  $\delta\rho_e$  est le champ diffusé par la surface réelle. Ce calcul est délicat dans la mesure où le champ est créé sous la surface, puis réfracté par le dioptre de référence, et qu'il ne se décompose pas en ondes planes. Il faudrait donc calculer la diffusion d'une onde sphérique par un dioptre (ce qui est long et délicat).

Le principe de réciprocité (introduit par Croce pour les problèmes de diffusion [48]) évite un tel calcul car il permet de ne calculer que des diffusions d'ondes planes par le dioptre : on suppose que le dipôle  $\mathbf{p}_e$  se trouve au point  $\mathbf{r}$ . Il rayonne le champ  $\mathbf{e}^{sc}(\tilde{\mathbf{r}}; t)$  au point  $\tilde{\mathbf{r}}$ .

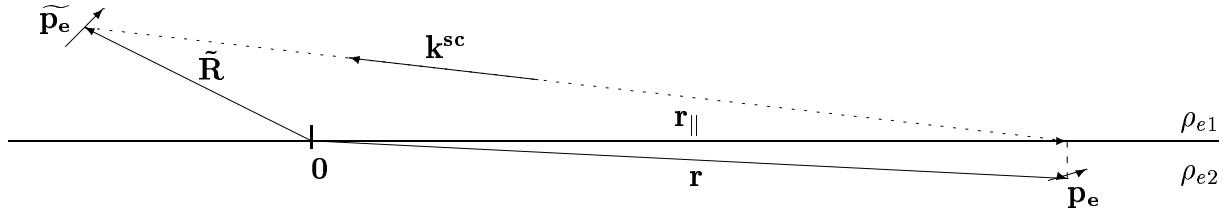


FIG. 2.10 – Utilisation du théorème de réciprocité.

Soit  $\tilde{\mathbf{p}}_e$  un autre dipôle rayonnant placé au point  $\tilde{\mathbf{r}}$ . Il rayonne le champ  $\tilde{\mathbf{e}}^{sc}(\mathbf{r}; t)$  au point  $\mathbf{r}$ . Par énoncé du principe de réciprocité [40], on a :

$$\mathbf{e}^{sc}(\tilde{\mathbf{r}}; t) \cdot \tilde{\mathbf{p}}_e = \tilde{\mathbf{e}}^{sc}(\mathbf{r}; t) \cdot \mathbf{p}_e. \quad (2.17)$$

En supposant que  $|\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}| \gg \lambda$ ,  $|\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}| \simeq |\tilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_{||}|$  et en notant  $\mathbf{k}_i^{sc} = k_i \frac{\mathbf{r}_{||} - \tilde{\mathbf{r}}}{|\mathbf{r}_{||} - \tilde{\mathbf{r}}|}$  ( $\mathbf{r}_{||}$  est la



projection de  $\mathbf{r}$  sur la surface) on a [49] :

$$\widetilde{\mathbf{e}}^{\text{sc}}(\mathbf{r}_{\parallel}) = \frac{(\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \wedge \widetilde{\mathbf{p}}_e) \wedge \mathbf{k}_i^{\text{sc}}}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^{i\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}}{|\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_{\parallel}|}. \quad (2.18)$$

Puisque  $|\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_{\parallel}| \gg \lambda$ ,  $\widetilde{\mathbf{e}}^{\text{sc}}$  a la structure d'une onde plane, si bien que les coefficients de transmission et de réflexion du paragraphe 2.3.2 s'appliquent. C'est ici que réside l'intérêt d'utiliser le théorème de réciprocité.

D'après l'équation 2.18, en-dessous de la surface :

$$\widetilde{\mathbf{e}}^{\text{sc}}(\mathbf{r}) = \left( \frac{(\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \wedge \widetilde{\mathbf{p}}_e) \wedge \mathbf{k}_i^{\text{sc}}}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{e^{i\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}}}{|\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}_{\parallel}|} \right) \times t_{12}^{\text{sc}} e^{i\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\parallel})}, \quad (2.19)$$

où  $t_{12}^{\text{sc}}$  est le coefficient de transmission relatif à une onde plane lors de sa réflexion sur le dioptre avec l'incidence  $-\mathbf{k}_i^{\text{sc}}$ .

Puisque  $\mathbf{k}_{i\parallel}^{\text{sc}} = \mathbf{k}_{i\parallel}^{\text{sc}}$  (Cf paragraphe 2.3.2), l'équation 2.19 se simplifie :

$$\widetilde{\mathbf{e}}^{\text{sc}}(\mathbf{r}) = \frac{(\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \wedge \widetilde{\mathbf{p}}_e) \wedge \mathbf{k}_i^{\text{sc}}}{4\pi\epsilon_0 |\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} t_{12}^{\text{sc}} e^{i\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.20)$$

D'après le principe de réciprocité (équation 2.17), on a :

$$\frac{((\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \wedge \widetilde{\mathbf{p}}_e) \wedge \mathbf{k}_i^{\text{sc}}) \cdot \mathbf{p}_e}{4\pi\epsilon_0 |\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|} t_{12}^{\text{sc}} e^{i\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \cdot \mathbf{r}} = \mathbf{e}^{\text{sc}} \cdot \widetilde{\mathbf{p}}_e. \quad (2.21)$$

Ceci étant valable quel que soit  $\widetilde{\mathbf{p}}_e$ , on en déduit, avec l'équation 2.16, que :

$$\mathbf{e}^{\text{sc}}(\mathbf{r}) = -t_{12}^{\text{in}} t_{12}^{\text{sc}} \frac{r_e \lambda^2}{\pi} \frac{(\mathbf{k}_i^{\text{sc}} \wedge \mathbf{E}_i) \wedge \mathbf{k}_i^{\text{sc}}}{4\pi R} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (2.22)$$

où  $R = |\widetilde{\mathbf{r}} - \mathbf{r}|$  est la distance entre le détecteur et la surface et où le transfert de vecteur d'onde  $\mathbf{q}$  est défini par (Cf figure 2.11) :

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^{\text{sc}} - \mathbf{k}^{\text{in}}. \quad (2.23)$$

Soit  $\psi^{\text{sc}}$  l'angle que forment les projections de  $\mathbf{k}^{\text{in}}$  et de  $\mathbf{k}^{\text{sc}}$  sur le plan de la surface (figure 2.11).  $\mathbf{E}_i$  étant choisi polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, et en supposant l'angle  $\theta^{\text{sc}}$  entre  $\mathbf{k}^{\text{sc}}$  et sa projection horizontale (figure 2.11) petit :

$$e^{\text{sc}} = \frac{k_i^{\text{sc}2} r_e \lambda^2 \cos \psi^{\text{sc}}}{4\pi^2 R} t_{12}^{\text{in}} t_{12}^{\text{sc}} E_i e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.24)$$

Il suffit maintenant de faire la somme sur tous les électrons de  $\delta\rho_e$  pour obtenir le champ diffusé (en prenant  $k_i^{\text{sc}} \simeq 2\pi/\lambda$ ) :

$$\delta E_{\text{sc}} = \frac{r_e \cos \psi^{\text{sc}}}{R} t_{12}^{\text{in}} t_{12}^{\text{sc}} E_i \int d\mathbf{r} \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}. \quad (2.25)$$

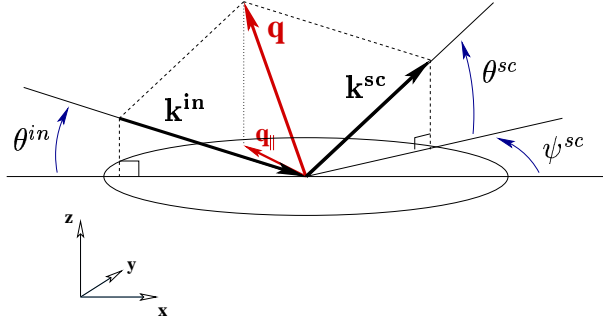


FIG. 2.11 – Géométrie expérimentale

$\delta \mathbf{E}_{sc}$  se décompose en deux termes *a priori* différents en ordre de grandeur : une partie dite cohérente,  $\delta \mathbf{E}_{coh.} \equiv \langle \delta \mathbf{E}_{sc} \rangle$ , et une partie dite incohérente,  $\delta \mathbf{E}_{incoh.} \equiv \delta \mathbf{E}_{sc} - \langle \delta \mathbf{E}_{sc} \rangle$ . Ce qui s'écrit [50] :

$$\delta E_{sc} = \underbrace{\frac{r_e \cos \psi^{sc}}{R} t_{12}^{in} t_{12}^{sc} E_i \int d\mathbf{r} \langle \delta \rho_e(\mathbf{r}) \rangle e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}_{\delta E_{coh.}} + \underbrace{\frac{r_e \cos \psi^{sc}}{R} t_{12}^{in} t_{12}^{sc} E_i \int d\mathbf{r} (\delta \rho_e(\mathbf{r}) - \langle \delta \rho_e(\mathbf{r}) \rangle) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}}_{\delta E_{incoh.}}. \quad (2.26)$$

$\langle \dots \rangle$  est la moyenne d'ensemble. Par construction,  $\langle \delta E_{diffus} \rangle = 0$ . La partie cohérente du champ diffusé est non nulle uniquement dans la direction spéculaire. Au contraire, la partie incohérente peut être non nulle hors de la direction spéculaire : il s'agit de la diffusion diffuse qui nous intéresse.

## 2.4 Section efficace de diffusion

### 2.4.1 Expression générale

La section efficace de diffusion  $d\sigma/d\Omega(\mathbf{k}^{sc}, \mathbf{k}^{in})$  est définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}^{sc}, \mathbf{k}^{in}) \times d\Omega = \frac{\left( \begin{array}{c} \text{nombre de photons diffusés dans l'angle solide } d\Omega \text{ par} \\ \text{unité de temps} \end{array} \right)}{\left( \begin{array}{c} \text{nombre de photons traversant une unité d'aire de} \\ \text{section droite du faisceau incident par unité de temps} \end{array} \right)}, \quad (2.27)$$

La surface correspondant à l'angle solide  $d\Omega$  lorsqu'on se trouve à la distance  $R$  de la surface est  $R^2 d\Omega$ . Par suite, la section efficace de diffusion diffuse vaut :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{diffus} = R^2 \frac{\langle |\delta \mathbf{E}_{incoh.}|^2 \rangle}{|\mathbf{E}_i|^2} = R^2 \frac{\langle |\delta E_{sc}|^2 \rangle - \langle \delta E_{sc} \rangle^2}{|E_i|^2}. \quad (2.28)$$

On a donc, d'après l'équation 2.25 :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{diffus} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \left\{ \left\langle \left| \int d\mathbf{r} \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \int d\mathbf{r} \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\rangle \right|^2 \right\} \quad (2.29)$$

## 2.4.2 Contributions surfaciques : expression générale

Nous envisageons dans un premier temps les fluctuations de hauteur d'une interface. On suppose que l'équation de la surface est :

$$\zeta(x, y) - z = 0 \text{ c'est-à-dire } z = \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}). \quad (2.30)$$

L'interface pouvant avoir une épaisseur intrinsèque (figure 2.12 par exemple), on suppose que tout point  $(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$  de l'interface est translaté par les fluctuations du vecteur  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})\hat{\mathbf{z}}$  (fluctuations conformes). On définit alors la fonction  $\rho_{e \text{ flat}}$  par :

$$\rho_{e \text{ flat}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z + \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})). \quad (2.31)$$

$\rho_{e \text{ flat}}$  est la distribution électronique de l'interface en l'absence de fluctuations. Le milieu de référence pour le calcul du champ diffusé a été introduit au paragraphe 2.3.2 (figure 2.7 page 45) : il s'agit d'un dioptre séparant deux milieux homogènes de densité électronique  $\rho_{e1}$  (milieu supérieur) et  $\rho_{e2}$  (milieu inférieur).

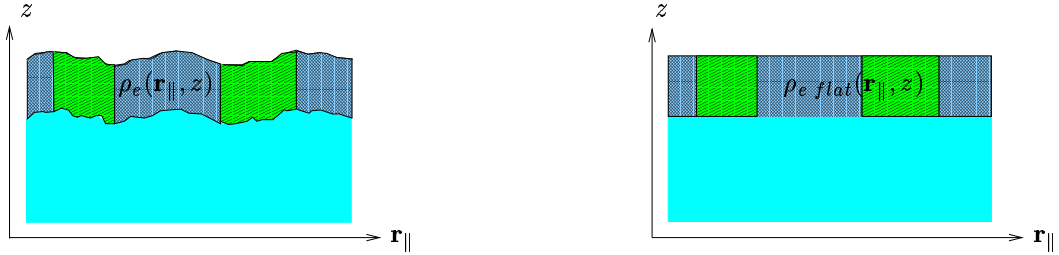


FIG. 2.12 –  $\rho_{e \text{ flat}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$  est la densité électronique qu'aurait le système en l'absence de fluctuations de l'interface (ce n'est pas la densité électronique du milieu de référence pour le calcul du champ diffusé).

$$\begin{aligned} \left| \int d\mathbf{r} \delta\rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 &= \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \delta\rho_e(\mathbf{r}) \delta\rho_e(\mathbf{r}') e^{i(\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} - \mathbf{q}^*\cdot\mathbf{r}')} \\ &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int d\mathbf{r}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel})} \int dz \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{iq_z z} \int dz' \delta\rho_e(\mathbf{r}'_{\parallel}, z') e^{-iq_z^* z'}. \end{aligned} \quad (2.32)$$

L'intégration sur  $z$  se fait sur différents domaines (figure 2.12 et surtout figure 2.13) :

- Si  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) < 0$  alors :
  - si  $z > 0$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = 0$ ,
  - si  $0 > z > \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \rho_{e1} - \rho_{e2}$ ,

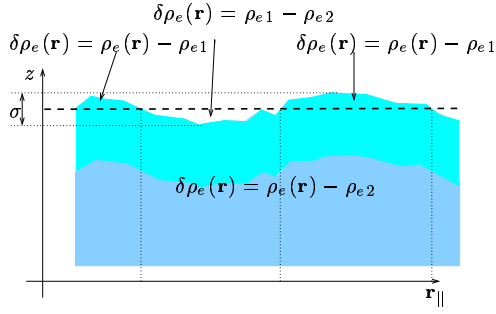


FIG. 2.13 –  $\rho_{e1}$  et  $\rho_{e2}$  sont les densités électroniques moyennes des milieux supérieur et inférieur, respectivement. La différence de densité électronique entre le milieu réel et celui de référence est non nulle dans la région interfaciale.

- si  $z < \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e2}$ ,  
et donc :

$$\int dz \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{iq_z z} = \int_{-\infty}^{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e2}] e^{iq_z z} + \int_{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})}^0 dz [\rho_{e1} - \rho_{e2}] e^{iq_z z}. \quad (2.33)$$

- Si  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) > 0$  alors :

- si  $z > \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = 0$ ,
- si  $0 < z < \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e1}$ ,
- si  $z < 0$  alors  $\delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e2}$ ,  
et donc :

$$\int dz \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{iq_z z} = \int_{-\infty}^0 dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e2}] e^{iq_z z} + \int_0^{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e1}] e^{iq_z z} \quad (2.34)$$

Dans les deux cas (équations 2.33 et 2.34) :

$$\int dz \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{iq_z z} = \int_{-\infty}^{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})) - \rho_{e2}] e^{iq_z z} + \int_0^{\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} dz [\rho_{e2} - \rho_{e1}] e^{iq_z z}. \quad (2.35)$$

En effectuant le changement de variable  $\mathbf{z} = z - \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$ , on obtient :

$$\int dz \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) e^{iq_z z} = e^{iq_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} \int_{-\infty}^0 dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{z}) - \rho_{e2}] e^{iq_z \mathbf{z}} + \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} [e^{iq_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} - 1]. \quad (2.36)$$

Pour simplifier les notations, on définit :

$$\widetilde{\delta\rho_{flat}}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) = \int_{-\infty}^0 dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) - \rho_{e2}] e^{iq_z z}. \quad (2.37)$$

D'après les équations (2.33) et (2.36), on a alors :

$$\begin{aligned}
\left| \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 &= \int \mathbf{dr}_{\parallel} \int \mathbf{dr}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot(\mathbf{r}_{\parallel}-\mathbf{r}'_{\parallel})} \\
&\times \left\{ \left( \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \right) e^{iq_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} + \frac{\rho_{e1} - \rho_{e2}}{iq_z} \right\} \\
&\times \left\{ \left( \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{-iq_z^*} + \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}'_{\parallel}, q_z)^* \right) e^{-iq_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel})} + \frac{\rho_{e1} - \rho_{e2}}{-iq_z^*} \right\}.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

$\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$  étant la densité électronique de l'interface en l'absence de fluctuations, les statistiques de  $\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z)$  et de  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  sont indépendantes, ce qui permet d'écrire, à partir de l'équation 2.38 :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left| \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\rangle \right|^2 &= \int \mathbf{dr}_{\parallel} \int \mathbf{dr}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot(\mathbf{r}_{\parallel}-\mathbf{r}'_{\parallel})} \left\{ \left\langle e^{i(q_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) - q_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}))} \right\rangle \right. \\
&\times \left[ \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}'_{\parallel}, q_z)^* \right\rangle - \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \right\rangle \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}'_{\parallel}, q_z)^* \right\rangle^* \right] \\
&+ \left. \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \right\rangle \right|^2 \left[ \left\langle e^{i(q_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) - q_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}))} \right\rangle - \left\langle e^{iq_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} \right\rangle \left\langle e^{-iq_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel})} \right\rangle \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{2.39}$$

La statistique de  $\zeta(\mathbf{r}_{\parallel})$  étant gaussienne dans les cas que nous traiterons, on a :

$$\left\langle e^{iq_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel})} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle q_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle^2} \text{ et } \left\langle e^{i(q_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) - q_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}))} \right\rangle = e^{-\frac{1}{2} \langle (q_z \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) - q_z^* \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel})) \rangle^2}. \tag{2.40}$$

L'équation 2.39 prend alors la forme :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left| \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\rangle \right|^2 &= \int \mathbf{dr}_{\parallel} \int \mathbf{dr}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot(\mathbf{r}_{\parallel}-\mathbf{r}'_{\parallel})} \left\{ e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} e^{|q_z|^2 \langle \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}) \rangle} \right. \\
&\times \left[ \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}'_{\parallel}, q_z)^* \right\rangle - \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle^* \right] \\
&+ \left. \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \left[ e^{|q_z|^2 \langle \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}) \rangle} - 1 \right] \right\}.
\end{aligned} \tag{2.41}$$

Compte tenu de l'invariance par translation des fonctions de corrélation  $\langle \zeta(\mathbf{r}_{\parallel}) \zeta(\mathbf{r}'_{\parallel}) \rangle$  et  $\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}'_{\parallel}, q_z)^* \rangle$ , le changement de variables :

$$\begin{cases} \mathbf{r}_{\parallel} &= \mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}'_{\parallel} \\ \mathbf{r}'_{\parallel} &= \mathbf{r}'_{\parallel} \end{cases}$$

permet d'écrire, d'après l'équation 2.41 :

$$\begin{aligned}
\left\langle \left| \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle - \left| \left\langle \int \mathbf{dr} \delta \rho_e(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right\rangle \right|^2 &= e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\langle \zeta^2 \rangle} \mathcal{A}_{\parallel}^e \int \mathbf{dr}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} \\
&\times \left[ \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(0, q_z) \delta \widetilde{\rho}_{flat}(r_{\parallel}, q_z)^* \right\rangle - \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle^* \right] \\
&+ \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\langle \zeta^2 \rangle} \mathcal{A}_{\parallel}^e \int \mathbf{dr}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right).
\end{aligned} \tag{2.42}$$

$\mathcal{A}_{\parallel}^e$  est l'aire sur laquelle se fait l'intégration, c'est-à-dire l'aire éclairée utile. Les équations 2.29 et 2.42 permettent d'obtenir l'expression complète de la contribution interfaciale à la section efficace de diffusion diffuse.

### 2.4.3 Contributions volumiques

Envisageons maintenant l'effet des inhomogénéités de densité électronique en volume sur la diffusion. Ces inhomogénéités peuvent venir des modes de fluctuations de densité dans le liquide, ou de la composition intrinsèque de ce dernier.

La densité électronique de référence  $\rho_e^{ref}$  des fluides a été choisie de telle sorte que, suffisamment loin de l'interface, on ait  $\langle \delta \rho_e(\mathbf{r}) \rangle = 0$ .

L'équation 2.29 a été établie en supposant que les inhomogénéités responsables de la diffusion proviennent du milieu inférieur (ou de son voisinage), d'où le facteur  $|t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2$ . La diffusion due à des inhomogénéités se trouvant dans le milieu supérieur fait intervenir les coefficients de réflexion au sein d'une équation différente qui s'établit suivant le même schéma. Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur la diffusion des inhomogénéités au sein du liquide inférieur pour lesquelles l'équation 2.29 s'applique :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \left\langle \int \mathbf{dr}_{\parallel} \int \mathbf{dr}'_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot(\mathbf{r}_{\parallel}-\mathbf{r}'_{\parallel})} \int dz \int dz' \delta \rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \delta \rho_e(\mathbf{r}'_{\parallel}, z') e^{i(q_z z - q_z^* z')} \right\rangle \tag{2.43}$$

Or,

$$i(q_z z - q_z^* z') = iq_z(z - z') - 2\mathcal{I}m(q_z)z', \tag{2.44}$$

donc, en effectuant le changement de variable  $z \mapsto z + z'$  il vient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \int_{-\infty}^0 dz' e^{-2\mathcal{I}m(q_z)z'} \int \mathbf{dr}_{\parallel} \int_{-\infty}^{-z'} dz e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} e^{iq_z z} \left\langle \delta \rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \delta \rho_e(\mathbf{0}, 0) \right\rangle. \tag{2.45}$$

## 2.4.4 Diffraction sous incidence rasante

### Cas d'un cristal idéal

Dans certaines phases, un film mince présente un ordre conduisant à une périodicité de sa structure dans le plan de la surface responsable du phénomène de diffraction [51]. Considérons d'abord un film plat (on néglige les fluctuations). Notons  $\rho_{uc}(\mathbf{r})$  la densité électronique d'une maille élémentaire du cristal bidimensionnel,  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  les vecteurs de base du réseau (figure 2.14). On suppose que la maille élémentaire se répète  $N_1$  fois dans la direction de  $\mathbf{a}_1$ , et  $N_2$  fois dans celle de  $\mathbf{a}_2$ . La densité électronique du film s'écrit :

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i_1=1}^{N_1} \sum_{i_2=1}^{N_2} \rho_{uc}(\mathbf{r} - i_1 \mathbf{a}_1 - i_2 \mathbf{a}_2) \quad (2.46)$$

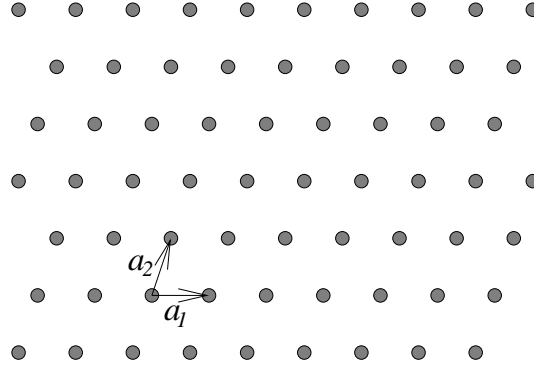


FIG. 2.14 – Exemple de cristal bidimensionnel.  $\mathbf{a}_1$  et  $\mathbf{a}_2$  définissent la maille élémentaire.

D'après l'équation 2.29, on a :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} &= r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \left\{ \left\langle \left| \sum_{i_1=1}^{N_1} \sum_{i_2=1}^{N_2} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{a}_1 i_1 + i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{a}_2 i_2} \int_{uc} d\mathbf{r} (\rho_{uc}(\mathbf{r}) - \rho_{e2}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \right\rangle \right. \\ &\quad \left. - \left| \int_{uc} d\mathbf{r} \left\langle \sum_{i_1=1}^{N_1} \sum_{i_2=1}^{N_2} \rho_{uc}(\mathbf{r} - i_1 \mathbf{a}_1 - i_2 \mathbf{a}_2) - \rho_{e2} \right\rangle e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \right|^2 \right\}. \end{aligned} \quad (2.47)$$

Le dernier terme de la somme est la transformée de Fourier de la densité électronique moyenne. Il est donc proportionnel à  $\delta(\mathbf{q}_{\parallel})$ . On oublie ce terme puisqu'il se confond dans le signal réfléchi. Il reste donc :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \mathbf{q} \mathbf{a}_1}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{q} \mathbf{a}_1}{2}\right)} \frac{\sin^2\left(\frac{N_2 \mathbf{q} \mathbf{a}_2}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\mathbf{q} \mathbf{a}_2}{2}\right)} |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2, \quad (2.48)$$

où l'on a posé :

$$\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q}) = \int_{uc} d\mathbf{r} (\rho_{uc}(\mathbf{r}) - \rho_{e_2}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}.$$

Si on suppose que  $N_1 \gg 1$  et  $N_2 \gg 1$ , on a alors :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} &\simeq 4\pi^2 N_1 N_2 r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2 \sum_n \sum_p \delta(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1 - 2n\pi) \delta(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2 - 2p\pi) \\ &\simeq 4\pi^2 \mathcal{A} r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{|\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|} \delta(\mathbf{q}_{\parallel} - \mathbf{G}), \end{aligned} \quad (2.49)$$

où  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque :

$$\mathbf{G} = 2n\pi/a_1 \mathbf{g}_1 + 2p\pi/a_2 \mathbf{g}_2,$$

avec  $\mathbf{g}_1$  et  $\mathbf{g}_2$ , vecteurs (unitaires) de base du réseau réciproque :

$$\begin{cases} \mathbf{g}_1 = \frac{\mathbf{e}_1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) \mathbf{e}_2}{1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2} \\ \mathbf{g}_2 = \frac{\mathbf{e}_1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2) \mathbf{e}_1}{1 - (\mathbf{e}_1 \mathbf{e}_2)^2}, \end{cases}$$

$\mathbf{e}_1$  et  $\mathbf{e}_2$  étant les vecteurs (unitaires) de base du réseau direct :  $\mathbf{e}_1 = \mathbf{a}_1/a_1$ ,  $\mathbf{e}_2 = \mathbf{a}_2/a_2$ .

### Contribution des phonons

Les pics de diffraction ont en fait une certaine largeur. Cette dernière provient d'écart entre le réseau parfait et le cristal réel. Par exemple, en raison de l'agitation thermique, les atomes se déplacent dans le plan (phonons).

Soit  $\mathbf{r} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2$  la position moyenne d'un nœud du réseau. Notons  $\mathbf{u}(i_1, i_2)$  le déplacement de ce nœud dû à l'agitation thermique [52, 53]. Sa position est donc :

$$\mathbf{r} = i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2 + \mathbf{u}(i_1, i_2).$$

L'équation 2.47 se transforme alors en [54] :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \left\langle \left| \sum_{i_1=1}^{N_1} \sum_{i_2=1}^{N_2} e^{i\{\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1 i_1 + \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2 i_2 + \mathbf{q}\cdot\mathbf{u}(i_1, i_2)\}} \right|^2 \right\rangle |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2 \quad (2.50)$$

Afin de déterminer la forme des pics de diffraction, nous faisons un développement de  $d\sigma/d\Omega(\mathbf{q})$  autour d'un maximum quelconque. Posons à cet effet :

$$\mathbf{q} = \mathbf{G} + \mathbf{s}, \quad (2.51)$$



où  $\mathbf{G}$  est un vecteur du réseau réciproque, et où  $\mathbf{s}$  est “petit”. D’après l’équation 2.50, en se limitant à  $u$  suffisamment petit pour avoir :

$$\mathbf{s} \cdot \mathbf{u}(i_1, i_2) \ll \mathbf{s} \cdot (\mathbf{a}_1 i_1 + \mathbf{a}_2 i_2),$$

on obtient :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} \simeq r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \sum_{i_1, i_2} \sum_{j_1, j_2} e^{i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{a}_1(i_1 - j_1) + \mathbf{a}_2(i_2 - j_2))} \times \left\langle e^{i\mathbf{G} \cdot [\mathbf{u}(i_1, i_2) - \mathbf{u}(j_1, j_2)]} \right\rangle |\rho_{uc}(\mathbf{q})|^2 \quad (2.52)$$

Compte tenu de l’invariance de  $\langle \exp i\mathbf{G} \cdot [\mathbf{u}(i_1, i_2) - \mathbf{u}(j_1, j_2)] \rangle$  par translation de vecteurs  $(i_1 \mathbf{a}_1 + i_2 \mathbf{a}_2)$ , l’équation 2.52 se simplifie en :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} \simeq \mathcal{A} r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{|\rho_{uc}(\mathbf{q})|^2}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|} \times \sum_{-(N_1-1)}^{N_1-1} \sum_{-(N_2-1)}^{N_2-1} (N_1 - i_1) (N_2 - i_2) e^{i\mathbf{s} \cdot (\mathbf{a}_1 i_1 + \mathbf{a}_2 i_2)} \times \left\langle e^{i\mathbf{G} \cdot [\mathbf{u}(i_1, i_2) - \mathbf{u}(0,0)]} \right\rangle \quad (2.53)$$

En supposant que :

$$\mathbf{s} \cdot (\mathbf{a}_1 i_1 + \mathbf{a}_2 i_2) \ll 1,$$

on peut passer à la limite continue, et en posant  $\mathbf{a}_1 i_1 + \mathbf{a}_2 i_2 = \mathbf{r}_{\parallel}$ , il vient [55, 56] :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{incoh.} \simeq \mathcal{A} r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{\langle |\rho_{uc}(\mathbf{q})|^2 \rangle}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|^2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r}_{\parallel} \left\langle e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}(r_{\parallel}) - \mathbf{u}(0))} \right\rangle e^{i\mathbf{s} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \quad (2.54)$$

## Diffraction par une poudre

Dans de nombreux cas, le film n’est pas un monocristal : il se présente sous forme de domaines dont les réseaux de Bravais sont décorrélés : on parle alors de poudre (figure 2.15). Il convient de prendre la moyenne des contributions de chaque domaine, c’est-à-dire, puisque toutes les orientations sont réalisées, d’intégrer la section efficace sur toutes les orientations du vecteur  $\mathbf{G}$  (son module étant fixe), ou, ce qui est équivalent, d’intégrer la section efficace sur toutes les orientations du vecteur  $\mathbf{q}_{\parallel}$  (son module étant fixé ; l’élément différentiel angulaire est égal, en coordonnées polaires à  $d\mathbf{q}_{\parallel} / \|\mathbf{q}_{\parallel}\|^2$ ) :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{poudre} (q_{\parallel}) = \int_{q_{\parallel}'=q_{\parallel}} \frac{d\mathbf{q}_{\parallel}'}{q_{\parallel}'^2} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{cristal\ parfait} (\mathbf{q}_{\parallel}) \quad (2.55)$$

où  $d\sigma/d\Omega|_{parfait}(\mathbf{q}_{\parallel})$  est donné par l’équation 2.53.

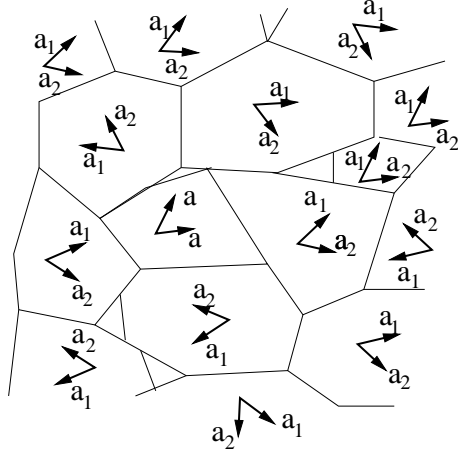


FIG. 2.15 – Une surface est en général composée d'une multitude de différents domaines, dont la taille varie souvent de quelques microns à quelques centaines de microns. Ceux-ci réalisent toutes sortes d'orientation des axes principaux. On a donc diffraction par une poudre, et il n'est pas nécessaire de tourner l'échantillon pour observer les différents pics de Bragg.

L'intensité diffractée étant très piquée autour de  $s \sim 0$ , il suffit de prendre la moyenne pour des vecteurs  $q$  proches de  $G$ . Ceci revient à remplacer le cercle  $q_{\parallel}' = q_{\parallel}$  par sa tangente (figure 2.16). Cette dernière correspond à (voir la même figure) [55, 56] :

$$\begin{cases} s_X = \text{constante} = G - q_{\parallel} \\ s_Y \text{ varie} \end{cases}$$

On obtient :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{poudre}} &\propto \frac{\langle |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2 \rangle}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|^2} \int ds_y \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r}_{\parallel} \langle e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}(r_{\parallel}) - \mathbf{u}(0))} \rangle e^{is \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \\ &\propto \frac{\langle |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2 \rangle}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|^2} \int_{\mathcal{A}} d\mathbf{r}_{\parallel} \delta(y) \langle e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}(r_{\parallel}) - \mathbf{u}(0))} \rangle e^{is_x \cdot x} \\ &\propto \frac{\langle |\tilde{\rho}_{uc}(\mathbf{q})|^2 \rangle}{|\mathbf{a}_1 \wedge \mathbf{a}_2|^2} \int_x dx \langle e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}(x) - \mathbf{u}(0))} \rangle e^{is_x \cdot x} \end{aligned} \quad (2.56)$$

## 2.5 Intensité diffusée

La grandeur mesurée par le détecteur est l'intensité diffusée [57]. Nous allons voir comment passer de la section efficace de diffusion à l'intensité.

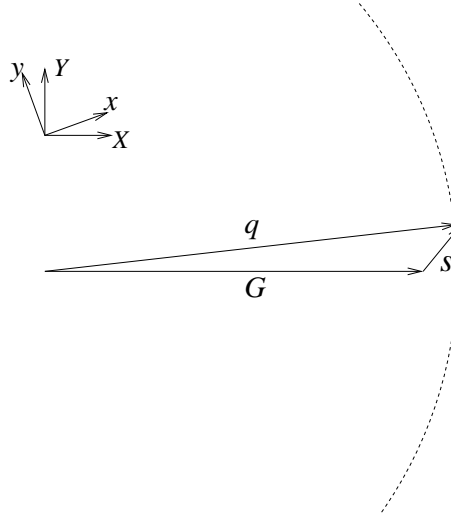


FIG. 2.16 – Calculer la moyenne de la section efficace (en présence d'une poudre bidimensionnelle) peut se faire en fixant  $\mathbf{G}$  et en faisant varier le vecteur  $\mathbf{s}$  le long du cercle correspondant aux valeurs de  $\mathbf{q}$ . La section efficace étant très piquée, une bonne approximation consiste à faire varier  $\mathbf{s}$  le long de la tangente au cercle.

### 2.5.1 Expression approchée

En première approximation, le détecteur reçoit, grâce au jeu de fentes, un faisceau parallèle.

Trois fentes déterminent la géométrie des faisceaux (figure 2.17) :

- la fente d'entrée, de hauteur  $h_i$  et de largeur  $w_i$ , limite l'extension du faisceau incident,
- la première fente après l'échantillon (appelée fente  $c$ ), de hauteur  $h_c$  et de largeur  $w_c$ , permet de limiter la partie de la surface vue par le détecteur,
- la fente placée juste devant le détecteur (appelée fente  $d$ ), de hauteur  $h_d$  et de largeur  $w_d$ , limite l'extension de ce dernier, permettant ainsi de sélectionner les vecteurs d'onde que l'on souhaite mesurer.

L'aire de la surface éclairée par le faisceau incident d'une part, et la surface du détecteur d'autre part, font que différents vecteurs d'onde  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^{\text{sc}} + \mathbf{k}'$  arrivent dans le détecteur. Ceci vient de ce que le détecteur n'est pas infiniment éloigné de l'échantillon.

Supposons dans un premier temps que le détecteur soit suffisamment éloigné de la surface diffusante (et de la fente  $c$ ) de telle sorte que :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}^{\text{in}}, \mathbf{k}^{\text{sc}} + \mathbf{k}') \simeq \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}^{\text{in}}, \mathbf{k}^{\text{sc}}). \quad (2.57)$$

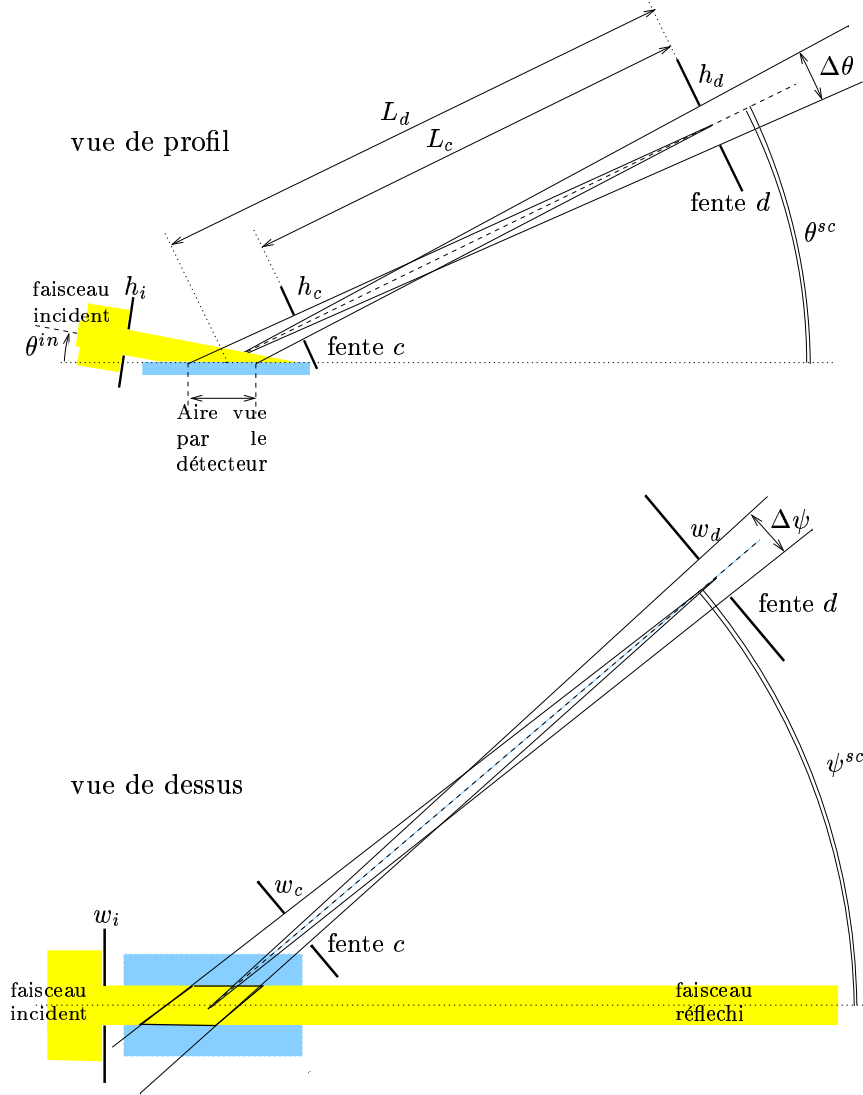


FIG. 2.17 – Configuration expérimentale avec définition des tailles des fentes.

Par définition de la section efficace de diffusion :

$$I = \underbrace{\frac{I_0}{w_i \times h_i}}_{\text{flux incident}} \times \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}^{in}, \mathbf{k}^{sc}) \times \underbrace{\frac{w_d \times h_d}{L_d^2}}_{\text{angle solide}}. \quad (2.58)$$

D'après l'équation 2.42,  $d\sigma/d\Omega$  est proportionnelle à  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  qui est l'aire de la surface illuminée par le faisceau incident et vue par le détecteur (figure 2.18). Or,  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  est une grandeur fixée par le dispositif expérimental (largeur des fentes essentiellement), et non par les propriétés physiques des surfaces. Il est intéressant de calculer  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  pour en déduire la

section efficace de diffusion, par unité de surface, qui ne dépend pas de la géométrie de l'expérience.

Pour ce calcul, il faut considérer trois régimes (figure 2.18). Des arguments géométriques élémentaires permettent alors d'obtenir l'expression de  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$ .

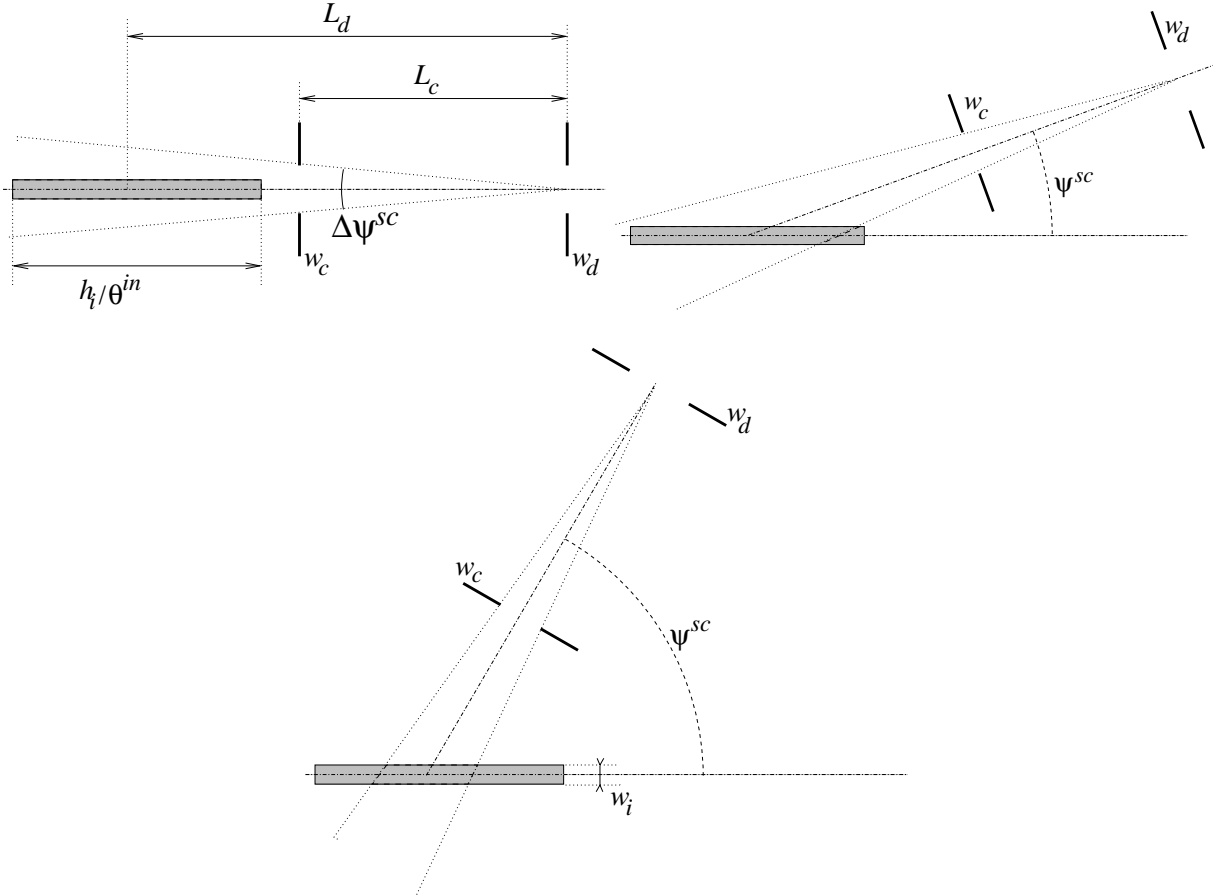


FIG. 2.18 – Aire éclairée vue par le détecteur ( $\mathcal{A}_{\parallel}^e$ ). La surface totale de l’empreinte du faisceau vaut  $w_i \times h_i / \sin \theta^{in}$ . L’ouverture angulaire du détecteur vaut  $w_c / L_c$ . En haut à gauche  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  s’identifie à l’aire éclairée totale (figure 2.19-**A**); en haut à droite  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  commence à diminuer (figure 2.19-**B**); en bas  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  varie en  $1 / \sin \psi^{sc}$  (figure 2.19-**C**).

La figure 2.19 montre la variation de l’aire éclairée vue par le détecteur  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  en fonction de  $\psi^{sc}$  : il apparaît que  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  varie très rapidement. En conséquence, l’intensité mesurée n’est pas proportionnelle à  $1 / \mathcal{A}_{\parallel}^e \times d\sigma / d\Omega$  qui est la quantité qui se calcule facilement. Il est donc nécessaire de diviser l’intensité diffusée par  $\mathcal{A}_{\parallel}^e$  pour observer les variations de la section efficace par unité de surface.

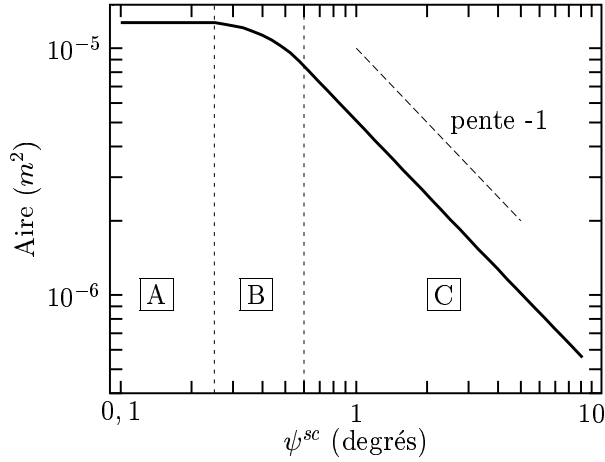


FIG. 2.19 – Calcul de l’aire vue par le détecteur. On distingue trois régimes. **A** :  $h_i \sin \psi^{sc} / \theta^{in} + w_i \cos \psi^{sc} < w_c L_d / L_c$  où le détecteur voit la totalité de l’aire éclairée. **C** :  $h_i \sin \psi^{sc} / \theta^{in} + w_i \cos \psi^{sc} > w_c L_d / L_c$  où l’aire éclairée varie en  $1/q_{\parallel}$  exactement. **B** : régime intermédiaire où l’effet des angles de la surface éclairée entre en jeu.

## 2.5.2 Prise en compte de l’extension finie de la surface

Calculons l’intensité  $\delta^2 I$  reçue par un détecteur de surface infinitésimale  $\delta w_d \times \delta h_d$ . Du fait de l’extension non nulle de la surface diffusante, le détecteur reçoit des photons provenant de différents endroits, et ayant donc des vecteurs d’onde différents, ce que nous voulons prendre ici en compte.

Soit  $\mathbf{k}^{sc}$  le vecteur d’onde issu de la diffusion par un point “central” (correspondant aux angles de diffusion “moyens”  $\psi^{sc}$  et  $\theta^{sc}$ ) de  $\mathcal{A}$ . Subdivisons cette surface en éléments d’aire  $dx \times dy$ , de sorte que l’angle solide correspondant vu par le détecteur soit infinitésimal. L’intensité diffusée par  $dx dy$  est, d’après l’équation 2.42 :

$$d^2 \delta^2 I = \frac{I_0}{w_i h_i} \left( \frac{dx dy}{\mathcal{A}_{\parallel}^e} \right) \frac{d\sigma}{d\Omega} (\mathbf{k}^{in}, \mathbf{k}^{sc} + \mathbf{k}'(x, y)) \times \frac{\delta w_d \times \delta h_d}{L_d^2} \quad (2.59)$$

$\delta^2 I$  s’obtient en intégrant l’expression 2.59 sur l’aire éclairée vue par le détecteur ( $\mathcal{A}$ ). Il est préférable d’intégrer dans l’espace des vecteurs d’onde  $\mathbf{k}$ , en changeant de variables (il y a correspondance entre le point  $(x, y)$  et le vecteur d’onde  $\mathbf{k} = \mathbf{k}^{sc} + \mathbf{k}'$ ). Le domaine d’intégration est défini par :

$$\begin{cases} -\frac{\Delta\psi}{2} < \psi - \psi^{sc} < \frac{\Delta\psi}{2} & \text{avec} & \Delta\psi = \frac{w_c}{L_c} \\ -\frac{\Delta\theta}{2} < \theta - \theta^{sc} < \frac{\Delta\theta}{2} & \text{avec} & \Delta\theta \simeq \frac{\theta^{sc}}{L_d} \times \min \left[ \frac{w_i}{\sin \psi}; \frac{h_i}{\theta^{in}} \right] \end{cases} \quad (2.60)$$

En remarquant que la section efficace  $d\sigma/d\Omega$  varie lentement selon  $k_z$ , on peut négliger

cette dépendance et on obtient :

$$\delta^2 I \simeq \frac{I_0}{w_i h_i} \frac{\delta w_d \delta h_d}{L_d^2} \frac{\mathcal{A}}{\pi k_0^2 \theta^{sc} \Delta \theta \Delta \psi} \int dk'_X dk'_Y \frac{1}{\mathcal{A}_{||}^e} \frac{d\sigma}{d\Omega} (\mathbf{k}^{in}, \mathbf{k}^{sc} - \mathbf{k}'_{||}) \times e^{-\frac{k_X^2}{2(k_0 \theta^{sc} \Delta \theta)^2} - \frac{k_Y^2}{2(k_0 \Delta \psi)^2}}, \quad (2.61)$$

où  $k_X$  et  $k_Y$  sont les coordonnées du vecteur d'onde  $\mathbf{k}$  dans le repère où l'axe  $X$  est parallèle au vecteur d'onde central  $\mathbf{k}^{sc}$ .

Le préfacteur  $1/(\pi k_0^2 \theta^{sc} \Delta \theta \Delta \psi)$  vient du passage de l'espace direct à l'espace des vecteurs d'onde.

$\delta I$  est donc le produit de convolution de  $d\sigma/d\Omega$  et d'une gaussienne. Se référant à l'équation 2.42, il apparaît que  $d\sigma/d\Omega$  s'écrit comme une transformée de Fourier. Le produit de convolution de deux transformées de Fourier étant la transformée de Fourier du produit, on a d'après les équations 2.42 et 2.61 :

$$\begin{aligned} \delta^2 I = & \frac{I_0}{w_i h_i} r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A} \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \rangle \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \\ & \times \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}} e^{-[(\sqrt{2\pi} k_0 \theta^{sc} \Delta \theta) X]^2 - [(\sqrt{2\pi} k_0 \Delta \psi) Y]^2} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{||}) \rangle} - 1 \right). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Nous n'avons écrit que la contribution surfacique pure ; la contribution des inhomogénéités ( $\rho_{flat}(\mathbf{r}_{||})$ ) se déduit de même.

### 2.5.3 Prise en compte de l'extension du détecteur

Le détecteur n'étant pas ponctuel, l'intensité qu'il reçoit est l'intégrale de  $\delta^2 I$  sur sa surface. En posant  $\Delta \psi' = w_d/L_d$  et  $\Delta \theta' = h_d/L_d$ , le même raisonnement que celui du paragraphe 2.5.2 montre que l'intégration de l'équation 2.62 sur la surface du détecteur conduit à :

$$\begin{aligned} I = & \frac{I_0}{w_i h_i} r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \rangle \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \\ & \times \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}} e^{-\left(\frac{X}{\Delta X}\right)^2 - \left(\frac{Y}{\Delta Y}\right)^2} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{||}) \rangle} - 1 \right), \end{aligned} \quad (2.63)$$

avec :

$$\begin{cases} 1/\Delta X^2 = k_0^2 \times \left\{ (h_d/L_d)^2 + \left( \frac{\theta^{sc}}{L_d} \times \min \left[ \frac{w_i}{\sin \psi}; \frac{h_i}{\theta^{in}} \right] \right)^2 \right\} \\ 1/\Delta Y^2 = k_0^2 \times \left\{ (w_d/L_d)^2 + (w_c/L_c)^2 \right\} \end{cases}. \quad (2.64)$$

L'équation 2.63 a été établie en négligeant les variations de  $\mathcal{A}$  d'un point à l'autre du détecteur.

Ainsi, l'intensité s'obtient en calculant le produit de convolution de la section efficace

de diffusion  $d\sigma/d\Omega(\mathbf{k}^{\text{in}}, \mathbf{k}^{\text{sc}})$  par la transformée de Fourier de la fonction de résolution, définie par :

$$\mathcal{R}es(r_{\parallel}) = \exp \left\{ - \left( \frac{X}{\Delta X} \right)^2 - \left( \frac{Y}{\Delta Y} \right)^2 \right\}. \quad (2.65)$$

L'équation 2.63 s'interprète par ailleurs en termes de domaines de cohérence : en raison de la résolution finie de l'expérience, la diffusion venant de deux points de la surface  $(X_1, Y_1)$  et  $(X_2, Y_2)$  est incohérente si  $|X_1 - X_2| > \Delta X$  ou  $|Y_1 - Y_2| > \Delta Y$ . Lors des expériences de diffusion diffuse effectuées dans cette thèse, compte tenu de la taille des fentes :  $\Delta X \sim 3.10^{-7} \text{ m}$  et  $\Delta Y \sim 5.10^{-8} \text{ m}$ .



## 2.A Annexe : calcul de l'intégrale intervenant dans l'expression de la section efficace

L'expression de la section efficace de diffusion diffuse fait intervenir des intégrales de la forme :

$$I = e^{-q_z^2 \langle \zeta^2 \rangle} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \mathcal{R}es(\mathbf{r}_{\parallel}) \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2}, \quad (2.A1)$$

où la fonction de résolution  $\mathcal{R}es(\mathbf{r}_{\parallel})$  dépend de la position du détecteur (voir la figure 2.20). L'objet de cette annexe est de présenter des méthodes permettant de calculer cette intégrale. Nous exposerons dans un premier paragraphe une méthode numérique puissante, applicable quelle que soit la fonction de corrélation  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle$ . Un calcul analytique, valable dans le cas d'un spectre capillaire, est ensuite développé. Il permet un calcul numérique plus rapide que la première méthode pour un spectre capillaire avec une rigidité de courbure non nulle (paragraphe suivant). Nous présenterons, pour terminer, une approximation simple, valable lorsque la rugosité de la surface est relativement faible (dernier paragraphe).

### Calcul numérique de la section efficace de diffusion pour un spectre de fluctuations de hauteur quelconque

Mis à part quelques cas particuliers pour lesquels un calcul analytique approché peut être effectué avec une précision convenable (par exemple pour des ondes capillaires, où  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle \propto K_0(\mathbf{r}_{\parallel} q_{min})$ ), seul un calcul numérique permet d'évaluer l'intégrale de l'équation 2.A1.

Les valeurs des transferts de vecteur d'onde  $q_{\parallel}$  sont, dans les expériences que nous voulons analyser, énormes comparées aux (inverses des) variations caractéristiques des fonctions  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle$  que nous rencontrons. C'est d'ailleurs ici que réside la puissance de ces expériences, qui permettent de sonder des comportements souvent masqués par d'autres effets. Et l'analyse numérique de ces comportements nécessite donc une précision de calcul permettant de caractériser le plus finement possible ces "détails".

En d'autres termes, l'intégrale  $I$  se présente comme la transformée de Fourier bidimensionnelle ( $q_z$  est indépendant de  $\mathbf{q}_{\parallel}$ ) d'une fonction présentant deux échelles de variations caractéristiques, la variation de plus grande échelle étant infiniment plus intense. Le comportement de la transformée de Fourier aux vecteurs d'onde correspondant aux variations de petites échelles échappe aux méthodes communes de calcul (FFT par exemple). Il est donc nécessaire de développer une méthode de calcul plus puissante.

Pour alléger les notations, on peut écrire, sachant qu'elle est réelle, l'intégrale  $I$  sous la forme :

$$I = \int d\mathbf{r}_{\parallel} \cos(\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}) f(\mathbf{r}_{\parallel}) \quad (2.A2)$$

$\psi^{sc}$  étant l'angle de diffusion dans le plan (x,y), on définit un premier changement de variables par (voir la figure 2.20) :

$$\begin{cases} X = x \cos \psi^{sc} - y \sin \psi^{sc} \\ Y = x \sin \psi^{sc} + y \cos \psi^{sc} \end{cases} \quad (2.A3)$$

L'intégrale  $I$  prend alors la forme :

$$I = \int dX \int dY \cos(q_{\parallel} \cdot X) f(X, Y). \quad (2.A4)$$

L'intégrand étant maintenant une fonction paire de  $X$  et de  $Y$  :

$$\begin{aligned} I &= 4 \int_0^{\infty} dX \int_0^{\infty} dY \cos(q_{\parallel} \cdot X) f(X, Y) \\ &= 4 \int_0^{\infty} dY \sum_{k=0}^{\infty} \int_{2\pi k/q_{\parallel}}^{2\pi(k+1)/q_{\parallel}} dX \cos(q_{\parallel} X) f(X, Y). \end{aligned} \quad (2.A5)$$

En posant  $u = X - 2\pi k/q_{\parallel}$ , on obtient :

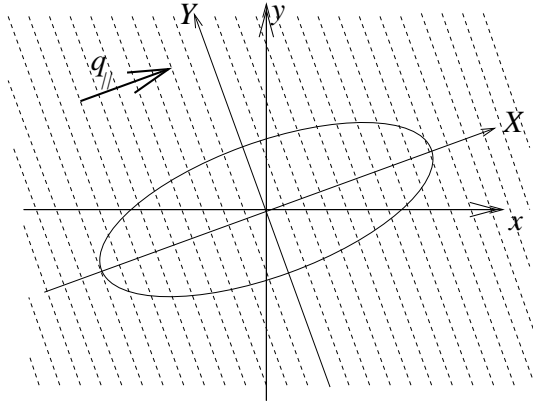


FIG. 2.20 – *Changement de variables  $(x, y) \mapsto (X, Y)$  (équation 2.A3) : dans le repère des nouvelles variables, la fonction  $f$  (représentée par l'ellipse sur la figure) est symétrique par rapport aux axes  $X$  et  $Y$  (en effet, cette symétrie est donnée par la fonction de résolution  $\text{Res}(\mathbf{r}_{\parallel})$  qui dépend de la position du détecteur). Par ailleurs, l'axe  $X$  étant parallèle au vecteur  $\mathbf{q}_{\parallel}$ , les oscillations de l'intégrand n'apparaissent que dans la direction  $X$ , ce qui facilite grandement le calcul de l'intégrale (voir l'équation 2.A5).*

$$\begin{aligned} I &= 4 \int_0^{\infty} dY \sum_{k=0}^{\infty} \int_0^{2\pi/q_{\parallel}} du \cos(q_{\parallel} u) f\left(u + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) \\ &= 4 \int_0^{\infty} dY \int_0^{2\pi/q_{\parallel}} du \cos(q_{\parallel} u) \left\{ \sum_{k=0}^{\infty} f\left(u + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.A6)$$

En posant  $x = u - \pi/q_{\parallel}$ , puis  $v = \pi/q_{\parallel} - x$ , on obtient :

$$\begin{aligned}
I &= 4 \int_0^{\infty} dY \left( \int_0^{\pi/q_{\parallel}} dx \cos(q_{\parallel}x) \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ f\left(x + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x + \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) \right\} \right) \\
&= 4 \int_0^{\infty} dY \left( \int_0^{\pi/(2q_{\parallel})} dx \cos(q_{\parallel}x) \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ f\left(x + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x + \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) \right\} \right) \\
&\quad + \int_{\pi/(2q_{\parallel})}^0 dv \cos(q_{\parallel}v) \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ f\left(-v + \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(-v + \frac{(2k+2)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) \right\} \right) \\
&= 4 \int_0^{\infty} dY \left( \int_0^{\pi/(2q_{\parallel})} dx \cos(q_{\parallel}x) \sum_{k=0}^{\infty} \left\{ f\left(x + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x + \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) \right\} \right) \\
&\quad - \left\{ f\left(x - \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x - \frac{(2k+2)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) \right\} \right)
\end{aligned} \tag{2.A7}$$

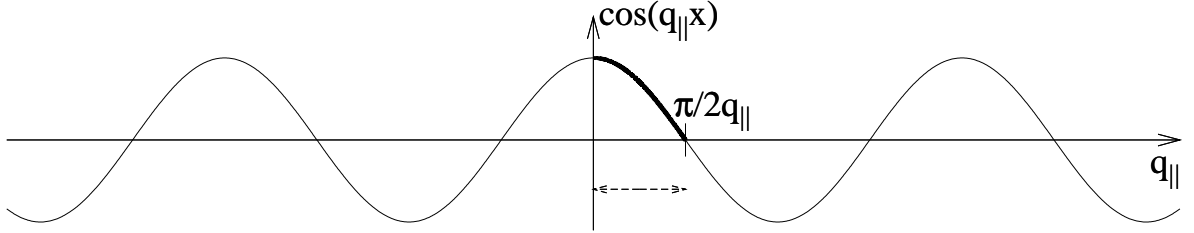


FIG. 2.21 – Les changements de variables successifs (équations 2.A6 et 2.A7) permettent de passer d'un domaine d'intégration où l'intégrant fait un très grand nombre d'oscillations d'amplitude très proches (d'où des problèmes d'arrondis) à un domaine où l'intégrant est une simple fonction positive et décroissante.

Posons :

$$g(x, y) = \sum_{k=0}^{\infty} f\left(x + \frac{2\pi k}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x + \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) - f\left(x - \frac{(2k+1)\pi}{q_{\parallel}}, y\right) + f\left(x - \frac{(2k+2)\pi}{q_{\parallel}}, y\right). \tag{2.A8}$$

On obtient alors :

$$I = 4 \int_0^{\infty} dy \int_0^{\pi/(2q_{\parallel})} dx g(x, y) \cos(q_{\parallel}x). \tag{2.A9}$$

$g(x, y)$  est une fonction positive décroissante de  $x$  (pour  $x \in [0 : \pi/2q_{\parallel}]$ ) : un algorithme classique permet donc l'intégration sur la variable  $x$ . Les changements de variables successifs (équations 2.A6 et 2.A7) ont permis d'éviter à l'algorithme le calcul difficile d'une intégrale oscillante, très coûteux en temps si l'on évite les erreurs d'arrondis qui deviennent importantes puisque les contributions de chaque arche s'annulent presque. Le *repliement* de la fonction à intégrer, en

traitant différemment les parties croissantes, décroissantes, positives et négatives, aide de façon déterminante l'algorithme d'intégration.

$g(x, y)$  tend vers 0 plus vite qu'une gaussienne quand  $y \rightarrow \infty$  (l'allure de la fonction de résolution  $\mathcal{R}es(x, y)$  l'assure). Il en est de même pour :

$$y \mapsto \int_0^{\pi/(2q_{\parallel})} dx g(x, y) \cos(q_{\parallel}x). \quad (2.A10)$$

L'intégration sur  $y$  ne pose donc pas de problème majeur.

La vitesse de calcul dépend essentiellement :

- de la rapidité de la décroissance de  $y \mapsto f(x, y)$ , fixant la borne supérieure pour le calcul approché de l'intégrale jusqu'à  $y = \infty$ ,
- de  $q_{\parallel}$  (plus précisément du produit  $q_{\parallel}\Delta x$ ) : il fixe en effet le nombre d'arches à replier pour le calcul approché de l'intégrale jusqu'à  $x = \infty$ .

Le calcul de l'intégrale  $I$  peut ainsi varier de moins d'une seconde à quelques minutes (avec un PC pentium III à 533 MHz).

## Spectre capillaire

Nous supposons ici que les fluctuations de hauteur de la surface sont décrites par le modèle des ondes capillaires (présenté au paragraphe 1.3), dont le spectre des fluctuations de hauteur s'écrit :

$$\langle \zeta(-q_{\parallel})\zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2}, \quad (2.A11)$$

où  $\gamma$  est la tension de surface, et  $\Delta \rho m$  est la masse volumique du liquide. D'après l'équation 1.31, la fonction de corrélation de hauteur des ondes capillaires s'écrit :

$$\langle \zeta(r_{\parallel})\zeta(0) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0\left(r_{\parallel}\sqrt{\Delta \rho m g/\gamma}\right) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0\left(r_{\parallel}q_{min}\right), \quad (2.A12)$$

où l'on a posé  $q_{min} = \sqrt{\Delta \rho m g/\gamma}$ .

Calculons l'intégrale présente dans l'équation 2.A1 [58, 59, 60] :

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} &= \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(r_{\parallel}q_{min})} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} \\ &= \int dr_{\parallel} r_{\parallel} \left( \int dt e^{iq_{\parallel}r_{\parallel} \cos t} \right) \frac{e^{|q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(r_{\parallel}q_{min})} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} \\ &= 2\pi \int dr_{\parallel} r_{\parallel} J_0(r_{\parallel}q_{\parallel}) \frac{e^{|q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(r_{\parallel}q_{min})} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2}, \end{aligned} \quad (2.A13)$$

car :

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(x \cos(t)) dt = 2\pi J_0(x).$$

Le facteur  $e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2}$  tient lieu de facteur de résolution (paragraphe 2.5.3). Ce dernier est considéré ici comme isotrope. Cela simplifie les calculs. De plus, nous verrons que cette hypothèse est légitime lorsque la taille des domaines de cohérence est grande devant  $2\pi/q_{\parallel}$ , ce qui est généralement le cas.

Etant donné que  $\xi \ll 1/q_{min} \sim 1 \text{ mm}$ , les valeurs de  $r_{\parallel}$  telles que l'intégrand apporte une contribution non nulle à l'intégrale sont telles que  $r_{\parallel} \ll 1/q_{min}$ . L'approximation :  $K_0(x) \sim -\ln x - \Gamma_e + \ln 2$  ( $\Gamma_e$  étant la constante d'Euler :  $-\Gamma_e + \ln 2 = 0,11593$ ), valable pour  $x \ll 1$ , permet donc d'écrire :

$$K_0(r_{\parallel}q_{min}) \simeq -\ln(r_{\parallel}q_{min}) - \Gamma_e + \ln 2. \quad (2.A14)$$

$$\begin{aligned} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} &\simeq 2\pi \int dr_{\parallel} r_{\parallel} J_0(r_{\parallel}q_{\parallel}) \frac{e^{|q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} [-\ln(r_{\parallel}q_{min}) - \Gamma_e + \ln 2]} - 1}{|q_z|^2} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} \\ &\simeq 2\pi e^{\eta(\ln 2 - \Gamma_e)} q_{min}^{-\eta} \int dr_{\parallel} J_0(r_{\parallel}q_{\parallel}) \frac{r_{\parallel}^{1-\eta} e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2}}{|q_z|^2} \\ &\quad - 2\pi \int dr_{\parallel} r_{\parallel} J_0(r_{\parallel}q_{\parallel}) e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} \end{aligned} \quad (2.A15)$$

où :

$$\eta = |q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma}. \quad (2.A16)$$

Notons que sans le facteur de résolution, le développement de  $K_0(q_{min}r_{\parallel})$  (équation 2.A14) n'aurait pas été valable, et que l'intégrale aurait été divergente pour  $\eta < 1/2$ . L'intégrale s'étend en principe de  $r_{\parallel} = 1/q_{max}$  à  $r_{\parallel} = \infty$ . Dans le cas où  $\eta < 2$ , les intégrales étant convergentes, le résultat ne change pas si l'on intègre de 0 à  $\infty$ . Ceci permet d'utiliser la formule [61] :

$$2\pi \int_0^{\infty} d\mathbf{r}_{\parallel} r_{\parallel}^{1-\eta} J_0(q_{\parallel}r_{\parallel}) e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} = \Gamma\left(1 - \frac{\eta}{2}\right) \pi^{\eta/2} \xi^{2-\eta} {}_1F_1\left[\left(1 - \frac{\eta}{2}\right); 1; -\frac{q_{\parallel}^2 \xi^2}{4\pi}\right] \quad (2.A17)$$

$\Gamma$  étant la fonction Gamma et  ${}_1F_1$  la fonction hypergéométrique de Kummer. Etant donné que [61]

$${}_1F_1(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(b-a)(-z)^a} \left[1 + \mathcal{O}(|z|^{-1})\right] \quad (\mathcal{R}e z < 0),$$

et que, pour nos expériences,  $q_{\parallel}\xi \gg 1$  ( $q_{\parallel} > 10^7 \text{ m}^{-1}$  et  $\xi \sim 10 \mu\text{m}$ ), on déduit de l'équation 2.A17 que :

$$\begin{aligned} 2\pi \int_0^{\infty} d\mathbf{r}_{\parallel} r_{\parallel}^{1-\eta} J_0(q_{\parallel}r_{\parallel}) e^{-\pi r_{\parallel}^2/\xi^2} &\simeq \Gamma(1 - \eta/2) \pi^{\eta/2} \xi^{2-\eta} \times \frac{1}{\Gamma(\eta/2)} \left(\frac{q_{\parallel}^2 \xi^2}{4\pi}\right)^{\eta/2-1} \\ &\simeq 2\pi \frac{2^{1-\eta} \Gamma(1 - \eta/2)}{q_{\parallel}^{2-\eta} \Gamma(\eta/2)}. \end{aligned} \quad (2.A18)$$

La contribution de l'intégrale portant sur le facteur de résolution (équation 2.A15) est négligeable.

On constate que la longueur de cohérence  $\xi$  n'apparaît pas à cet ordre du développement, si bien que la prise en compte d'un facteur de résolution non isotrope n'aurait rien apporté.

Pour résumer, on a montré que :

$$\int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} \simeq 4\pi \frac{q_{min}^{-\eta}}{|q_z|^2} \frac{e^{-\eta\Gamma_e}}{q_{\parallel}^{2-\eta}} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)}. \quad (2.A19)$$

### Cas où $\eta \ll 1$

Souvent, la quantité  $\eta$  est petite devant 1 :

$$|q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ll 1. \quad (2.A20)$$

Ceci n'est pas toujours évident, puisque ces calculs ont pour but de donner une expression de l'intensité diffusée hors du cas simple où  $|q_z|^2 \sigma^2 \ll 1$ . Dans le cas de l'eau, pour  $q_z = 5.10^9 \text{ m}^{-1}$  (ce qui correspond aux plus grands  $q_z$  mesurés) on a  $k_B T / (2\pi\gamma) q_z^2 \simeq 0,2$ . On peut donc faire les approximations :  $\Gamma(1-\eta/2) \simeq \Gamma(1) = 1$ ,  $1/\Gamma(\eta/2) \simeq \eta/2 e^{\Gamma_e \times \eta/2}$ . Il vient alors :

$$\int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} \simeq \frac{k_B T}{\gamma q_{\parallel}^2} \left( \frac{q_{\parallel}}{q_{min}} \right)^{\eta}. \quad (2.A21)$$

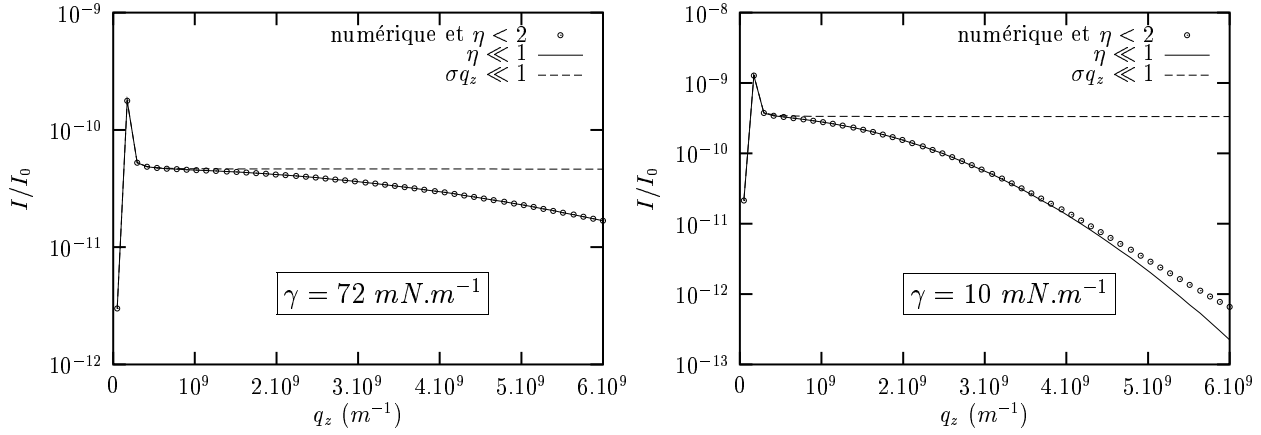


FIG. 2.22 – Calculs de  $d\sigma/d\Omega$  par quatre méthodes différentes : en utilisant l'approximation 2.A22 (valable pour  $\sigma q_z \ll 1$ ), en utilisant la formule 2.A21 (valable pour  $\eta$  petit), en utilisant la formule 2.A19 (valable quel que soit  $\eta < 2$ ) et en utilisant le calcul numérique décrit au paragraphe 2.A. Ces deux derniers calculs se superposent parfaitement. Nous avons pris  $q_{\parallel} = 5.10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $\gamma = 72 \text{ mN/m}$  pour la figure de gauche et  $\gamma = 10 \text{ mN/m}$  pour la figure de droite.

Notons que l'on retrouve bien :

$$\lim_{q_z \rightarrow 0} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} = \langle \zeta(-q_{\parallel})\zeta(q_{\parallel}) \rangle. \quad (2.A22)$$

## Cas où $\eta > 2$

La formule 2.A19 s'entend pour des valeurs de  $\eta$  inférieures à 2 : il n'y a alors pas de problème de convergence en  $r_{\parallel} \rightarrow 0$ . Ce n'est pas le cas lorsque  $\eta > 2$  :

$$r_{\parallel}^{1-\eta} J_0(r_{\parallel}\eta) \sim r_{\parallel}^{1-\eta} > \frac{1}{r_{\parallel}^1} \text{ lorsque } r_{\parallel} \rightarrow 0.$$

$1/q_{max}$  doit rester la borne inférieure de l'intégrale et la formule 2.A17 ne s'applique pas. Heureusement, l'intégrand converge alors rapidement vers 0 lorsque  $r_{\parallel} \rightarrow \infty$  :

$$r_{\parallel}^{1-\eta} |J_0(r_{\parallel}\eta)| \sim r_{\parallel}^{1/2-\eta} |\cos(r_{\parallel}q_{\parallel})| < \frac{1}{r_{\parallel}^1} \text{ lorsque } r_{\parallel} \rightarrow \infty.$$

si bien que le calcul numérique ne pose pas de problème.

## Cas particulier d'un spectre avec rigidité

Le but est de calculer l'intégrale de l'équation 2.A1 lorsque la tension de surface est  $\gamma$  et que la rigidité de courbure vaut  $\kappa$ . En posant :

$$\begin{cases} q_{min} = \sqrt{\frac{\Delta\rho mg}{\gamma}} \\ q_{max} = \sqrt{\frac{\gamma}{\kappa}}, \end{cases} \quad (2.A23)$$

il vient :

$$\langle \zeta(r_{\parallel})\zeta(0) \rangle = \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} [K_0(r_{\parallel}q_{min}) - K_0(r_{\parallel}q_{max})], \quad (2.A24)$$

et

$$\langle \zeta(-q_{\parallel})\zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{2\pi\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} \frac{1}{q_{min}^2 + q_{\parallel}^2 + \frac{q_{\parallel}^4}{q_{max}^2}}. \quad (2.A25)$$

La rugosité  $\sigma$ , définie par  $\sigma^2 = \langle \zeta(0)\zeta(0) \rangle$  vaut alors :

$$\sigma = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln\left(\frac{q_{max}}{q_{min}}\right)}. \quad (2.A26)$$

Nous décomposons l'intégrale de l'équation 2.A1 en deux intégrales, l'intégrand de la première tendant rapidement vers zéro, alors que la deuxième intégrale a été calculée au paragraphe précédent (équation 2.A19) :

$$\begin{aligned}
& \int dr_{\parallel} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}) = \\
& \int dr_{\parallel} \left\{ \exp \left[ |q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle \right] - \exp \left[ |q_z|^2 \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} K_0(r_{\parallel} q_{min}) \right] \right\} \frac{r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel})}{|q_z|^2} \\
& + \underbrace{\int dr_{\parallel} \left\{ \exp \left[ |q_z|^2 \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} K_0(r_{\parallel} q_{min}) \right] - 1 \right\} \frac{r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel})}{|q_z|^2}}_{= 4\pi \frac{q_{min}^{-\eta}}{|q_z|^2} \frac{e^{-\eta} \Gamma e}{q_{\parallel}^{2-\eta}} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)}}
\end{aligned} \tag{2.A27}$$

La fonction à intégrer est représentée sur la figure 2.23, pour des valeurs courantes de  $q_{min}$ ,

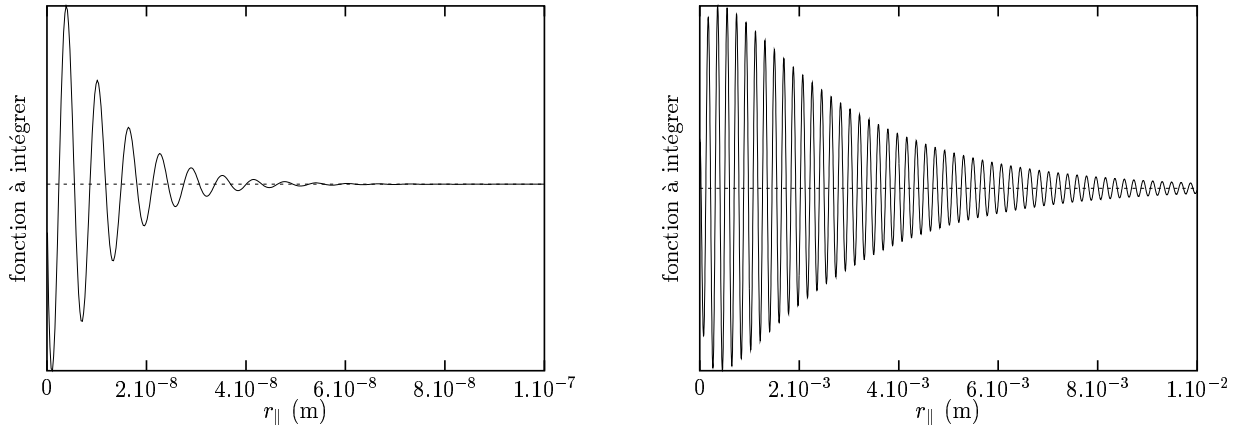


FIG. 2.23 –  $\left\{ \exp \left[ q_z^2 \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} \left( K_0(r_{\parallel} q_{min}) - K_0(r_{\parallel} q_{max}) \right) \right] - \exp \left[ q_z^2 \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} K_0(r_{\parallel} q_{min}) \right] \right\} \times r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel})$  (figure de gauche) et  $\left\{ \exp \left[ q_z^2 \frac{\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} \left( K_0(r_{\parallel} q_{min}) - K_0(r_{\parallel} q_{max}) \right) \right] - 1 \right\} \times r_{\parallel} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel})$  (figure de droite) pour  $q_{min} = 400 \text{ m}^{-1}$ ,  $q_{max} = 10^8 \text{ m}^{-1}$ ,  $\sigma = 4 \text{ \AA}$ ,  $q_z = 10^9 \text{ m}^{-1}$  et  $q_{\parallel} = 10^9 \text{ m}^{-1}$ .

$q_{max}$ ,  $\sigma$ ,  $q_z$ , et  $q_{\parallel}$  (figure de gauche). Cette fonction décroît rapidement vers zéro. Son intégration numérique ne pose donc pas de problème. Nous avons représenté sur la figure de droite la fonction qu'il aurait fallu intégrer, sans utiliser le calcul analytique pour un spectre capillaire (sans rigidité). Ce calcul, beaucoup plus délicat, peut être effectué grâce à l'algorithme du paragraphe 2.A.

La décomposition de l'intégrale suivant l'équation 2.A27 est intéressante lorsque le spectre se confond avec un spectre capillaire aux grandes échelles. Nous l'utiliserons donc aussi pour calculer la section efficace d'une surface de spectre :

$$\langle \zeta(-q_{\parallel}) \zeta(q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{2\pi\sigma^2}{\ln(q_{max}/q_{min})} \frac{1}{q_{min}^2 + q_{\parallel}^2 + \frac{q_{\parallel}^{4-\eta}}{q_{max}^2}}, \tag{2.A28}$$



dont la fonction de corrélation  $\langle \zeta(r_{\parallel})\zeta(0) \rangle$  se calcule numériquement par transformation de Fourier du spectre.

### Approximation pour un spectre quelconque

Pour interpréter l'équation 2.A21, on constate qu'elle se réécrit sous la forme :

$$e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\sigma^2} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{|q_z|^2} \simeq \langle \zeta(q_{\parallel}) \zeta(-q_{\parallel}) \rangle \times \exp \left[ -q_z^2 \int_{q_{\parallel}' > q_{\parallel}} \langle \zeta(q_{\parallel}') \zeta(-q_{\parallel}') \rangle dq_{\parallel}' \right], \quad (2.A29)$$

montrant ainsi que la section efficace de diffusion (diffuse) n'est pas affectée par les échelles plus grandes que  $2\pi/q_{\parallel}$ . Ceci n'est valable que lorsque  $\eta \ll 1$ , c'est-à-dire pour  $\sigma q_z$  suffisamment petit.

La forme particulière de  $\langle \zeta(q_{\parallel})\zeta(-q_{\parallel}) \rangle$  n'apparaissant pas dans l'équation 2.A29, nous nous demandons si cette dernière équation n'est pas valable quelle que soit la forme du spectre des fluctuations. Ne pouvant démontrer cette assertion, nous l'avons vérifiée numériquement sur des cas particuliers.

Nous avons choisi le cas d'un spectre capillaire avec une rigidité de courbure  $\kappa$ , qui est un spectre de première importance pour l'étude des fluctuations d'un film déposé sur une surface. Il est dans ce cas possible de déterminer analytiquement à la fois le spectre  $\langle \zeta(q_{\parallel})\zeta(-q_{\parallel}) \rangle$  et la fonction de corrélation des fluctuations de hauteurs  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle$  (équations 2.A25 et 2.A24).

Connaissant  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle$ , on calcule numériquement (en utilisant l'algorithme présenté au paragraphe 2.A) l'intégrale (membre de gauche de l'équation 2.A1) ; on peut calculer le membre de droite de l'équation 2.A1 :

$$\begin{aligned} \int_{q_{\parallel}' > q_{\parallel}} \langle \zeta(q_{\parallel}') \zeta(-q_{\parallel}') \rangle dq_{\parallel}' &= \int_{q_{\parallel}' > q_{\parallel}} \frac{dq_{\parallel}'}{(2\pi)^2} \frac{k_B T}{\Delta\rho m g + \gamma q_{\parallel}'^2 + \kappa q_{\parallel}'^4} \\ &\simeq \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \int_{q_{\parallel}}^{\infty} dq_{\parallel}' \left( \frac{q_{\parallel}'}{\Delta\rho m g / \gamma + q_{\parallel}'^2} - \frac{q_{\parallel}'}{\gamma / \kappa + q_{\parallel}'^2} \right) \quad (2.A30) \\ &\simeq \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \ln \left( \frac{q_{\parallel}^2 + \gamma / \kappa}{q_{\parallel}^2 + \Delta\rho m g / \gamma} \right) \end{aligned}$$

La validité de l'équation 2.A29 peut ainsi, pour ce cas particulier, être vérifiée.

Nous avons calculé par ces deux méthodes (membre de gauche, puis de droite, de l'équation 2.A29) la section efficace de diffusion diffuse pour des surfaces de différentes rigidités de courbure (figures 2.24 et 2.25). On constate que les deux méthodes conduisent au même résultat, ce qui montre que l'équation 2.A29 convient, au moins en première approximation, pour calculer les sections efficaces de diffusion diffuse. L'intérêt vient de ce que le calcul (numérique) du membre de gauche de l'équation 2.A1 est bien plus facile et rapide que celui du membre de droite (annexe 2.A). De plus, les propriétés physiques des surfaces apparaissent souvent plus clairement à partir du spectre qu'à partir de la fonction de corrélation dans l'espace direct.

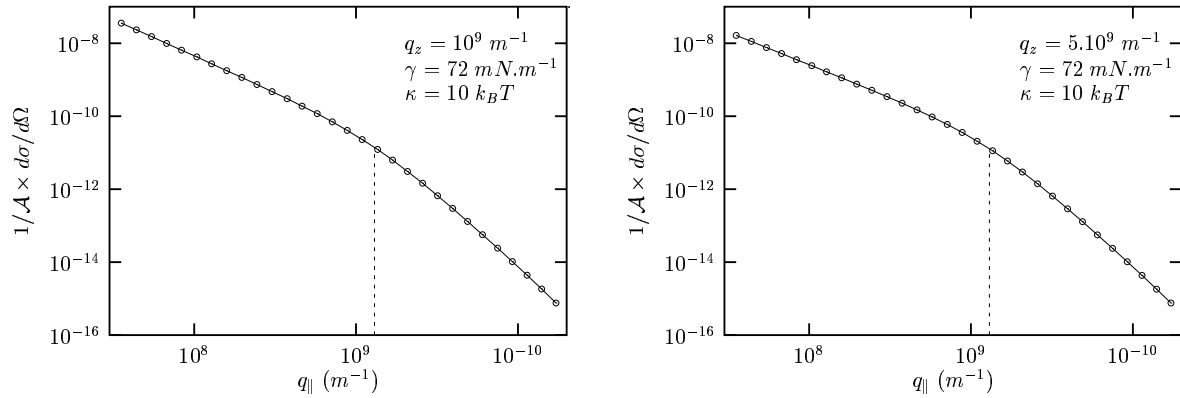


FIG. 2.24 – Calculs de la section efficace de diffusion  $d\sigma/d\Omega(q_{||}, q_z)$  pour une surface simple de rigidité de courbure  $\kappa = 10k_B T$  et de tension de surface  $\gamma = 72 \text{ mN/m}$  ( $\Rightarrow q_{max} = 1,3 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ ). Les cercles correspondent à un calcul numérique exact (paragraphe 2.A). La courbe est obtenue en utilisant l'approximation de l'équation 2.A29.

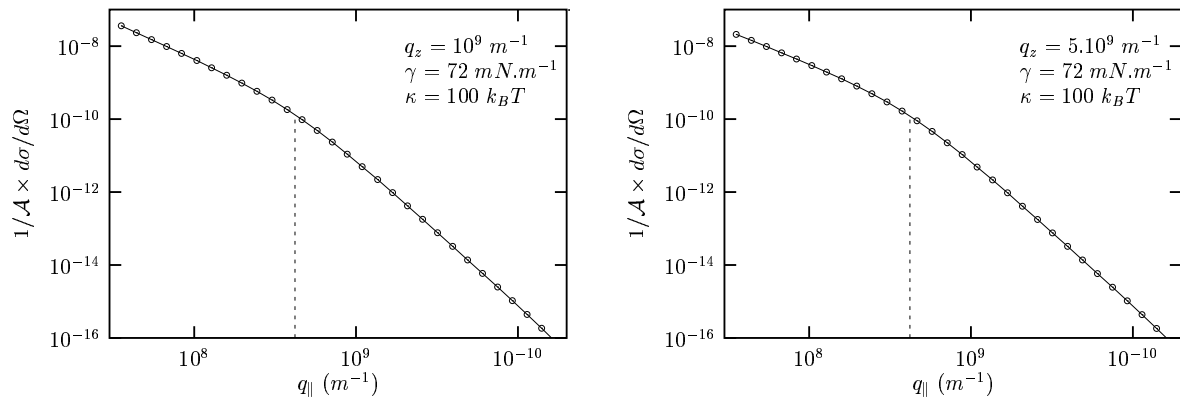
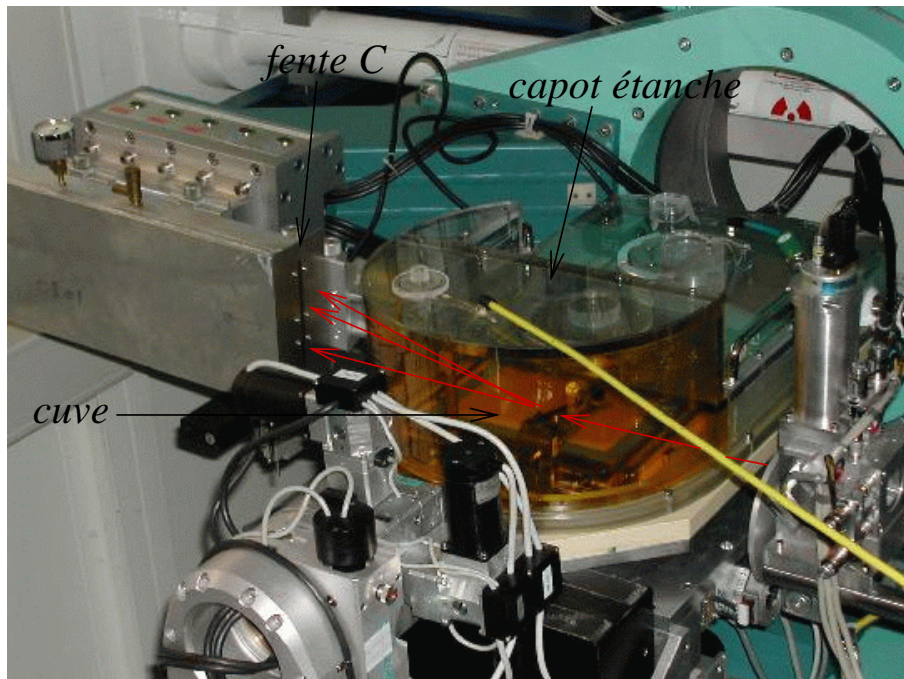
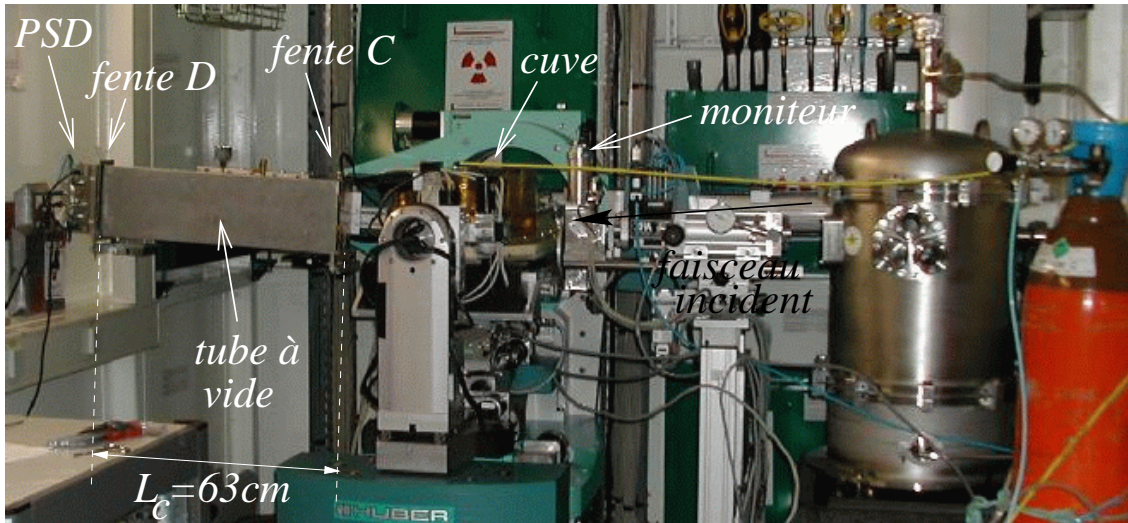


FIG. 2.25 – Calculs de la section efficace de diffusion  $d\sigma/d\Omega(q_{||}, q_z)$  pour une surface simple de rigidité de courbure  $\kappa = 100k_B T$ , et de tension de surface  $\gamma = 72 \text{ mN/m}$  ( $\Rightarrow q_{max} = 4,2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ ). Comme pour la figure 2.24, les cercles sont calculés à partir de  $\langle \zeta(0)\zeta(r_{||}) \rangle$  (formule exacte), et la courbe à partir de  $\langle \zeta(-q_{||})\zeta(q_{||}) \rangle$  (formule approchée)



*Expérience de diffusion diffuse sur la ligne de lumière Troïka II (ESRF, Grenoble)*

# Chapitre 3

## Mesure des fluctuations d'une surface par diffusion de rayons x : protocole expérimental

### 3.1 Expériences sur synchrotron

#### 3.1.1 Nécessité du rayonnement synchrotron

Les expériences de diffusion de surface, et en particulier les expériences de diffusion diffuse, nécessitent un flux de photons très important. En effet, le signal diffusé est proportionnel au volume du système diffusif : dans le cas d'une interface dont l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre, ce volume est extrêmement faible.

D'après l'équation 2.58, l'intensité diffusée vaut, en fonction de l'intensité incidente  $I_0$  :

$$I = \frac{I_0}{w_i \times h_i} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{k}^{in}, \mathbf{k}^{sc}) \frac{w_d \times h_d}{L_d^2}. \quad (3.1)$$

Nous verrons (équation 4.5, chapitre 4) que :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) &\sim r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \mathcal{A} \langle \zeta(q_{\parallel}) \zeta(-q_{\parallel}) \rangle \\ &\sim r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2}, \end{aligned} \quad (3.2)$$

où l'on a choisi le cas d'un spectre capillaire. Par exemple, si la surface est une interface entre de l'eau et sa vapeur ( $\Rightarrow \gamma = 72.10^{-3} \text{ N/m}$  ;  $\Delta \rho m g \sim 10^4 \text{ N/m}^3$ ), et que l'on souhaite mesurer ses fluctuations à l'échelle nanométrique ( $\Rightarrow q_{\parallel} \sim 10^9 \text{ m}^{-1}$ ), il vient, compte tenu de  $r_e = 2,8.10^{-15} \text{ m}$ ,  $\rho_{e \text{ eau}} \sim 3,3.10^{29} \text{ électrons.m}^{-3}$  et  $\cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \sim 1$  :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \sim \frac{(2,8.10^{-15})^2 \times (3,3.10^{29})^2 \times 4,1.10^{-21}}{72.10^{-3} \times (10^9)^2} \times \mathcal{A}_{\parallel}^e \sim 5.10^{-8} \times \mathcal{A}_{\parallel}^e.$$

L'aire éclairée vue par le détecteur ( $\mathcal{A}_{\parallel}^e$ ) a été calculée au paragraphe 2.5.1 : compte tenu d'un choix de tailles de fentes assurant une résolution suffisante ( $w_i = 150 \mu m$ ;  $h_i = 150 \mu m$ ;  $w_c = 300 \mu m$ ), et de l'angle de diffusion  $\psi^{sc} \sim \pi/180$  permettant d'atteindre  $q_{\parallel} \sim 10^9 m^{-1}$ , on trouve :

$$\mathcal{A}_{\parallel}^e \sim \frac{w_i w_c L_d}{L_c \psi^{sc}} \sim \frac{1,5 \cdot 10^{-4} \times 3 \cdot 10^{-4}}{(\pi/180)} \sim 2,5 \cdot 10^{-6} m^2,$$

d'où :  $d\sigma/d\Omega \sim 10^{-13}$ .

En supposant que le détecteur soit placé à une distance  $L_d \sim 1 m$  de l'échantillon, et possède une surface utile de  $5 mm^2 = 5 \cdot 10^{-6} m^2$ , alors, d'après l'équation 3.1 :

$$I \sim 2 \cdot 10^{-11} I_0.$$

En d'autres termes, le détecteur reçoit environ 1 photon tous les 50 milliards de photons incidents. En conséquence, pour garder des temps de comptage raisonnables ( $T \simeq 5$  min par point étant une limite souvent fixée par la fragilité de l'échantillon) tout en gardant une bonne statistique (erreur statistique relative de l'ordre de 3% correspondant à un nombre  $N$  de coups, c'est-à-dire de photons comptés par le détecteur,  $N \sim 1000$ ), le nombre de photons arrivant sur la surface diffusante, par unité de temps, doit être de l'ordre de  $5 \cdot 10^{11}$  photons/s.

Seul un synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération est capable de fournir un tel flux.

Seule une partie des photons pénétrant dans la ligne de lumière sert à éclairer l'échantillon. Ce nombre de photons (par unité de temps) est proportionnel à la surface du faisceau, à la bande passante en énergie  $\delta\lambda/\lambda$  (BP), aux divergences verticale et horizontale du faisceau. Le coefficient de proportionnalité est une caractéristique du synchrotron, appelée brillance.

La résolution d'une expérience de diffusion dépend crucialement d'une divergence faible du faisceau incident. Si l'on exige une divergence inférieure à  $100 \mu rad$  à la fois horizontalement et verticalement, pour une taille de la fente d'entrée de l'ordre de  $w_i \times w_i \simeq 10^{-2} mm^2$ , et une bande passante en énergie de  $\delta\lambda/\lambda = 0,01\%$ , on voit qu'une brillance de l'ordre de  $10^{18}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>/0,1%BP est nécessaire, d'où la nécessité d'un synchrotron de 3<sup>ème</sup> génération (figure 3.1).

### 3.1.2 Le rayonnement synchrotron

#### Principe de fonctionnement

Le rayonnement synchrotron est produit par des particules chargées (électrons ou positons) fortement accélérées : lors de cette accélération, elles émettent des photons, dont le spectre, qui dépend de leur énergie, s'étend sur une large gamme allant des micro-ondes aux rayons x durs. Ceci permet aussi bien des études spectroscopiques que des études structurales de la matière (rayons x), et explique l'utilisation de ce rayonnement dans de nombreux domaines (biologie, chimie, physique, médecine, etc...).

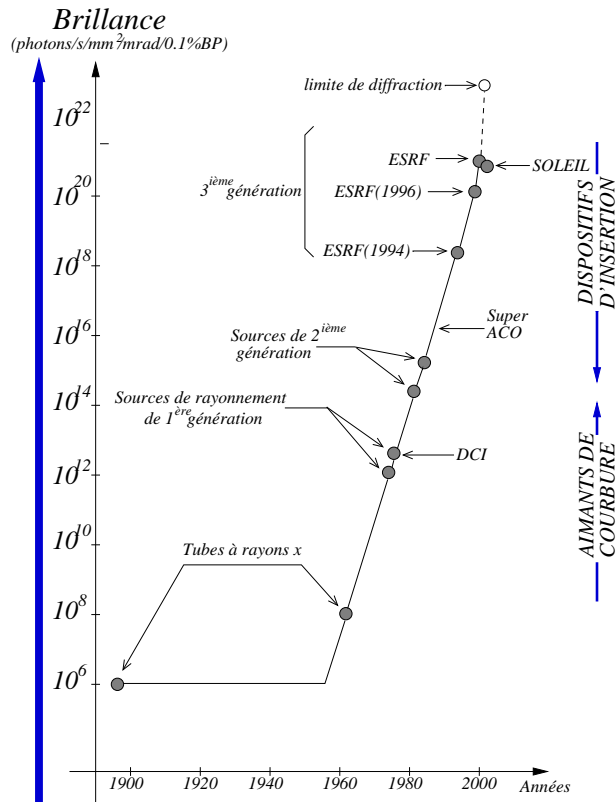


FIG. 3.1 – Evolution de la brillance avec le temps

Le principe de fonctionnement d'un synchrotron (figure 3.2) est d'accélérer des particules chargées (électrons ou positons) d'abord dans un accélérateur linéaire (LINAC), puis éventuellement dans un accélérateur circulaire (booster synchrotron) jusqu'à des énergies de l'ordre du  $GeV$ . Les particules sont ensuite transférées dans un anneau de stockage suivant une trajectoire quasi-circulaire.

### 3.1.3 Description sommaire

Les principaux éléments d'un anneau de stockage sont :

- les chambres à vide qui maintiennent les particules sous ultra-vide afin de limiter l'absorption par le gaz résiduel qui limite considérablement la durée de vie du faisceau,
- les cavités radio-fréquences qui accélèrent périodiquement les particules circulant dans l'anneau afin de restaurer l'énergie perdue sous forme de rayonnement. Sans elles, le faisceau n'existerait que pendant quelques centaines de microsecondes,
- les aimants de courbure (figure 3.3) qui font onduler les particules en les forçant à décrire une trajectoire circulaire,

- les aimants de focalisation (quadripôles et sextupôles) : la trajectoire, perturbée par la répulsion des particules (et les inévitables chocs avec les particules du gaz résiduel), doit être refocalisée,
- les éléments d’insertion (figure 3.4) consistant en un arrangement périodique d’aimants qui dévient les électrons sur une portion droite de l’anneau, entraînant une émission de photons,
- les lignes de lumière où le rayonnement synchrotron émis est transmis et adapté aux différents types d’expériences.

Les synchrotrons de première et deuxième générations utilisent uniquement les rayons x produits au niveau des éléments de courbure (figure 3.3). Les synchrotrons de troisième génération utilisent en plus des éléments d’insertion (wigglers et onduleurs, figure 3.4) qui font osciller les particules autour de leur trajectoire rectiligne pour produire une émission synchrotron plus intense et surtout plus brillante (figure 3.1) que celle d’un aimant de courbure.

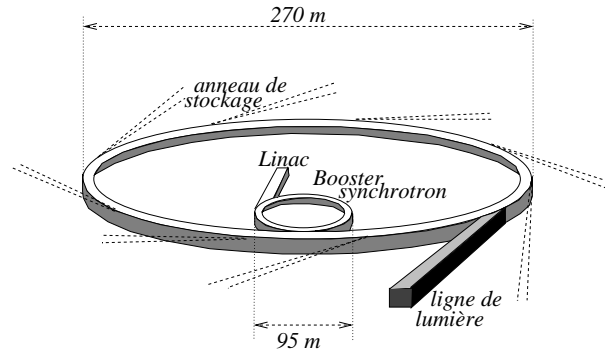


FIG. 3.2 – Représentation schématique de l’ESRF : les électrons sont émis par un canon à électrons puis accélérés dans un accélérateur (Linac) jusqu’à une énergie de 200 MeV. Ils sont ensuite transférés dans un accélérateur circulaire (synchrotron) qui les amène à une énergie de 6 GeV. Ils sont alors injectés dans l’anneau de stockage où ils circulent à une vitesse proche de celle de la lumière.

### 3.1.4 Divergence du faisceau

#### Lumière produite par un aimant de courbure

Le caractère relativiste du processus d’émission confine le rayonnement dans un cône de faible ouverture angulaire, orienté vers l’avant et d’axe tangent à sa trajectoire. L’angle de divergence verticale (perpendiculaire au plan de l’orbite) est lié à l’énergie  $E$  de l’électron relativiste et vaut  $m_e c^2 / E$ . Pour une énergie de 6 GeV, la divergence verticale vaut  $\sim 80 \mu\text{rad}$ . La divergence horizontale est dominée par l’angle sur lequel se fait la déviation de l’électron (figure 3.3).

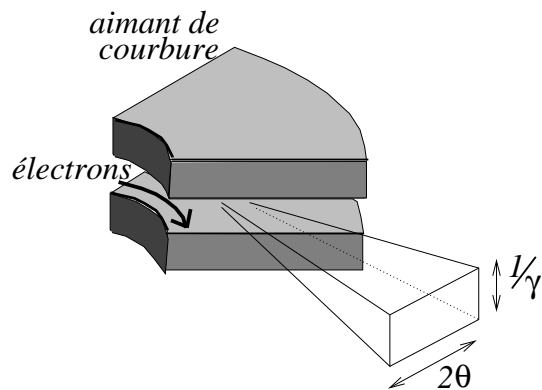


FIG. 3.3 – Rayonnement émis par un aimant de courbure. Le champ magnétique est appliqué sur un angle  $2\theta$  qui correspond à la divergence du faisceau émis.

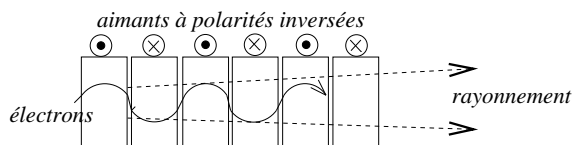


FIG. 3.4 – Élément d'insertion. Les ondulations des électrons se font dans le plan horizontal (plan de l'orbite).

### Lumière produite par un élément d'insertion

Les éléments d'insertion courants sont soit des wigglers, soit des onduleurs (figure 3.4). Le régime des wigglers se distingue de celui des onduleurs par une déflexion de la trajectoire des électrons supérieure à  $m_e c^2/E$ , les empêchant ainsi d'interférer avec les photons émis. Dans ces deux cas, la divergence verticale est inférieure à  $m_e c^2/E$ , et la divergence horizontale est bien plus faible que dans le cas d'un aimant de courbure.

Des caractéristiques importantes des lignes de lumière utilisées dans cette thèse sont présentées dans la table 3.1.

Ligne	énergie des particules	durée de vie	Production du rayonnement	divergence horizontale	divergence verticale	flux
LURE-D41	1,85 GeV	200 h	aimant	-	250 $\mu\text{rad}$	
ESRF-Troika II	6 GeV	50 h	onduleur	28 $\mu\text{rad}$	17 $\mu\text{rad}$	$10^{11}$ ph./s
ERSF-BM32	6 GeV	50 h	aimant	2,8 $m\text{rad}$	130 $\mu\text{rad}$	$10^{11}$ ph./s

TAB. 3.1 – Quelques caractéristiques de trois lignes de lumière sur lesquelles nous avons effectué des expériences.

## 3.2 Montage expérimental

Une fois émis, le faisceau de rayons x est utilisé de la même manière qu'un faisceau optique : un monochromateur en détermine l'énergie, il est ensuite dévié par des miroirs, limité par des fentes, son intensité est mesurée par des détecteurs... Cependant, en raison de la très haute énergie des photons, certains éléments optiques doivent être fabriqués à partir de matériaux spécifiques (cristal de silicium, dépôt de nickel, de platine ou de



palladium pour les miroirs, tantale ou tungstène pour les fentes). Le flux très élevé impose aussi des contraintes sur les composants utilisés, car il occasionne localement de fortes élévations de température.

L'expérience est localisée dans une "cabane" (experimental hutch, figure 3.5) isolée des expérimentateurs par des protections en plomb absorbant les rayonnements ionisants. Lorsque le faisceau est présent dans la cabane, il est impossible d'en ouvrir la porte. L'expérience doit donc être pilotée à distance.

### 3.2.1 La ligne de lumière

La ligne de lumière Troïka II, sur laquelle nous avons effectué les expériences, est située au niveau du port d'insertion ID10 de l'ESRF. La source de rayonnement est constituée de trois onduleurs (longueur : 1,6 m, nombre de périodes : 42, champ magnétique maximum : 0,565 T), installés sur une section droite "high  $\beta$ " de l'anneau de stockage, où la divergence angulaire est la plus faible ( $\sim 20 \mu\text{rad}$ ). La taille du faisceau à la sortie de la source est  $969 \mu\text{m} \times 23 \mu\text{m}$  ( $H \times V$ ). La ligne de lumière Troïka II partage ce faisceau primaire avec deux autres lignes, Troïka I et Troïka III. Un premier monochromateur (utilisant le plan (111) du diamant, pouvant sélectionner des énergies allant de 8 à 13 keV), suffisamment fin ( $120 \mu\text{m}$ ) pour limiter l'absorption (transmission de 65 %) et monté en géométrie de Laue horizontale, divise le faisceau primaire en un faisceau (blanc) transmis (qui part vers Troïka I et III) et un faisceau monochromatique qui, suite à une autre réflexion de Bragg sur un second cristal monochromateur (identique au premier), alimente la ligne Troïka II (figure 3.5).

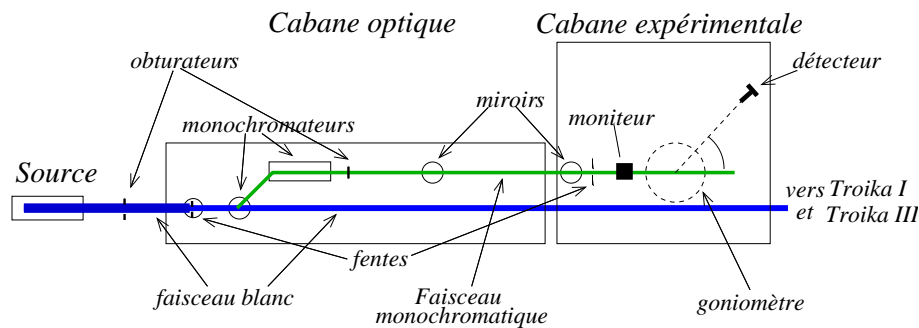


FIG. 3.5 – Représentation schématique de la ligne de lumière Troïka II

Le faisceau est ensuite dévié horizontalement par deux miroirs (dépôt de palladium), permettant de régler précisément l'angle d'incidence sur la surface de l'échantillon. Ces miroirs jouent un autre rôle essentiel : les monochromateurs laissant passer des harmoniques du fondamental (longueurs d'ondes  $\lambda/3$ ,  $\lambda/4$ ,  $\lambda/5$ ,...), il est essentiel de les réduire au maximum. En effet, ces photons d'énergie plus élevée peuvent introduire des erreurs de normalisation, car ils sont très peu réfléchis par la surface liquide. Ils ne sont pas comptés par le moniteur (voir ci-dessous), mais ils le sont par contre par les détecteurs linéaires

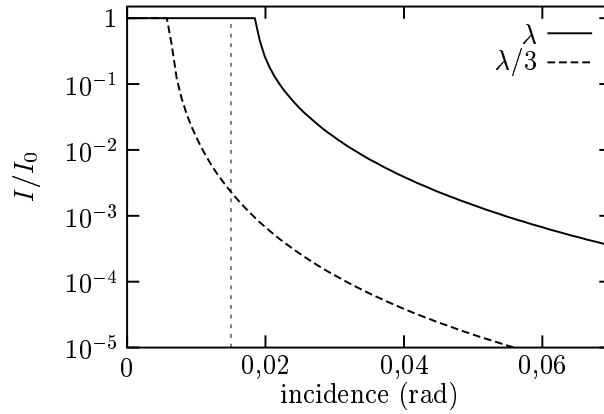


FIG. 3.6 – Réflectivité d'un miroir de palladium. Après une réflexion à un angle  $\theta^{in} = 1/3\theta_c(\lambda)$ , seule la longueur d'onde  $\lambda$  sera significativement réfléchi.

que nous utilisons, qui ne sont pas sensibles à l'énergie des photons (paragraphe 3.2.2). De plus, les photons de hautes énergies sont beaucoup moins absorbés par les atténuateurs que les photons d'énergie fondamentale ; la présence d'harmoniques fausserait donc les mesures en présence de différents atténuateurs. Heureusement, l'incidence rasante du faisceau sur les miroirs permet de rejeter ces harmoniques (figure 3.6).

Après avoir franchi deux jeux de fentes ( $h_0 \times w_0$  puis  $h_i \times w_i$ ) qui permettent un réglage fin de la taille du faisceau, et avant d'atteindre l'échantillon, une fine feuille de kapton diffuse une infime partie du faisceau (proportionnelle au flux) vers un moniteur placé verticalement qui permet d'évaluer en temps réel quelle est l'intensité que l'on envoie sur l'échantillon. Ceci est essentiel car cette intensité est susceptible de varier en raison d'inévitables dérèglages des éléments optiques en amont, et en raison des changements d'intensité du faisceau d'électrons dans l'anneau de stockage. Le moniteur utilisé est un détecteur à scintillation constitué de cristaux de NaI dopés au tellure. Les photons x sont absorbés par le cristal, et leur énergie est réémise sous forme de photons optiques. Le nombre de ces photons est ensuite augmenté par un photomultiplicateur, transformé en courant électrique puis mesuré.

Un goniomètre situé à une distance de 42 m de la source permet de positionner précisément l'échantillon. Il est réglé de façon à ce que l'impact du faisceau sur l'échantillon corresponde au centre de rotation du goniomètre. Le détecteur est fixé sur le bras de ce dernier. Comme il a déjà été signalé, deux jeux de fentes ( $h_c \times w_c$  et  $h_d \times w_d$ ) sont placés entre l'échantillon et le détecteur. Elles permettent de régler la taille et la divergence du faisceau diffusé arrivant sur le détecteur, c'est-à-dire la résolution de l'expérience. Enfin, des atténuateurs en aluminium peuvent être placés avant le détecteur afin de réduire l'intensité parvenant à celui-ci et d'éviter sa saturation voire sa destruction.

Le trajet du faisceau se fait, dans la mesure du possible, dans le vide, ce qui a pour effet

de limiter la diffusion et l'absorption par l'air. Par exemple, après un parcours d'un mètre dans l'air, l'intensité d'un faisceau à 8 keV est atténuée d'au moins un facteur 2! Le vide permet en outre de limiter la formation sur les éléments optiques de dépôts résultant de réactions induites par le faisceau de rayons x entre les surfaces et les particules gazeuses environnantes.

### 3.2.2 Les détecteurs

Nous avons principalement utilisé des détecteurs linéaires à gaz placés verticalement, qui permettent de déterminer la position verticale de l'impact des photons avec une précision de l'ordre de la fraction de millimètre. Ils sont souvent appelés PSD, pour "Position Sensitive Detectors". Nous en avons utilisés de différentes tailles (100, 150 et 200 mm). Les plus longs permettent de mesurer un profil vertical d'intensité sur une plus grande hauteur, donc plus riche en informations, mais leur mise au point est plus délicate.

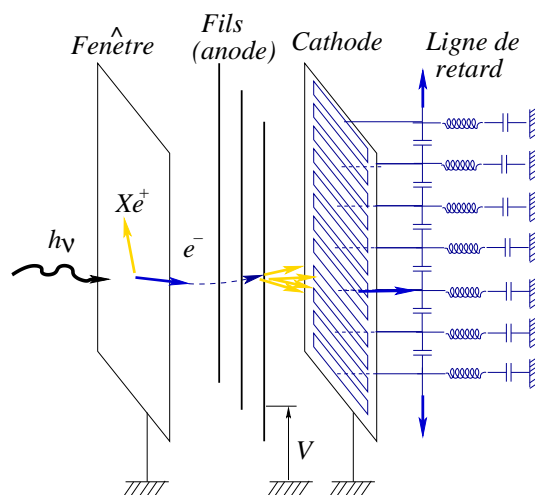


FIG. 3.7 – Principe de fonctionnement d'un détecteur linéaire à gaz.

Lors d'expériences de diffraction, les PSD permettent d'obtenir la composante hors du plan (en  $q_z$ ) des pics de Bragg à deux dimensions ("Bragg rods" en anglais, d'où le nom de "rodscans" donné aux courbes d'intensité diffusée en fonction de la hauteur du détecteur) sans avoir à déplacer le bras du détecteur, ce qui représente un gain important de temps, surtout lorsque l'échantillon a une durée de vie limitée.

Le principe de fonctionnement d'un PSD a été schématisé à la figure 3.7 : un mélange de gaz rare et de dioxyde de carbone (par exemple, un mélange argon/ $CO_2$ , ou un mélange xenon/ $CO_2$ ) est situé juste derrière la fenêtre d'entrée. Un photon incident ionise un atome de gaz rare, libérant un électron. Ce dernier est accéléré par l'anode, formée de fils verticaux dont le potentiel est de l'ordre du kilovolt. Lorsque l'électron a atteint une vitesse suffisante, il provoque une cascade d'ionisation du gaz, détectée sur l'anode. Cette

dernière est couplée à une ligne de retard le long de laquelle se propagent deux signaux électriques en provenance de l'impact, l'un se propageant vers le haut, l'autre vers le bas. La position verticale du photon incident est déduite de l'écart de temps qui sépare l'arrivée des deux signaux électriques aux extrémités de la ligne à retard (figure 3.7).

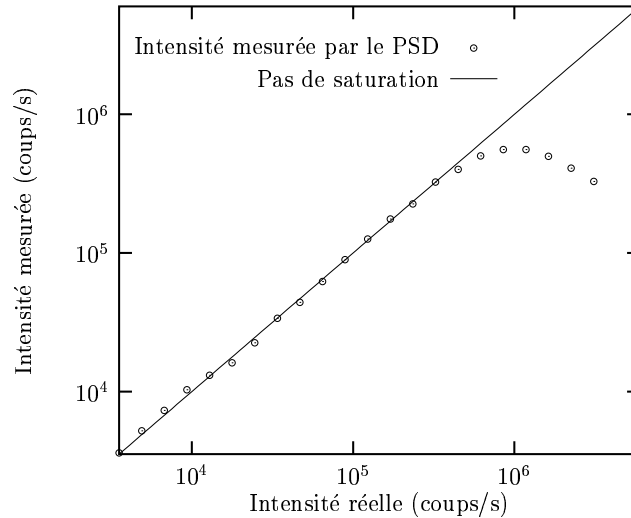


FIG. 3.8 – Courbe de saturation d'un détecteur à gaz pour un faisceau de hauteur inférieure au millimètre.

L'efficacité d'un détecteur à gaz dépend de sa profondeur, de la nature, la pression et la pureté du gaz, et de la haute tension accélératrice. La saturation attendue pour un PSD est de l'ordre de  $2 \cdot 10^6$  coups/s. Cependant, ceci n'est vrai que s'ils sont répartis sur toute la hauteur du détecteur : le détecteur sature bien plus tôt lorsque le faisceau de photons est réparti sur quelques centaines de microns (figure 3.8). Au delà du taux de saturation, le nombre de coups mesurés ne se contente pas de saturer, il chute (figure 3.8). Ceci est dû aux temps morts de l'électronique [62].

Si le nombre de photons augmente encore, le détecteur peut même être altéré par un excès de photons (dépôt de molécules gazeuses sur l'anode) voire détruit (fils de l'anode coupés). Il est donc nécessaire, pour mesurer proprement un flux de photons élevé, de placer des atténuateurs devant le détecteur. Nous avons pour cela utilisé des plaques fines d'aluminium très pur d'épaisseurs calibrées : des variations d'épaisseur ou des homogénéités changeraient l'efficacité d'un endroit à l'autre et fausseraient les mesures. Le facteur d'atténuation dépendant de l'énergie des photons, les atténuateurs doivent être calibrés avant chaque expérience.

### 3.2.3 Les cuves

Les liquides dont nous étudions les surfaces par diffusion de rayons x remplissent des cuves dont la conception dépend du type de l'expérience. Le pourtour des cuves étant

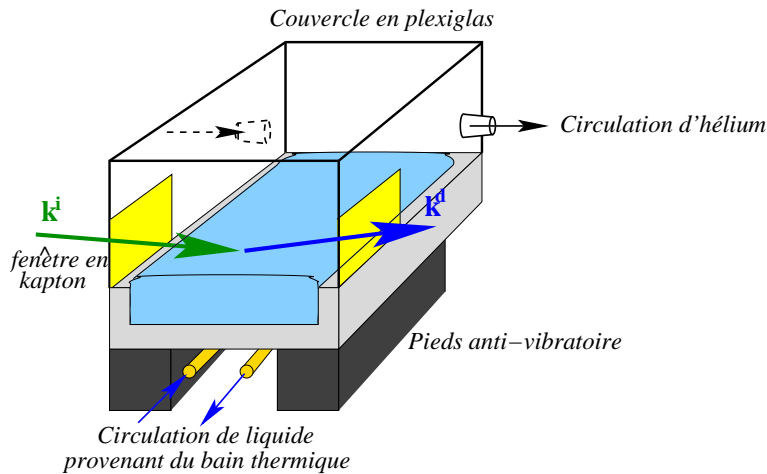


FIG. 3.9 – Représentation schématique d'une cuve utilisée pour une expérience de diffusion de surface sur un film tensioactif à l'interface eau/air. Les barrières servant à comprimer le film ne sont pas représentées.

recouvert de téflon (matériau hydrophobe), la surface de l'eau forme un ménisque (figure 3.9), ce qui lui permet de ne pas mouiller le téflon. En conséquence, la surface de liquide est plus haute que la cuve. Il est donc possible de l'attaquer par un faisceau sous incidence rasante sans être gêné par les bords. Le ménisque rendant la surface du liquide courbe au voisinage des bords, le faisceau doit l'aborder suffisamment loin pour qu'elle soit plane (sans quoi, l'angle d'incidence ne serait pas proprement défini). Nous avons donc réalisé des cuves les plus larges possibles (de 20 cm à 33 cm pour la plus grande).

L'atmosphère au-dessus de la surface est isolée par un couvercle en plexiglass qui permet l'injection d'un flux continu d'hélium <sup>i</sup> (figure 3.9), créant ainsi une atmosphère très pure constituée uniquement d'hélium (gaz inerte) à pression atmosphérique en équilibre avec la vapeur de l'échantillon étudié. L'intérêt premier de l'hélium réside dans sa faible densité électronique, lui assurant la plus faible section efficace de diffusion, minimisant ainsi la diffusion parasite (paragraphe 3.3.8). Notons que le couvercle évite aussi la pollution de la surface par de la poussière. Ce couvercle est muni de deux fenêtres en kapton très fin par lesquelles passent les faisceaux incident et diffusé. La fenêtre de sortie respecte, dans la mesure du possible, la géométrie circulaire de l'expérience (le mouvement du bras détecteur est une rotation) pour que le trajet du faisceau dans l'atmosphère d'hélium ne dépende pas de l'angle de diffusion.

Les cuves sont fixées sur un système de pieds anti-vibratoire permettant d'éliminer les vibrations mécaniques de basses fréquences. Leur présence est indispensable pour une mesure fiable des fluctuations des surfaces.

Lorsque l'on étudie un film de molécules tensioactives déposées sur la surface, on utilise une cuve de Langmuir munie de barrières mobiles motorisées, permettant la compression

<sup>i</sup>Nous utilisons de l'hélium C de pureté supérieure ou égale à 99,995% (impuretés (en ppmv) : H<sub>2</sub>O=3, O<sub>2</sub>=2).

du film. Un capteur de pression relié à une lame de Wilhelmy permet la mesure de la tension de surface.

Enfin, la régulation de température est assurée par un bain thermique.

## 3.3 Réglages et mesures

### 3.3.1 Choix des fentes

La géométrie de l'expérience est décrite par la figure 2.17 (page 59).

Les fentes, réalisées en tantale, permettent de travailler avec un faisceau propre et de géométrie précise. Elles déterminent la résolution de l'expérience et permettent de normaliser les intensités. Le choix de leurs dimensions est donc crucial.

Mesurer  $I/I_0$  (intensité normalisée, voir le paragraphe 3.3.7) implique de connaître l'intensité  $I_0$  du faisceau incident arrivant sur la surface diffusante. Cette mesure ne peut être faite que si les fentes collimatrices sont plus larges que la fente d'entrée, c'est-à-dire si  $w_c > w_i$  et  $w_d > w_i$  (voir la figure 2.17 pour les définitions des tailles des fentes).

### 3.3.2 Etalonnage des fentes

Connaître précisément la taille des fentes est essentiel pour l'analyse des données expérimentales.

Les dimensions des fentes collimatrices ( $w_c$  et  $w_d$ ) sont connues par avance, et ont été fixées lors de leur construction. Des mesures indirectes au cours des expériences confirment leurs dimensions.

Les dimensions ( $h_i \times w_i$ ) de la fente d'entrée étant variables, il est nécessaire de les déterminer très précisément une fois qu'elles ont été fixées. Une mauvaise mesure pourrait induire de graves erreurs lors de l'interprétation des courbes de diffusion.

Plaçons la fente "D" devant le détecteur, et réalisons un balayage précis de l'angle de diffusion horizontal  $\psi^{sc}$  (figure 3.10, à droite). L'intensité mesurée par le détecteur est le produit de convolution de deux fonctions portes, de largeurs  $w_d/L_D$  et  $w_i/L_D$  : lorsque  $\psi^{sc} > (w_d - w_i)/2L_D$ , la fente "D" commence à masquer le faisceau direct (de largeur  $w_i$ ). Lorsque  $\psi^{sc} > (w_d + w_i)/2L_D$ , elle le masque complètement (figure 3.10, à gauche). Une simple analyse de l'intensité diffusée en fonction de  $\psi^{sc}$  donne une mesure de  $w_i$  (et permet de contrôler la valeur de  $w_d$ ). Notons que la précision sur l'angle  $\psi^{sc}$  est toujours largement suffisante pour obtenir une bonne valeur de  $w_i$ .

En ne gardant que la zone du PSD correspondant au faisceau réfléchi (la cuve est maintenant remplie de liquide), l'intensité mesurée est proportionnelle au nombre de photons réfléchis. Ce dernier varie en fonction de la hauteur de la cuve. Lorsque la cuve est trop

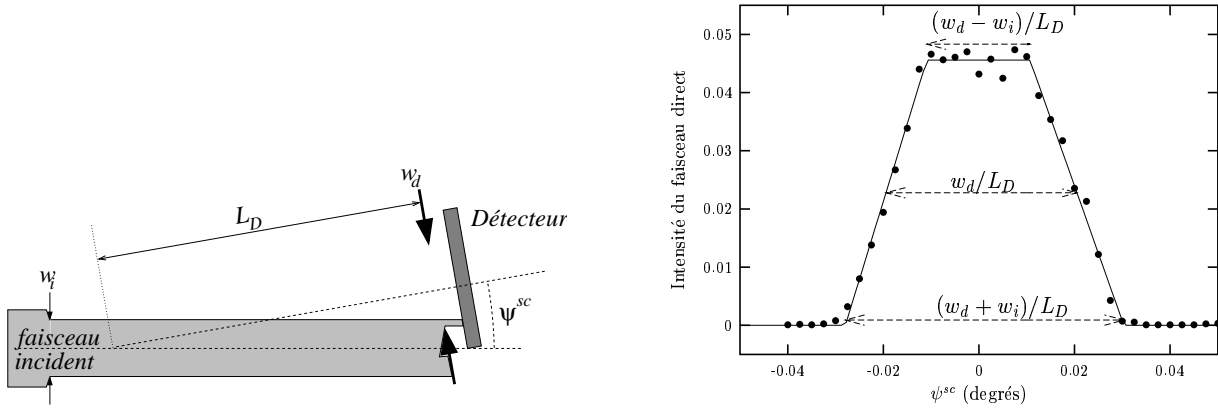


FIG. 3.10 – Lorsque la cuve est effacée, un balayage portant sur l’angle horizontal  $\psi^{sc}$  permet de mesurer la largeur  $w_i$  de la fente d’entrée : cette dernière est simplement reliée aux angles pour lesquels la fente “D” du détecteur masque le faisceau incident.

basse (figure 3.11 en haut à gauche), aucun photon n’est réfléchi. En élevant progressivement la cuve, une surface de plus en plus grande intercepte le faisceau direct si bien que le nombre de photons augmente sur une distance verticale de  $\cos \theta^{in} h_i \simeq h_i$ . Il ne varie plus lorsque tous les photons sont réfléchis (figure 3.11 en haut à droite). Il diminue lorsque la cuve, trop haute, masque une partie du faisceau (figure 3.11 en bas à gauche). Les variations de l’intensité lors du balayage portant sur la hauteur de la cuve correspondent ici aussi au produit de convolution de deux fonctions portes. On peut donc facilement obtenir la valeur de  $h_i$ . Notons que la précision de la mesure de la hauteur de la cuve ( $h_{cuve}$ ) est largement suffisante pour obtenir une bonne valeur de  $h_i$ .

### 3.3.3 Verticalité des fentes

Les fentes “C” et “D” doivent être verticales. Elles doivent de plus être alignées avec le centre de rotation du goniomètre. Cet alignement se fait en réalisant un balayage sur la position transverse de la fente “C” (motorisée). Le réglage de la verticalité des fentes est plus délicat. Partons d’un montage où ces deux fentes ne sont pas parfaitement verticales.

#### Verticalité de la fente “D” (détecteur)

Réalisons deux balayages portant sur  $\psi^{sc}$ , le premier lorsque le bras détecteur est orienté vers le haut (par exemple,  $\gamma = +3^\circ$ , figure 3.12), le second lorsqu’il est orienté vers le bas (figure 3.13).

Les valeurs de  $\psi^{sc}$  correspondant aux pieds des courbes obtenues ne dépendent, vu le choix de  $w_c$ ,  $w_d$ ,  $L_D$  et  $L_c$ , que de la position de la fente “D” : si elle est translatée horizontalement, ces courbes se décalent. Ainsi, si la fente n’est pas verticale, lorsqu’on l’abaisse puis la remonte (en changeant  $\gamma$ ), les courbes correspondantes ne se superposent pas (figure 3.13) : on rectifie alors la verticalité jusqu’à obtenir une bonne superposition.

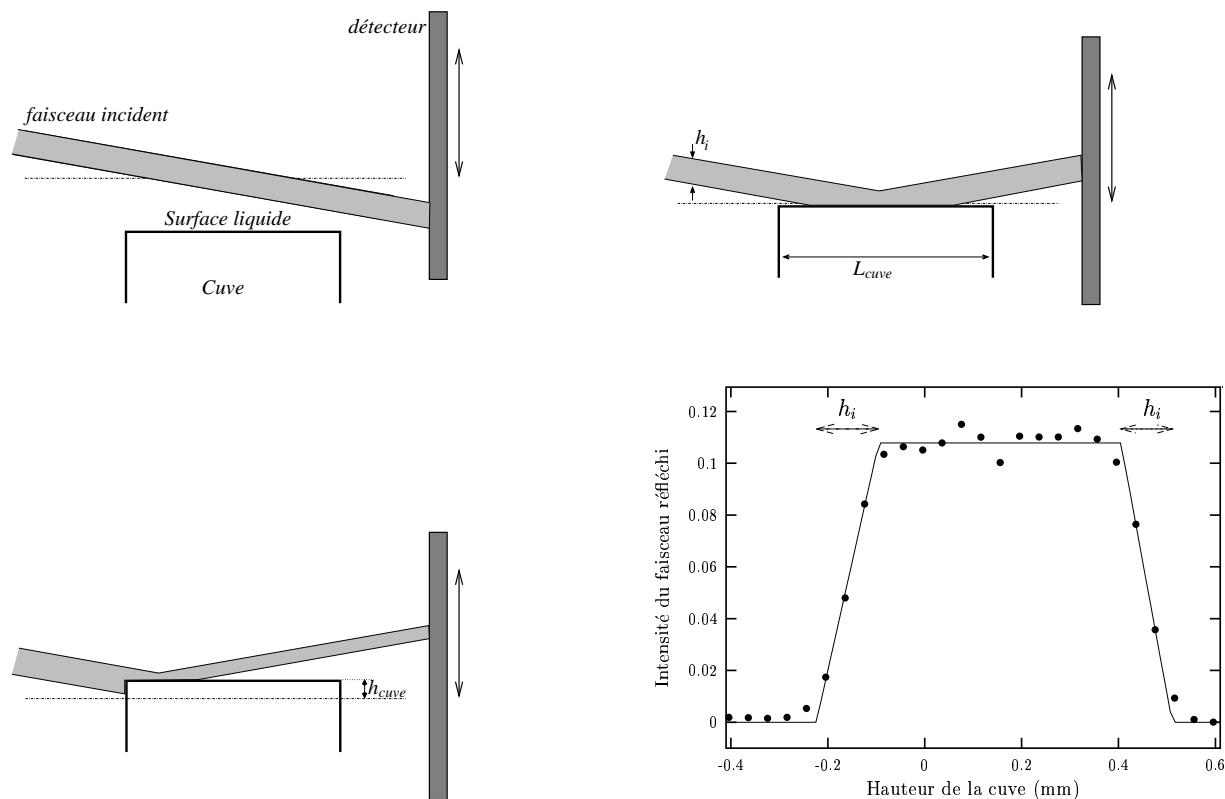


FIG. 3.11 – Un balayage portant sur la hauteur de la cuve permet d’estimer la hauteur  $h_i$  de la fente d’entrée. Si on ne retient que la partie du détecteur indiquée par la double flèche, le signal mesuré est nul lorsque la cuve est trop basse, il augmente au fur et à mesure qu’elle entre sous le faisceau, il passe par un plateau lorsqu’elle est bien centrée, puis il diminue car elle masque le faisceau. Les gammes des hauteurs  $h_{cuve}$  correspondant à ces différentes phases dépendent directement de  $h_i$ . La surface du liquide utile lors de ces balayages exclut les ménisques car ils ne réfléchissent pas le faisceau dans la direction spéculaire.

### Verticalité de la fente “C”

On effectue, pour deux valeurs de  $\gamma$  différentes ( $\pm 3^\circ$  par exemple), des balayages portant sur la translation horizontale de la fente “C” (figure 3.14). Les courbes obtenues se superposent si la fente est verticale. Dans le cas contraire, le changement de  $\gamma$  se traduit par une translation horizontale de la partie utile de la fente, entraînant un décalage de ces courbes (figure 3.15).

### 3.3.4 Etalonnage du détecteur

Puisque l’on utilise un détecteur linéaire (PSD), il n’est pas besoin d’avoir une fente pour déterminer la hauteur verticale utile du détecteur : la hauteur  $h_d$  est alors déterminée par la résolution du détecteur. En effet, l’électronique associée au détecteur le divise en canaux dont la hauteur s’identifie à  $h_d$ . La largeur utile d’un canal est celle de la fente “D”



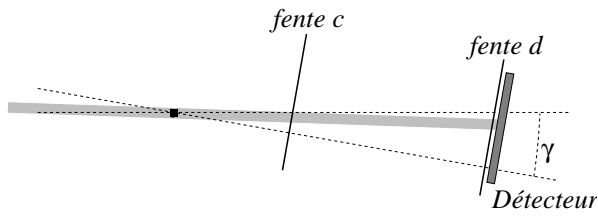


FIG. 3.12 – Vue de profil : définition de l'angle  $\gamma$  permettant de lever ou d'abaisser le bras détecteur.

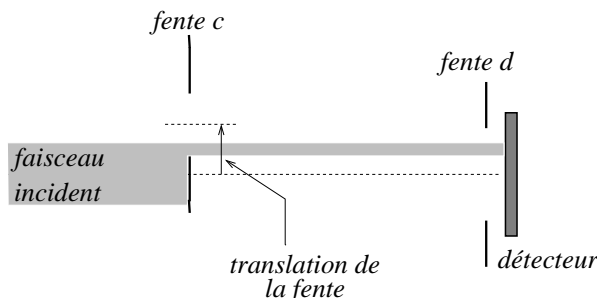


FIG. 3.14 – Vue de dessus : translation horizontale de la fente "C".

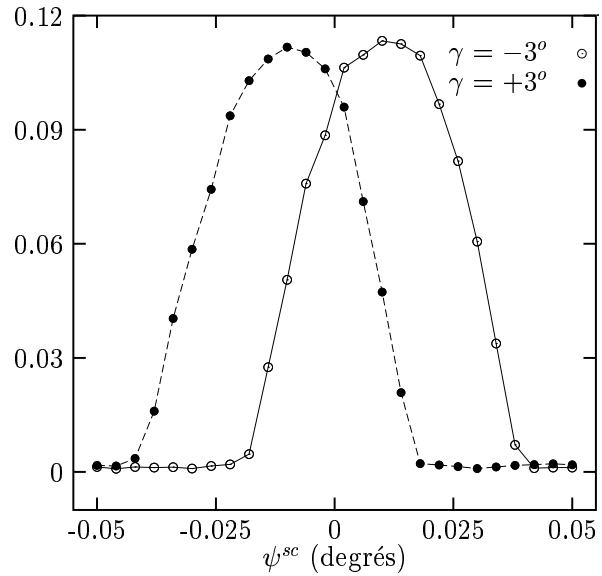


FIG. 3.13 – Mesure de l'intensité du faisceau direct pour deux hauteurs différentes du détecteur : la non superposition indique que la fente "D" n'est pas verticale.

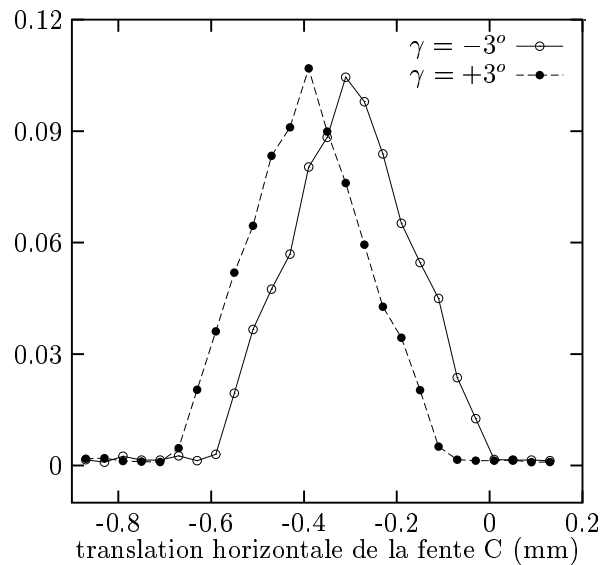


FIG. 3.15 – Mesure de l'intensité du faisceau direct pour deux hauteurs différentes du détecteur : la non superposition indique que la fente "C" n'est pas verticale.

( $w_d$ ) puisque le détecteur est plus large que cette fente.  $h_d$  est déterminée en abaissant avec précision le détecteur et en repérant le canal recevant le faisceau direct (figure 3.16).

Le déplacement du détecteur se fait grâce à la rotation verticale (angle  $\gamma$ , figure 3.12), précise, du bras détecteur.

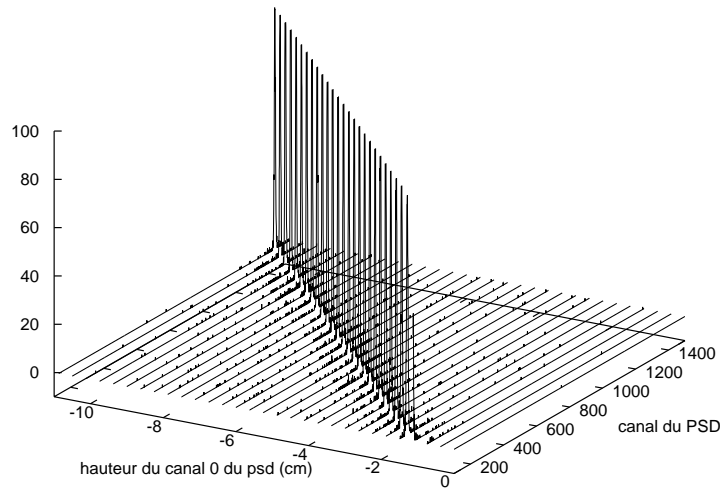


FIG. 3.16 – *Etalonnage du PSD : pour déterminer la hauteur d'un canal (c'est-à-dire  $h_d$ ), on déplace précisément (rotation verticale du bras détecteur) le PSD vers le bas. Connaissant la distance parcourue et le canal recevant le faisceau direct, on déduit  $h_d$ .*

### 3.3.5 Etalonnage des atténuateurs

L'intensité du faisceau direct ne peut pas être mesurée sans atténuateurs. On utilise des feuilles d'aluminium très pur de  $310 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Pour remonter à l'intensité, il faut multiplier la mesure par le facteur d'atténuation, qui doit être connu le plus précisément possible.

En raison d'erreurs statistiques et d'inévitables inhomogénéités des atténuateurs, fixer le détecteur dans une position où la statistique est correcte lorsqu'on rajoute un atténuateur et où le détecteur ne sature pas sans l'atténuateur n'est pas suffisant. Il est préférable de réaliser des balayages sur  $\psi^{sc}$  pour faire varier l'intensité mesurée avec ou sans atténuateurs et d'en déduire les facteurs d'atténuations. Les écarts avec le calcul utilisant la longueur d'atténuation de l'aluminium à la même énergie ( $77,63 \mu\text{m}$  à 8 keV) sont de l'ordre de 8 %. Ils peuvent venir d'impuretés ou d'une légère erreur dans l'évaluation de l'énergie et de l'épaisseur (variations exponentielles).

### 3.3.6 Réglage de l'angle d'incidence

En raison de la forte dépendance de la profondeur de pénétration et du facteur de transmission avec l'angle d'incidence  $\theta^{in}$  lorsque ce dernier se trouve aux abords de l'angle critique  $\theta^c$  (figure 2.8), il est nécessaire de le déterminer précisément. On détermine pour cela la distance sur le détecteur entre le faisceau direct (lorsque la cuve est effacée) et le faisceau réfléchi (figure 3.17). On remonte alors à l'angle d'incidence qu'il convient de contrôler régulièrement et en particulier après chaque réinjection, un changement d'orbite pouvant se traduire par une modification de l'angle d'incidence.

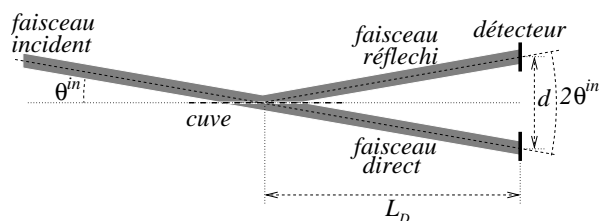


FIG. 3.17 – Détermination de l'angle d'incidence.

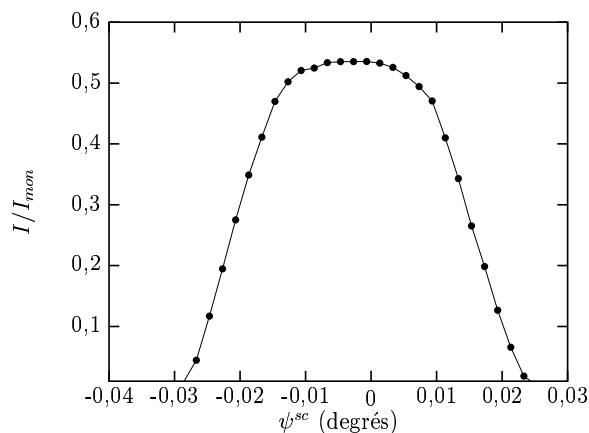


FIG. 3.18 – Rapport entre l'intensité du faisceau incident et l'intensité mesurée par le moniteur.

### 3.3.7 Normalisation

L'intensité mesurée est proportionnelle à l'intensité incidente  $I_0$ . Une mesure de  $I/I_0$  présente donc plus d'intérêt qu'une mesure de  $I$ . Le détecteur (PSD) mesurant  $I$ , il est intéressant d'avoir accès à  $I_0$ .

Lorsque tous les autres réglages ont été effectués, la cuve est abaissée pour que le détecteur mesure l'intensité du faisceau direct (figure 3.17 par exemple) qui correspond au maximum lors d'un balayage portant sur  $\psi^{sc}$  (figure 3.18).

Cette mesure est souvent inférieure à  $I_0$  car une partie des photons incidents est arrêtée par les fentes, bien qu'elles soient en principe plus larges que le faisceau (figure 3.20). En extrapolant la courbe donnant l'intensité en fonction de la largeur  $w_i$  de la fente d'entrée (figure 3.19), on obtient le facteur correctif à appliquer pour obtenir  $I_0$ .

L'intensité du faisceau direct est donc mesurée, à un instant précis. Une expérience pouvant durer plusieurs heures, il faut tenir compte d'inévitables variations de  $I_0$ , qui peuvent atteindre plus de 25 % (le nombre de particules dans l'anneau de stockage varie en raison des collisions entre particules et de l'absorption par le gaz résiduel dans l'anneau). Le

moniteur (paragraphe 3.2.1) permet d'en tenir compte. En effet, le rapport

$$\frac{I_0}{I_{mon}},$$

où  $I_{mon}$  est l'intensité mesurée par le moniteur, ne varie pas lorsque l'intensité diminue dans l'anneau : elle est connue tout au long de l'expérience. Lors de la mesure du diffus, il faut donc, pour obtenir l'intensité normalisée, utiliser :

$$\frac{I(t)/I_{mon}(t)}{I_0(t_0)/I_{mon}(t_0)} = \frac{I(t)/I_{mon}(t)}{I_0(t)/I_{mon}(t)} = \frac{I(t)}{I_0(t)}.$$

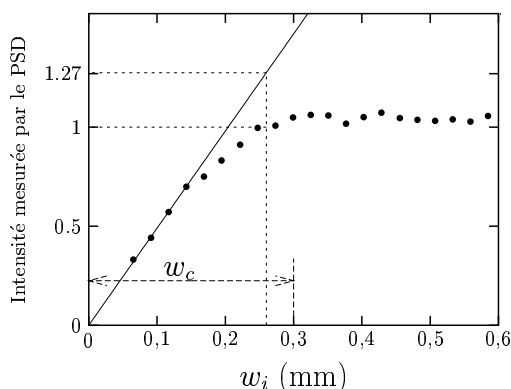


FIG. 3.19 – L'intensité (du faisceau direct) mesurée par le détecteur ne varie pas linéairement avec la taille de la fente d'entrée, même lorsque cette dernière est inférieure à la taille des fentes collimatrices. Sur cet exemple où la largeur définitive de la fente d'entrée est  $w_i = 0,27$  mm, l'intensité arrivant sur l'échantillon est 1,27 fois plus grande que la mesure de l'intensité du faisceau direct par le détecteur.

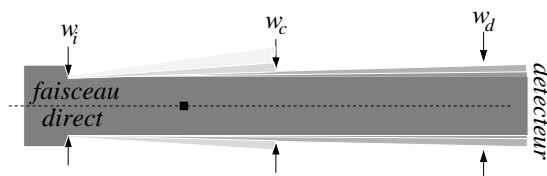


FIG. 3.20 – En raison de la diffusion par les fentes, une partie des photons incidents est arrêtée par les fentes collimatrices. La mesure de l'intensité du faisceau direct est donc entachée d'erreur. On rectifie en estimant l'erreur commise (figure 3.19).

### 3.3.8 Mesure du bruit de fond

Il est essentiel d'évaluer correctement la contribution de toutes les sources de diffusion. La contribution de la diffusion du faisceau dans l'air, par les fenêtres en kapton, et par l'atmosphère d'hélium au-dessus de la surface n'est pas négligeable. Une méthode simple et très efficace permet de mesurer ce bruit de fond.

Une fois le signal mesuré pour une position donnée du détecteur, la cuve est abaissée de quelques millimètres, et le détecteur est déplacé d'un angle  $-2 \times \theta^{in}$  (figure 3.21). L'expérience étant réalisée sous réflexion totale, même si le faisceau réfléchi et le faisceau direct (cuve effacée) suivent un chemin différent, les deux trajets ont exactement la même longueur, et l'intensité du faisceau est la même d'un chemin à l'autre (le coefficient de

réflexion étant égal à 1). Le signal mesuré dans cette configuration est donc celui envoyé par toutes les sources de diffusion, exception faite de celles situées dans l'échantillon lui-même, à savoir les fluctuations de hauteur de la surface et les fluctuations de densité du volume situé juste sous la surface [63, 54].

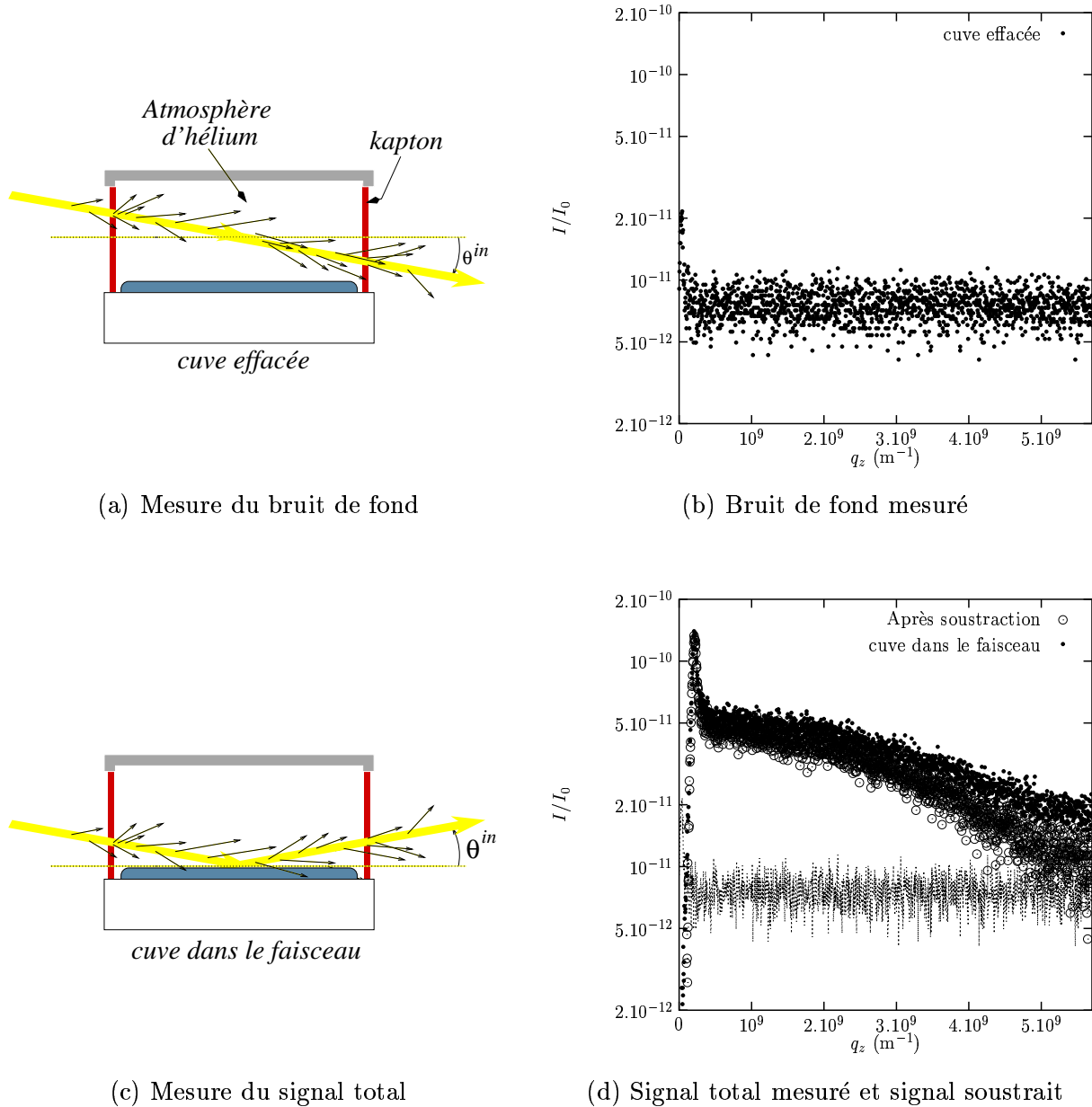


FIG. 3.21 – Principe de soustraction du bruit de fond. (a) La cuve est effacée de manière à ce que le faisceau incident ne rencontre pas l'interface. (b) Signal correspondant. (c) La cuve est remontée. La longueur parcourue par le faisceau dans le gaz est la même que précédemment, et le faisceau est en plus diffusé par l'échantillon. (d) Signal correspondant et signal après soustraction du bruit de fond. La surface est ici une surface simple entre de l'eau et le gaz. L'angle horizontal de diffusion est  $\psi^{sc} = 4^\circ$ .

# Chapitre 4

## Etude de l'interface liquide-vapeur simple par diffusion de rayons x

### 4.1 Contexte

Notre but est de comprendre la physique des interfaces entre un liquide et sa vapeur. Nous allons utiliser la diffusion diffuse afin de caractériser la distribution statistique des molécules au voisinage de la surface.

Des expériences de diffusion diffuse réalisées lors de la thèse de Cécile Fradin [64, 1] ont permis de mesurer le spectre des fluctuations de hauteur de l'interface eau-air à des vecteurs d'ondes jamais atteints auparavant, et d'en déduire que l'énergie de surface effective décroît lorsque l'échelle de longueur caractéristique diminue. Notre objectif est d'étendre ce résultat à d'autres interfaces liquide-vapeur, en portant une attention particulière aux plus grands vecteurs d'ondes.

### 4.2 Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion  $d\sigma/d\Omega$  d'une surface homogène est la somme de deux termes :

- $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$  : la contribution des phénomènes interfaciaux (variation de la densité et ondes capillaires),
- $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$  : la contribution des fluctuations de densité au sein de la phase liquide. Les expressions générales de ces deux termes ont été calculées au chapitre 2 (équations 2.42 et 2.45) :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega}\Big|_{\text{surf}} &= r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \delta\widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right|^2 \times \\ &e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\langle\zeta^2\rangle} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel}\cdot\mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2\langle\zeta(0)\zeta(r_{\parallel})\rangle} - 1 \right), \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{vol}} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \times \int_{-\infty}^0 dz' e^{-2\text{Im}(q_z)z'} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{-z'} dz e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{iq_z z} \langle \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \delta\rho_e(\mathbf{0}, 0) \rangle. \quad (4.2)$$

Cette séparation n'a rien d'évident : elle néglige en effet la contribution des fluctuations de densité des molécules déplacées par les fluctuations de hauteur de l'interface. Nous montrerons *a posteriori* que cette contribution est négligeable.

Grâce aux résultats issus de la modélisation physique du système, nous allons poursuivre le calcul de ces deux contributions.

### 4.2.1 Contribution des fluctuations de hauteur de la surface

On suppose que les fluides sont homogènes et que l'on passe du liquide inférieur au liquide supérieur brutalement, sans gradient de densité, de telle sorte que :

$$\begin{aligned} \rho_{e \text{ flat}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) &= \rho_{e1} & \text{si } z > 0, \\ \rho_{e \text{ flat}}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) &= \rho_{e2} & \text{si } z < 0. \end{aligned}$$

Ainsi l'équation 4.1 se simplifie et on a :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{surf}} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z)\langle\zeta^2\rangle} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{|q_z|^2 \langle\zeta(0)\zeta(r_{\parallel})\rangle} - 1}{|q_z|^2}. \quad (4.3)$$

La fonction de corrélation de hauteur  $\langle\zeta(0)\zeta(r_{\parallel})\rangle$  est maximale pour  $r_{\parallel} = 0$  et vaut alors  $\langle\zeta^2\rangle$ . Si  $|q_z|$  est suffisamment petit de telle sorte que :

$$|q_z|^2 \langle\zeta^2\rangle \ll 1 \quad (4.4)$$

alors l'équation 4.3 se simplifie :

$$\begin{aligned} \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{surf}} &\simeq r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \langle\zeta(0)\zeta(r_{\parallel})\rangle \\ &\simeq r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \langle\zeta(q_{\parallel})\zeta(-q_{\parallel})\rangle. \end{aligned} \quad (4.5)$$

La section efficace de diffusion est donc simplement proportionnelle à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des hauteurs de la surface.

La condition 4.4 n'est valable que lorsque l'angle de diffusion vertical  $\theta^{sc}$  est petit (car  $q_z \simeq 2\pi/\lambda(\theta^{sc} - \theta^{in})$ ). Lorsque ce n'est pas le cas, l'intégrale de l'équation 4.3 doit être calculée. Ce calcul est détaillé dans l'annexe 2.A :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{surf}} \simeq r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 4\pi \frac{q_{max}^{-\eta}}{|q_z|^2} \frac{e^{-\eta\Gamma}}{q_{\parallel}^{2-\eta}} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)}, \quad (4.6)$$

où

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} |q_z|^2. \quad (4.7)$$

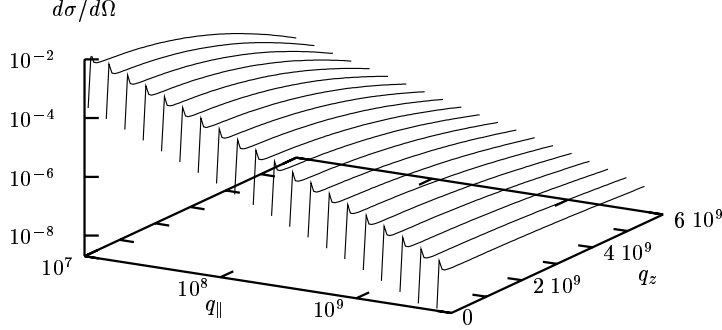


FIG. 4.1 – Allure de la section efficace  $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$  pour des ondes capillaires, en fonction de  $\mathbf{q} = (\mathbf{q}_{\parallel}, q_z)$ . On constate que (mis à part le pic de Yoneda), les coupes à  $q_{\parallel}$  constant sont d'autant plus plates que  $q_{\parallel}$  est grand : cela se comprend grâce à l'équation 2.A29) (annexe 2.A) où l'échelle caractéristique de décroissance de l'exponentielle varie comme l'inverse de la rugosité venant des modes de vecteurs d'ondes plus grands que  $q_{\parallel}$ .

La figure 4.1 montre que les courbes  $q_z \mapsto d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}(q_{\parallel}, q_z)$  ne se déduisent pas les unes des autres (lorsque  $q_{\parallel}$  change) par un simple facteur multiplicatif : de ce fait, si  $q_{\parallel} \mapsto d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}(q_{\parallel}, q_z)$  varie comme  $q_{\parallel}^{-2}$  lorsque  $q_z \sigma \ll 1$ , cette fonction décroît moins vite lorsque  $q_z$  est plus grand. Le pic que l'on observe lorsque  $q_z$  est proche de zéro correspond au maximum du facteur de transmission  $|t^{sc}|^2$  (figure 2.8, page 46). On l'appelle pic de Yoneda [65].

$d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$  est peu sensible à une variation de l'angle d'incidence car la profondeur de pénétration est toujours plus grande que la rugosité  $\sigma$ . Nous allons maintenant voir qu'il n'en va pas de même pour  $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$ . Il sera donc possible de changer les poids relatifs des deux contributions en modifiant l'angle d'incidence  $\theta^{in}$ .

## 4.2.2 Contribution des fluctuations de densité

En résolvant les équations de l'hydrodynamique linéarisées pour un fluide (semi infini) limité par une surface plane, et en utilisant le théorème de fluctuation-dissipation, on montre [66], que la fonction de corrélation de densité électronique au sein du liquide est telle que :

$$\int d\mathbf{r}_{\parallel} \langle \delta\rho_e(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \delta\rho_e(\mathbf{0}, z') \rangle e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} = \rho_{e2}^2 k_B T \kappa_T \times \delta(z - z'). \quad (4.8)$$



En reportant cette équation dans l'expression de  $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$ , on obtient :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{vol}} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \rho_{e2}^2 k_B T \kappa_T \int_{-\infty}^0 dz' e^{-2\mathcal{I}m(q_z)z'} \int_{-\infty}^{-z'} dz e^{iq_z z} \delta(z - z'). \quad (4.9)$$

Pour calculer l'intégrale portant sur la variable  $z$  on utilise :

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \delta_a(x), \quad (4.10)$$

avec :

$$\begin{cases} \delta_a(x) = 0 & \text{si } |x| > a/2 \\ \delta_a(x) = 1/a & \text{si } |x| < a/2 \end{cases} \quad (4.11)$$

Il vient alors :

$$\int_{-\infty}^{-z'} dz e^{iq_z z} \delta(z - z') = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-a/2}^{a/2} \frac{e^{iq_z z}}{a} = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\sin(q_z a/2)}{q_z a/2} = 1, \quad (4.12)$$

ce qui permet de conclure, d'après l'équation 4.9, que

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{vol}}(\mathbf{q}) = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{\mathcal{A}_{\parallel}^e}{2 |\mathcal{I}m(q_z)|} \rho_{e2}^2 \times k_B T \kappa_T. \quad (4.13)$$

Le résultat obtenu est proportionnel à la compressibilité du fluide inférieur,  $\kappa_T$ . Il est également proportionnel à  $\mathcal{A}_{\parallel}^e/2 |\mathcal{I}m(q_z)|$ , qui est égal au volume effectif sondé lors de l'expérience, puisque la profondeur sondée sous la surface est égale à  $1/2 |\mathcal{I}m(q_z)|$ . En conséquence, la contribution de  $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$  est d'autant plus petite que la profondeur de pénétration est faible, c'est-à-dire que l'angle d'incidence est rasant (figures 4.2 et 4.3).

Lorsque l'on s'approche des distances moléculaires ( $q \simeq 1/r_0$ ), il faut considérer non plus seulement les corrélations entre les molécules, mais également les corrélations entre les électrons, qui sont décrites par le facteur de forme des molécules  $\mathcal{F}$ .

Pour ce faire, considérons une assemblée de  $N$  particules ayant chacune une distribution électronique  $\rho^{int}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ , où  $\mathbf{r}_i$  est la position de la particule  $i$ . La densité électronique de l'ensemble s'écrit ( $\otimes$  désigne ici le produit de convolution) :

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_i \rho^{int}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_i \rho^{int}(\mathbf{r}) \otimes \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \rho^{int}(\mathbf{r}) \otimes \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (4.14)$$

et sa transformée de Fourier est :

$$\rho_e(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\mathbf{q}) \times \rho_M(\mathbf{q}), \quad (4.15)$$

où  $\rho_M(\mathbf{q})$  est la transformée de Fourier de la fonction de distribution des particules, et  $\mathcal{F}(\mathbf{q})$ , appelé facteur de forme, est la transformée de Fourier de la distribution électronique d'une particule.

La fonction de corrélation de la densité électronique s'écrit, dans le cas où la structure

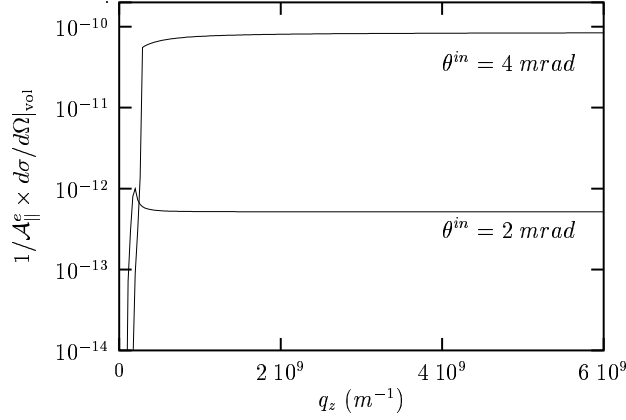


FIG. 4.2 –  $q_{\parallel}$  étant fixé,  $q_z \mapsto d\sigma/d\Omega|_{vol}(q_{\parallel}, q_z)$  est calculé pour deux angles d'incidence  $\theta^{in}$  différents : lorsque  $\theta^{in} < \theta^c = 2,7$  mrad, la profondeur de pénétration effective  $1/2\text{Im}(q_z)$  est bien plus faible que lorsque  $\theta^{in} > \theta^c$  (voir la figure 2.8, chapitre 2) : ceci explique la différence de quelques deux ordres de grandeur pour  $d\sigma/d\Omega|_{vol}$ .

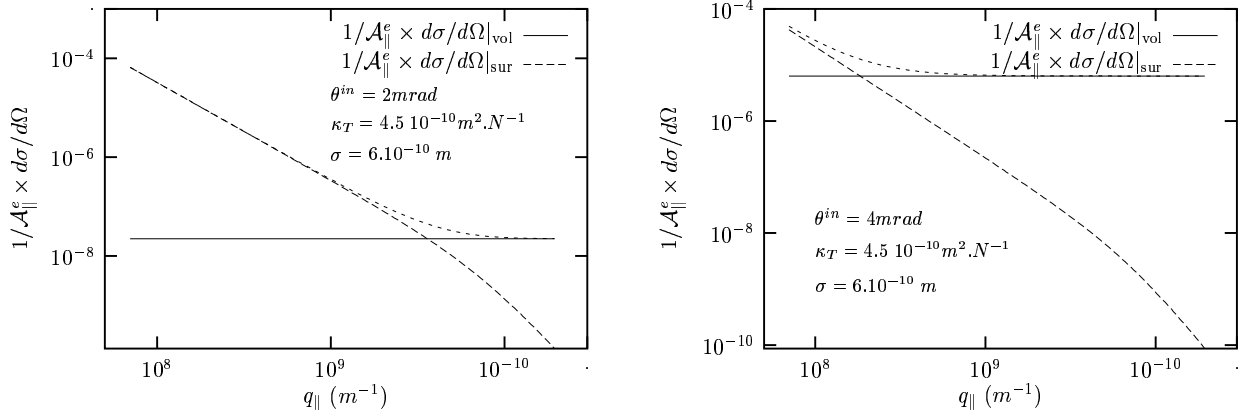


FIG. 4.3 –  $q_z$  étant fixé,  $q_z \mapsto d\sigma/d\Omega|_{vol}(q_{\parallel}, q_z)$  est comparé à  $q_z \mapsto d\sigma/d\Omega|_{surf}(q_{\parallel}, q_z)$  pour deux angles d'incidence  $\theta^{in}$  différents (l'un plus grand, l'autre plus petit que l'angle critique  $\theta^c$ ) : le choix de  $\theta^{in}$  permet d'étendre -ou de restreindre- le domaine des  $q_{\parallel}$  pour lesquels la contribution de la diffusion par la surface est prépondérante.

intramoléculaire se découple de la structure intermoléculaire et où les molécules sont, en moyenne, centrosymétriques :

$$\langle \delta\rho_e(\mathbf{q})\delta\rho_e(-\mathbf{q}) \rangle = |\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \delta\rho_M(\mathbf{q})\delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle. \quad (4.16)$$

Nous avons vu que, lorsque

$$\langle \delta\rho_e(\mathbf{q})\delta\rho_e(-\mathbf{q}) \rangle = V\rho_e^2\kappa_T k_B T,$$

alors la section efficace de diffusion diffuse est proportionnelle à  $\langle \delta\rho_e(\mathbf{q})\delta\rho_e(-\mathbf{q}) \rangle / V$ . On suppose que ceci reste, au moins en première approximation, valable pour la fonction de

corrélation donnée par l'équation 4.16. On obtient donc :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{vol}}(\mathbf{q}) = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{\mathcal{A}_{\parallel}^e}{2 |\mathcal{I}m(q_z)|} \times \frac{|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2}{V} \langle \delta\rho_M(\mathbf{q}) \delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle. \quad (4.17)$$

Cette expression est beaucoup plus générale que l'expression 4.16 puisqu'elle n'utilise pas de forme particulière de la fonction de corrélation (elle utilise simplement sa propriété d'invariance par translation). Elle rend compte en particulier de la diffusion due aux corrélations de positions entre molécules.

Etant donné que :

$$\begin{cases} \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} \langle \delta\rho_M(\mathbf{q}) \delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle = k_B T \kappa_T \\ \lim_{\mathbf{q} \rightarrow 0} |\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 = \rho_e^2 V \end{cases} \quad (4.18)$$

on retrouve, lorsque  $\mathbf{q}$  est petit, la section efficace de l'expression 4.13. Ceci est dû au fait que, dans un fluide, les corrélations de densité à longue portée sont de nature uniquement hydrodynamique.

### 4.2.3 Diffusion couplée entre fluctuations de hauteur et fluctuations de densité

La contribution des fluctuations de hauteur à la section efficace de diffusion,  $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$ , a été calculée en négligeant les fluctuations de densité. De même, la contribution des fluctuations de densité  $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$  a été calculée en négligeant les fluctuations de hauteur de la surface. Afin de justifier ces approximations, nous allons montrer que le couplage de ces deux types de fluctuations est en fait négligeable, c'est-à-dire que [66] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \simeq \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{surf}} + \left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{vol}} \quad (4.19)$$

Négliger le couplage entre les deux types de fluctuations revient à négliger la diffusion par les fluctuations de densité au sein du volume déplacé par une fluctuation de hauteur. Nous allons évaluer l'ordre de grandeur de la section efficace relative à cette diffusion. Considérons un mode  $\mathbf{q}_{\parallel}$  du spectre des fluctuations de hauteur d'une surface d'aire  $L \times L$

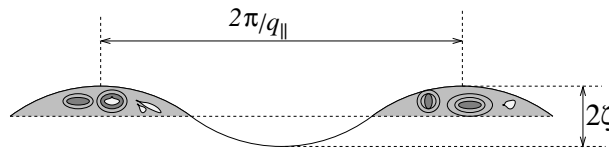


FIG. 4.4 – Prise en compte simultanée des fluctuations de densité et des fluctuations de hauteur

(figure 4.4). Son amplitude moyenne est, d'après l'équation 1.28 :

$$\langle \zeta \rangle \sim \frac{1}{Lq_{\parallel}} \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma}}. \quad (4.20)$$

Soit  $N$ , le nombre moyen de particules contenues dans la demi-période correspondant à une arche située au dessus de la surface de référence. Soit  $\delta N$  l'écart entre le nombre de molécules réellement présentes et  $N$ .  $\delta N$  est non nul en raison des fluctuations de densité.

On a :

$$\frac{\langle \delta N^2 \rangle}{N^2} = \frac{k_B T \kappa_T}{V}. \quad (4.21)$$

Or,  $V \simeq L\zeta/q_{\parallel}$ , d'où :

$$\frac{\langle \delta N^2 \rangle}{N^2} \simeq q_{\parallel}^2 \sqrt{\gamma k_B T \kappa_T}. \quad (4.22)$$

Par ailleurs, on sait que  $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$  est approximativement proportionnelle à  $\rho^2 L^2 k_B T / (\gamma q_{\parallel}^2)$  (équation 4.5 ou 4.6), et que  $d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$  est proportionnel (avec le même coefficient de proportionnalité, voir l'équation 4.13) à  $\rho^2 L^2 k_B T \kappa_T / \mathcal{I}m(q_z)$ .

L'ordre de grandeur de la densité au carré des particules responsables de la diffusion par le couplage des fluctuations de densité et de hauteur est

$$\rho^2 \langle \delta N^2 \rangle / N^2 \simeq \rho^2 q_{\parallel}^2 \sqrt{\gamma k_B T \kappa_T}.$$

La section efficace correspondante se déduit alors de  $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}}$  : elle est proportionnelle à :

$$\rho^2 q_{\parallel}^2 \sqrt{\gamma k_B T \kappa_T} \times L^2 k_B T / (\gamma q_{\parallel}^2).$$

On en déduit le rapport entre la section efficace de diffusion due au couplage entre fluctuations de hauteur et fluctuations de densité et la section efficace due aux fluctuations de densité seule :

$$\frac{d\sigma/d\Omega|_{\text{couplage}}}{d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}} \sim 2\mathcal{I}m(q_z) \sqrt{\frac{k_B T}{\gamma}} \simeq 0,05, \quad (4.23)$$

où l'on a pris une profondeur de pénétration effective de 5 nm, ce qui correspond à la plus petite rencontrée dans nos expériences (donc au plus grand  $\mathcal{I}m(q_z)$ ).

Puisque, la plupart du temps,  $d\sigma/d\Omega|_{\text{surf}} > d\sigma/d\Omega|_{\text{vol}}$ , on peut déduire que le terme de couplage est toujours négligeable, et que l'approximation qui consiste à le négliger est souvent meilleure que 5%. Ceci justifie la validité de l'équation 4.19.

### 4.3 Liquides étudiés

Nous avons choisi d'étudier les surfaces de plusieurs liquides, à 20°C, et sous pression atmosphérique. Ces liquides sont purs : il ne s'agit ni de mélanges, ni de solutions aqueuses. Les différents types d'interactions intermoléculaires de ces liquides rendent leur étude très riche et permettent de tester la validité et la robustesse de la théorie dans des circonstances *a priori* éloignées. Ces liquides sont :

- l'eau, où les interactions moléculaires sont dominées par les liaisons hydrogènes, fortement directionnelles. L'eau a fait l'objet de très nombreuses études, et l'on parvient à modéliser correctement son comportement en volume [67] ;
- le squalane, un liquide constitué de molécules de formule  $C_{30}H_{62}$  : 6 groupes méthyles sont disposés symétriquement le long d'un squelette formé de 24 atomes de carbone (figure 4.5). Ces molécules forment de petites pelotes sphériques dont le rayon de giration est d'environ 0,7 nm [68]. Les interactions entre pelotes sont essentiellement de type van der Waals [69] ;
- l'octaméthylcyclotetrasiloxane (OMCTS,  $[(CH_3)_2SiO]_4$ , figure 4.5) : les molécules sont quasiment sphériques (de diamètre  $\simeq 0,75 - 0,85nm$ ), inertes, et de faible moment dipolaire ( $\mu \simeq 0,42 D$ ) [70]. Leur interaction est très bien décrite par un potentiel de Lennard-Jones [71].

Les mêmes mesures de diffusion avaient déjà été réalisées sur d'autres liquides. Nous avons repris ces données, et nous les avons analysées. Il s'agit :

- du tétrachlorure de carbone ( $CCl_4$ ), liquide toxique, dont les molécules interagissent entre elles suivant des interactions de van der Waals [72],
- de l'éthylène glycol (glycol), dont les molécules, plus grosses que les molécules d'eau, interagissent principalement par des liaisons hydrogène.

Il est donc d'ores et déjà possible de classer ces liquides en trois catégories :

- les liquides polaires : eau, glycol,
- les liquides de van der Waals : OMCTS,  $CCl_4$ ,
- le squalane, très proche des deux derniers, mais dont l'interaction (inter et intra-moléculaire) entre les groupes méthyles doit jouer un rôle.

Des données relatives à ces liquides sont présentées dans la table 4.1.

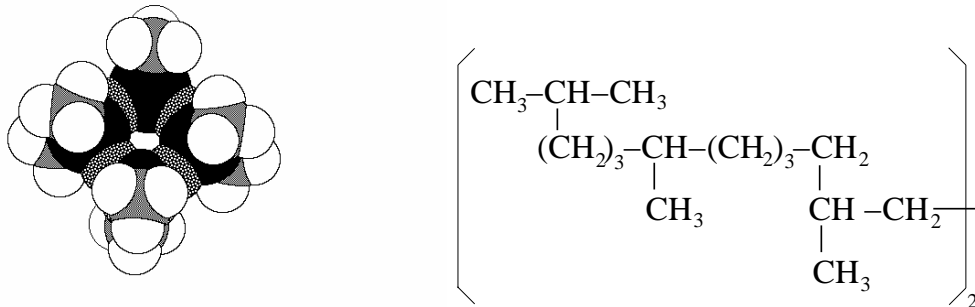


FIG. 4.5 – Molécules d'OMCTS (à gauche) et de squalane (à droite). Pour l'OMCTS, les atomes de silicium sont représentés en noir, les atomes d'oxygène en noir et blanc, les atomes de carbone en gris et ceux d'hydrogène en blanc.

	$\rho$ ( $10^{27}m^{-3}$ )	$\gamma_0$ (mN/m)	$\kappa_T$ ( $10^{-10}m^2.N^{-1}$ )	$\delta$ ( $10^{-6}$ )	$\beta$ ( $10^{-9}$ )	$\theta_c$ (mrad)
eau	33,4	72,5	4,5	3,597	12,14	2,70
squalane	1,15	28	?	3,010	36,23	2,45
OMCTS	1,94	18	?	3,374	31,93	2,60
CCl <sub>4</sub>	6,24	30	8,9	4,744	167,5	3,08
glycol	1,08	46	1,08	3,715	8,882	2,72

TAB. 4.1 – *Données relatives aux liquides étudiés, à 20°C.  $\rho$  est le nombre de molécules par  $m^3$ ,  $\gamma_0$  est la tension de surface. L'indice de réfraction, caractérisé par  $\delta$  et  $\beta$ , ainsi que l'angle critique  $\theta_c$ , correspondent à une longueur d'onde de 0,155 nm*

## 4.4 Mesures effectuées

### 4.4.1 Taille des fentes

Les dimensions des fentes collimatrices ( $h_c \times w_c$  et  $h_d \times w_d$ ) étant fixées une fois pour toutes lors de leur fabrication, elles sont bien connues. Nous les vérifierons tout de même par des méthodes indirectes. Par contre, les dimensions de la fente d'entrée ne sont pas connues à l'avance : la fiabilité des indications données par l'interface informatique contrôlant leur ouverture n'est pas suffisante.

La distance séparant les fentes collimatrices est  $L_C = 0,628 m$ , celle entre le centre du goniomètre et le détecteur est  $L_D = 0,882 m$ , la largeur des fentes collimatrices est  $w_d = 600 \mu m$  et  $w_c = 380 \mu m$ . La hauteur d'un canal du détecteur (PSD) a été déterminée comme indiqué au paragraphe 3.3.2. On a trouvé :  $h_d = 75,8 \mu m$ .

La hauteur  $h_i$  de la fente est évaluée grâce aux balayages portant sur la hauteur de la surface liquide, suivant la procédure décrite au paragraphe 3.3.2. Nous avons trouvé  $h_i = 180 \mu m$ .

La détermination de la largeur  $w_i$  de la fente d'entrée se fait conformément à la procédure décrite au paragraphe 3.3.2, en analysant un balayage portant sur  $\psi^{sc}$  avant que la fente "C" ne soit installée. Nous trouvons  $w_i \simeq 279 \mu m$ .

### 4.4.2 Intensité diffusée

Dans le but de soustraire le bruit de fond et la diffusion par les fluctuations en volume (et ne conserver ainsi que la contribution des fluctuations de hauteur), nous avons mesuré, pour chaque liquide, l'intensité diffusée dans trois configurations :

- l'angle d'incidence  $\theta^{in}$  est inférieur à l'angle critique  $\theta^c$  : la contribution des fluctuations en volume est alors faible,
- l'angle d'incidence a la même valeur, mais la cuve a été abaissée de quelque millimètres de telle sorte que le faisceau passe entièrement au dessus : seule la contri-

bution du gaz (responsable de ce qu'on appelle bruit de fond, paragraphe 3.3.8) subsiste,

- l'angle d'incidence est supérieur à l'angle critique (la cuve est à nouveau dans le faisceau) : la contribution des fluctuations en volume domine alors largement la contribution des fluctuations de hauteur.

Le détecteur est déplacé dans le plan horizontal, et forme l'angle  $\psi^{sc}$  avec le plan d'incidence.  $\psi^{sc}$  varie de 0,1 à une cinquantaine de degrés. Les courbes représentées sur la figure 4.6 sont des exemples de mesures d'intensité totale reçue par le détecteur, correspondant à la somme des intensités reçues dans chaque canal du PSD. Ceci revient à considérer un détecteur de largeur  $w_d$  et de hauteur  $h_d \sim 15 \text{ cm}$  (15 cm est la longueur totale du détecteur). L'intensité reçue dans chaque canal du PSD contenant des informations essentielles (voir par exemple la figure 4.1), il est utile de l'enregistrer.

L'incertitude relative sur la mesure étant inversement proportionnelle à la racine carrée du nombre de coups, les temps de comptage sont adaptés à l'intensité diffusée :

- lorsque l'angle d'incidence est au dessus de l'angle critique, la section efficace est grande et environ 30 secondes par point suffisent,
- lorsque l'angle d'incidence est en dessous de l'angle critique, la section efficace est beaucoup plus petite et varie fortement avec l'angle de diffusion  $\psi^{sc}$  (figure 4.6). Le temps de comptage varie de 20 secondes par point lorsque  $\psi^{sc} < 0,2^\circ$  à 400 secondes par point lorsque  $\psi > 10^\circ$ . Afin d'avoir la même statistique, les temps de comptage sont les mêmes pour le bruit de fond. Ainsi, il faut environ 10 heures pour les seules mesures d'incidences inférieures à l'angle critique.

Des problèmes de condensation sur les rebords de la cuve, entraînant un débordement de liquide (tétrachlorure de carbone et OMCTS), et un temps de faisceau disponible limité ne nous ont pas permis de faire toutes les mesures souhaitées. C'est pourquoi certains liquides (essentiellement le tétrachlorure de carbone et l'éthylène glycol) n'ont pu être étudiés à des angles  $\psi^{sc}$  aussi grands que voulus.

Les courbes présentées par la figure 4.6 ont été normalisées par le faisceau direct (paragraphe 3.3.7).

## 4.5 Analyse

### 4.5.1 Soustraction du bruit de fond

Afin de ne garder que la diffusion venant du liquide lui-même (surface et volume), nous avons, conformément à la procédure décrite au paragraphe 3.3.8, soustrait le signal issu des mesures réalisées lorsque la cuve a été effacée, l'angle d'incidence n'étant pas changé. L'effet de la soustraction est spectaculaire, comme l'atteste la figure 4.7 : cette soustraction permet de rendre compte de la décroissance de l'intensité diffusée par le liquide pour des transferts de vecteur d'onde couvrant un large domaine où l'intensité diffusée varie ainsi d'un facteur  $10^4$ . Nous verrons que cette grande dynamique permet de mettre en évidence des propriétés fondamentales de la surface liquide.

Une erreur sur la soustraction du bruit de fond aurait des conséquences sur l'analyse des

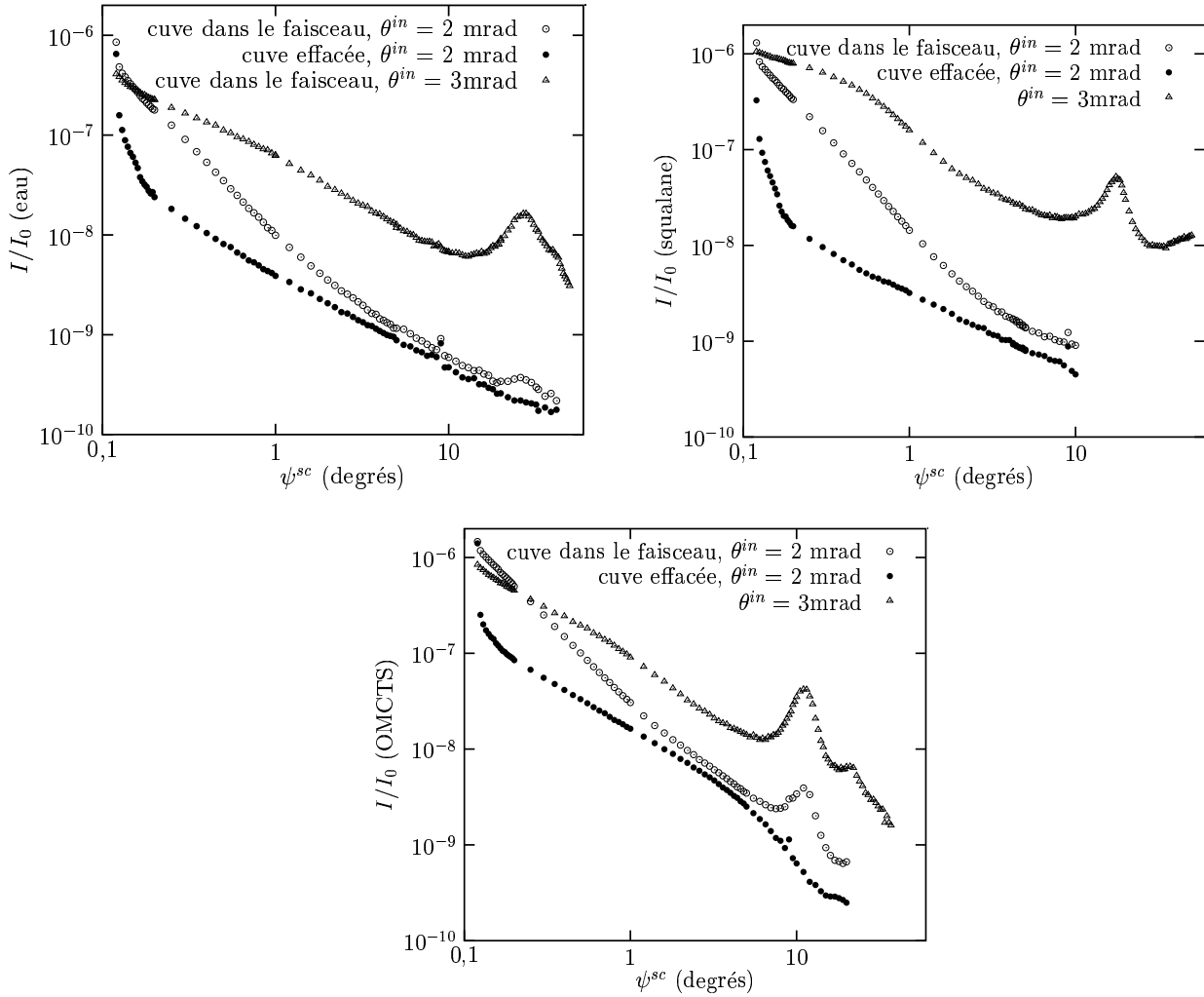


FIG. 4.6 – *Intensité diffusée normalisée par l'intensité du faisceau direct ( $I/I_0$ ) lorsque la cuve est remplie de liquide (eau, squalane ou OMCTS). Pour chaque liquide, les mesures ont été réalisées sous deux angles d'incidence :  $\theta^{in} = 3$  mrad et  $\theta^{in} = 2$  mrad. Pour évaluer la diffusion par le gaz à cette dernière incidence, des mesures ont été effectuées lorsque la cuve est hors du faisceau. Les pics observés pour  $\psi^{sc} \sim 10 - 30^\circ$  correspondent à la structure du liquide (équation 4.17)*

courbes de diffusion. Une mauvaise mesure pourrait en effet donner l'impression d'un excès ou d'un défaut de diffusion, suivant que le bruit est sous- ou sur-estimé pour certaines valeurs de  $\psi^{sc}$ . Des expériences réalisées avec des cuves où les trajets dans l'air et l'hélium sont très différents (en longueur, et aussi en variation de longueur lorsque l'angle de diffusion  $\psi^{sc}$  change) permettent de lever ce doute (figure 4.8). Le comportement des bruits de fond sont effectivement très différents d'une cuve à l'autre, mais le signal soustrait conduit, après analyse, aux mêmes résultats. Les écarts que l'on observe, après soustraction du bruit de fond (figure 4.8 en bas à droite) ne viennent que des différences entre



tailles des fentes utilisées.

Cette étape est déterminante pour le succès de l'expérience.

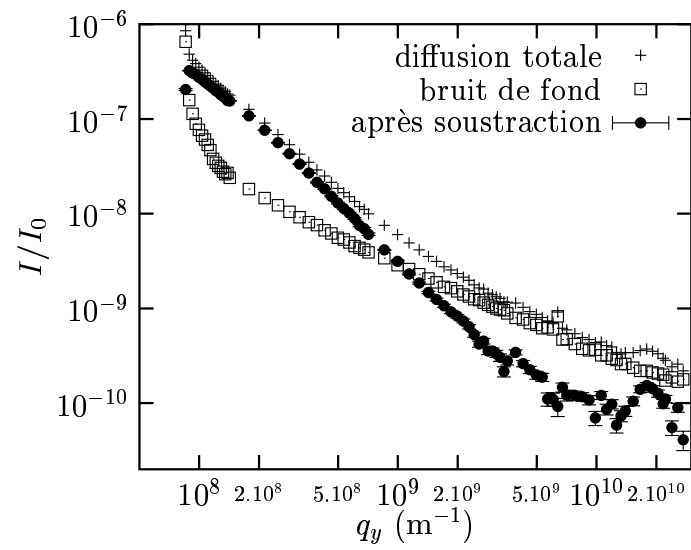


FIG. 4.7 – Soustraction du bruit de fond pour une surface d'eau. Cette soustraction permet de mesurer précisément la diffusion du liquide sur une large gamme de vecteurs de transfert.

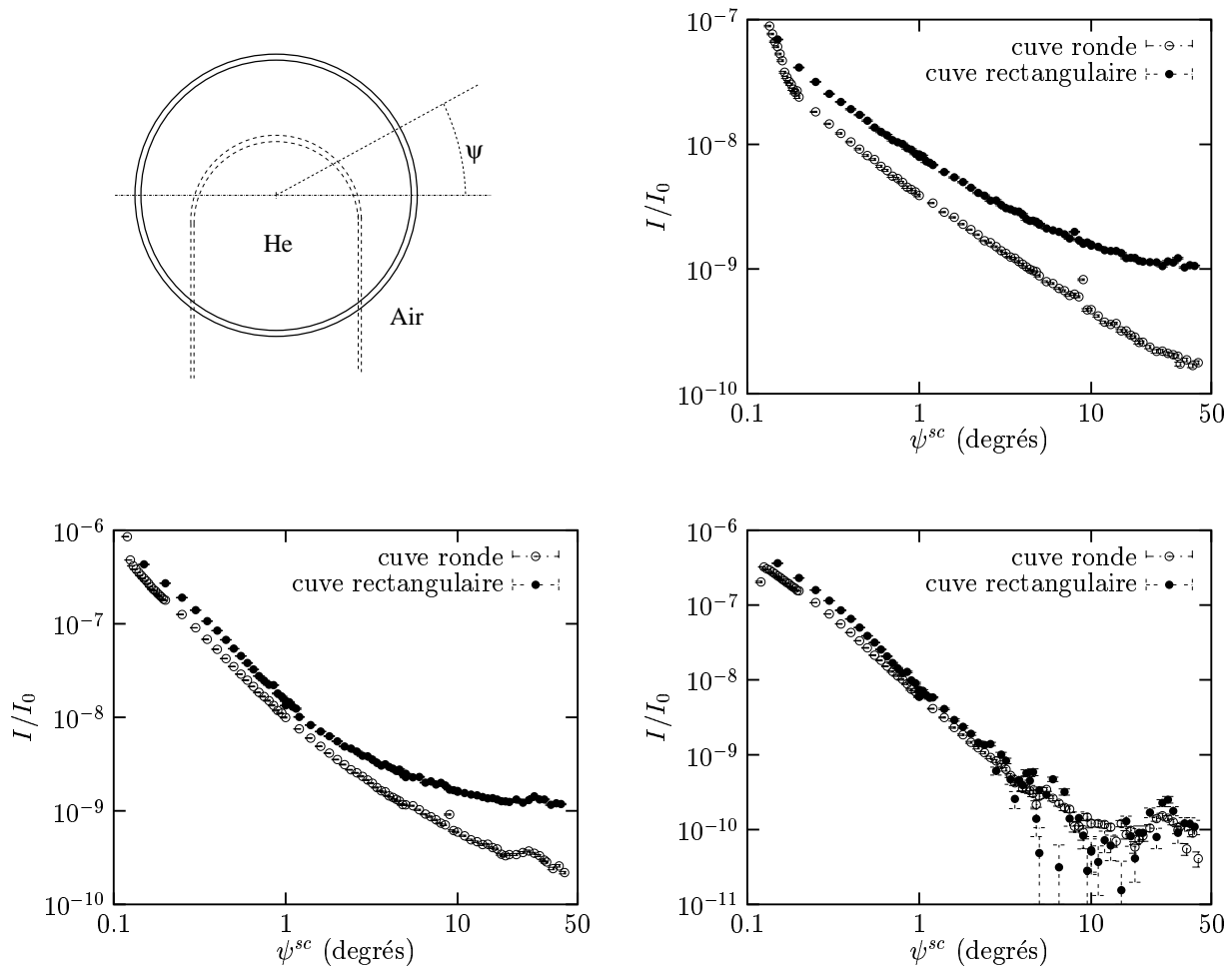


FIG. 4.8 – Diffusion par des cuves remplies d'eau pour deux géométries de cuves différentes (représentées en haut, à gauche). L'angle d'incidence est  $\theta^{in} = 2 \text{ mrad}$ . La figure en haut à droite montre l'intensité diffusée lorsque les surfaces sont dans le faisceau (contributions de la diffusion par le liquide et par le bruit de fond), la figure en bas à gauche montre l'intensité diffusée lorsque les cuves sont effacées (bruit de fond uniquement). Sur la figure du bas à droite sont représentées, pour chaque cuve, les différences (intensité cuve dans le faisceau)-(intensité cuve effacée).

#### 4.5.2 Analyse par ajustement des rodscans

Cette méthode consiste à analyser individuellement chaque rodscan, c'est-à-dire chaque mesure réalisée à angle de diffusion horizontal  $\psi^{sc}$  constant (seul l'angle vertical  $\theta^{sc}$  varie).

Le bruit de fond étant soustrait, il ne reste plus que la diffusion par le liquide. D'après le paragraphe 4.2.3, elle comprend deux contributions :

- celle des fluctuations de densité dans le liquide,
- celle des fluctuations de hauteur de la surface,

et la section efficace de diffusion s'écrit, dans le cas de fluctuations de hauteur conformes au modèle des ondes capillaires (équations 4.24 et 4.17) :

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) &= r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \\
&\quad \times \left\{ \frac{k_B T}{\gamma q_{||}^2} \left( \frac{q_{||} e^{-\Gamma_e}}{q_{max}} \right)^\eta \frac{\Gamma(1 - \eta/2)}{\eta/2 \Gamma(\eta/2)} + \frac{|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \delta \rho_M(\mathbf{q}) \delta \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle}{2 |\mathcal{I}m(q_z)|} \right\} \\
&\simeq r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \\
&\quad \times \left\{ \frac{k_B T}{\gamma q_{||}^2} \left( \frac{q_{||} e^{-\Gamma_e}}{q_{max}} \right)^\eta \frac{\Gamma(1 - \eta/2)}{\eta/2 \Gamma(\eta/2)} + \frac{k_B T \kappa_T}{2 |\mathcal{I}m(q_z)|} \right\},
\end{aligned} \tag{4.24}$$

avec

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} q_z^2. \tag{4.25}$$

L'approximation de la seconde ligne présuppose que  $2\pi/\mathbf{q}$  est grand comparé aux échelles moléculaires.

Tous les paramètres de cette expression sont *a priori* connus (voir la table 4.1) :

- la compressibilité isotherme  $\kappa_T$ , la tension de surface  $\gamma$ , les indices de réfraction, et les densités peuvent être mesurés par d'autres méthodes,
- les facteurs de transmission, les parties imaginaire et réelle des vecteurs de transfert peuvent être calculées,
- $q_{max}$  est le module maximal des vecteurs d'ondes des composantes de Fourier du spectre.  $q_{max}$  intervenant dans l'équation 4.24 à la puissance  $\eta$  où  $\eta$  est petit, la section efficace est peu sensible à  $q_{max}$ .

L'équation 4.24 permet de calculer l'intensité mesurée lors de l'acquisition d'un rodscan. Un rodscan est caractérisé par :

$$\begin{cases} \psi^{sc} = \text{constante} \\ \theta^{sc} \text{ varie : } 0 < \theta^{sc} < 0,15 \text{ rad} \end{cases} \tag{4.26}$$

ce qui permet, pour chaque valeur de  $\theta^{sc}$ , de calculer  $\mathbf{q}$  (voir la figure 2.11 de la page 49) :

$$\begin{cases} q_x = 2\pi/\lambda (\cos \theta^{sc} \cos \psi^{sc} - \cos \theta^{in}) \\ q_y = 2\pi/\lambda \cos \theta^{sc} \sin \theta^{sc} \\ q_z = 2\pi/\lambda (\sin \theta^{sc} - \sin \theta^{in}) \end{cases} \tag{4.27}$$

puis la section efficace  $d\sigma/d\Omega$ , et enfin l'intensité diffusée. Notons que le module de  $\mathbf{q}_{||} \equiv (q_x, q_y, 0)$  varie lorsque  $\theta^{sc}$  varie <sup>1</sup>.

Il apparaît que le calcul reproduit bien l'expérience lorsque  $q_y$  est suffisamment petit

---

<sup>1</sup>cette variation devient très faible lorsque  $\psi^{sc}$  est grand ( $\psi^{sc} \geq 0,5^\circ$ )

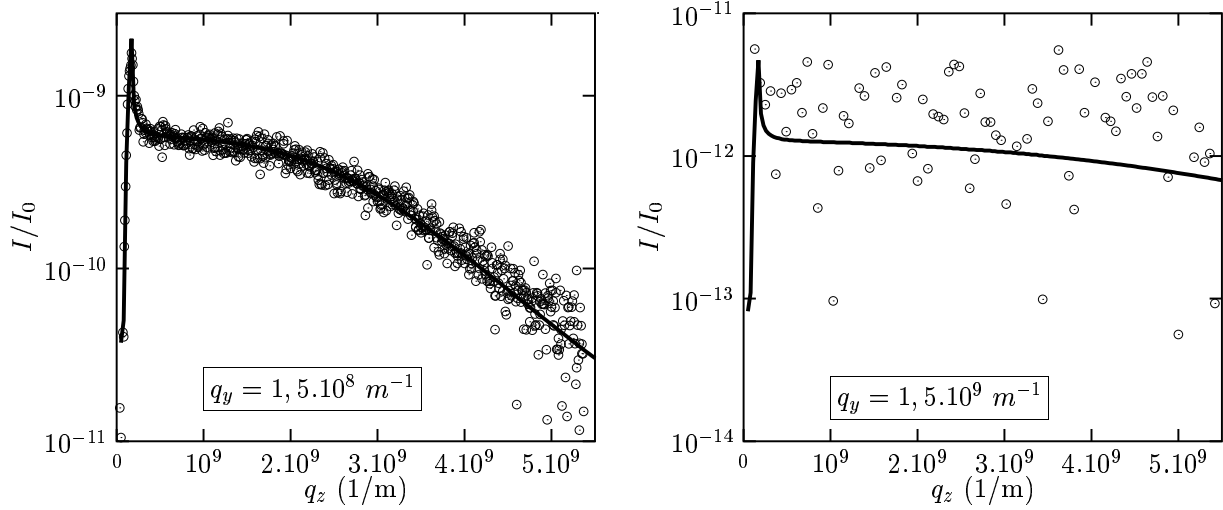


FIG. 4.9 – Comparaison entre la diffusion mesurée et le calcul de l'équation 4.24, sans paramètre ajustable. A gauche,  $q_y = 1,5.10^8 \text{ m}^{-1}$ ; le calcul reproduit bien la mesure. A droite :  $q_y = 1,5.10^9 \text{ m}^{-1}$ ; la courbe calculée est globalement trop basse : il y a un excès de diffusion par rapport aux prédictions de l'équation 4.24.

(figure 4.9), l'accord devenant mauvais lorsque  $q_y$  augmente trop. Ceci montre que l'expression 4.24 cesse d'être valable lorsque  $q_{\parallel}$  est trop grand. Or, cette équation est basée sur le modèle des ondes capillaires, dont la validité est discutable lorsque les longueurs d'ondes  $2\pi/q_{\parallel}$  se rapprochent de la longueur de corrélation  $\xi$  du liquide (chapitre 1.6) : à ces échelles, la tension de surface doit être remplacée par l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$ , ce qui revient à changer la tension de surface d'un rodsan à l'autre. Aux deux paramètres  $\gamma$  et  $q_{max}$  qu'il faut déterminer, nous ajoutons pour plus de souplesse la compressibilité isotherme  $\kappa_T$ .

Des exemples d'ajustement sur l'intensité diffusée par le squalane sont présentés à la figure 4.10. Les valeurs de l'énergie de surface effective ainsi déterminée sont présentées par la figure 4.11. Nous les commenterons au paragraphe 4.6. Les valeurs obtenues pour la compressibilité  $\kappa_T$  sont en très bon accord avec les données trouvées dans la littérature (pour le  $CCL_4$ , le glycol et l'eau). Ces ajustements permettent une estimation des compressibilités isothermes du squalane et de l'OMCTS, que nous n'avons pas trouvées ailleurs :

$$\kappa_T(\text{OMCTS}) = 7.10^{-9} \text{ m}^2 . \text{N}^{-1} \text{ et } \kappa_T(\text{Squalane}) = 4,5.10^{-9} \text{ m}^2 . \text{N}^{-1}. \quad (4.28)$$

Nous ne montrons pas pour l'instant le résultat sur l'eau car une autre méthode donne, pour ce liquide dont la tension de surface est la plus élevée, un résultat moins bruité.

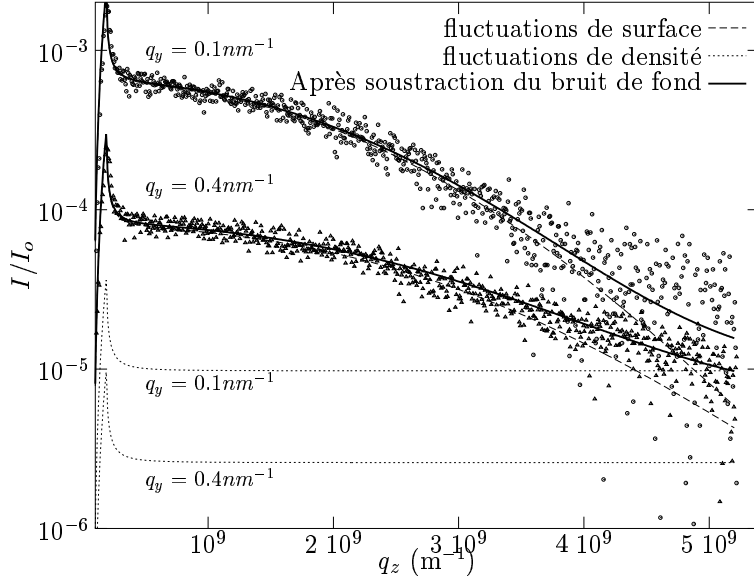


FIG. 4.10 – Ajustements réalisés sur deux rodscans différents, correspondant à  $q_y = 10^8 m^{-1}$  et  $q_y = 4.10^8 m^{-1}$ . Les paramètres ajustables sont l'énergie de surface  $\gamma$ , la compressibilité isotherme  $\kappa_T$  et le vecteur d'onde maximal pour les fluctuations  $q_{max}$ .

### 4.5.3 Obtention de $\gamma(q_{||})$ par division

Nous présentons ici une autre méthode pour déterminer  $\gamma(q_{||})$ .

Lorsque  $\eta \ll 1$ , la contribution des fluctuations de hauteur est proportionnelle à l'énergie de surface  $\gamma$  :

$$\frac{k_B T}{\gamma q_{||}^2} \left( \frac{q_{||} e^{-\Gamma_e}}{q_{max}} \right)^\eta \frac{\Gamma(1 - \eta/2)}{\eta/2 \Gamma(\eta/2)} \simeq \frac{k_B T}{\gamma q_{||}^2}. \quad (4.29)$$

On a donc, pour  $\eta$  petit :

$$\frac{\left( \begin{array}{c} \text{contribution surfacique} \\ \text{calculée pour } \gamma = \gamma_0 = e^{ste} \end{array} \right)}{\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{exp} - \left( \begin{array}{c} \text{contribution} \\ \text{volumique} \end{array} \right)} = \frac{r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 k_B T / \gamma_0 q_{||}^2}{r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 k_B T / \gamma(q_{||}) q_{||}^2} = \frac{\gamma(q_{||})}{\gamma_0}. \quad (4.30)$$

L'énergie de surface effective  $\gamma(q_{||})$  s'obtient en calculant le rapport entre l'intensité calculée pour une surface de tension  $\gamma_0$  et l'intensité mesurée à laquelle on a pris soin de soustraire la contribution des fluctuations de volume.

Lorsque l'angle d'incidence est supérieure à l'angle critique, la profondeur de pénétration vaut plusieurs microns, et la contribution des fluctuations de hauteur est négligeable dès que  $q_{||} > 2.10^8 m^{-1}$ . En conséquence, lorsque  $q_{||} > 2.10^8 m^{-1}$  et  $\theta^{in} > \theta_c$ , nous mesurons

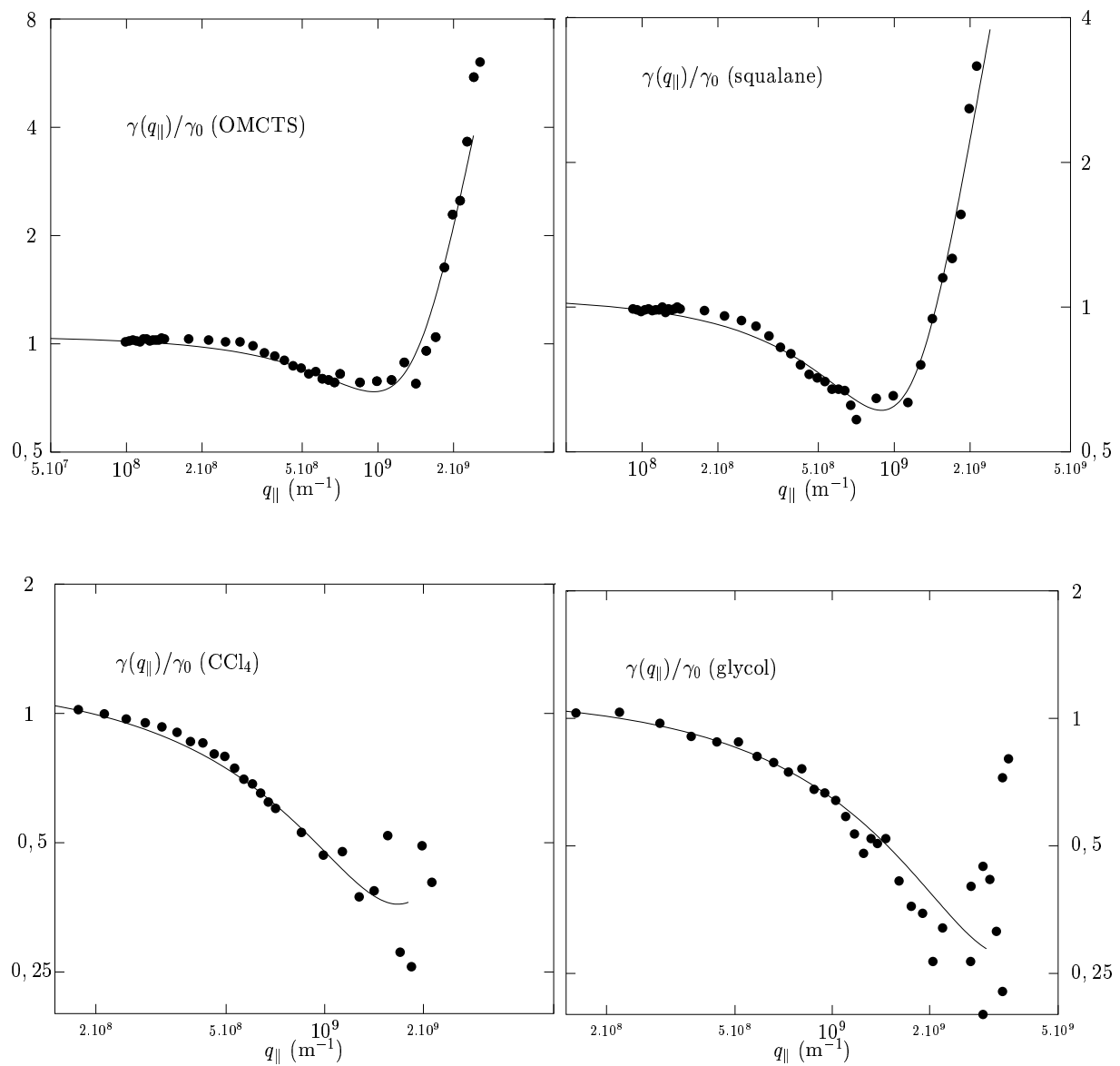


FIG. 4.11 – *Energie de surface effective dépendant de l'échelle ( $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_0$ ) des liquides étudiés : OMCTS, squalane, tétrachlorure de carbone, et éthylène glycol. Les courbes correspondent au calcul de  $\gamma(q_{\parallel})$  issu de la théorie de la fonctionnelle de densité. L'énergie de surface effective de l'eau est présentée sur la figure 4.15.*

directement l'intensité diffusée par les fluctuations de densité. Nous allons nous en servir pour déduire la diffusion par ces fluctuations lorsque  $\theta^{in} < \theta_c$ .

La section efficace relative aux fluctuations de densité, mesurée lorsque  $\theta^{in} > \theta_c$  est :

$$\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{\text{densité}} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e (\rho_{e2} - \rho_{e1})^2 \frac{|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \delta\rho_M(\mathbf{q}) \delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle}{2 |\mathcal{I}m(q_z)|}. \quad (4.31)$$

Lorsque  $q_{\parallel} > 10^8 \text{ m}^{-1}$ , la variation de  $q_z$  lors du passage de  $\theta = 3 \text{ mrad}$  à  $\theta = 2 \text{ mrad}$  est beaucoup plus petite que  $q_{\parallel}$  : le changement d'angle d'incidence ne modifie pas le terme  $|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \delta\rho_M(\mathbf{q}) \delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle$ . Par ailleurs, aux échelles de longueurs telles que  $q_{\parallel} < 10^8 \text{ m}^{-1}$ , le terme  $|\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \delta\rho_M(\mathbf{q}) \delta\rho_M(-\mathbf{q}) \rangle$  peut être simplifié en  $V\rho_e k_B T$  (équation 4.16) qui est, là encore, indépendant de  $q_z$ .

Le préfacteur  $|t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e / (2 |\mathcal{I}m(q_z)|)$  est calculé pour les deux angles d'incidence. On peut donc calculer l'intensité  $I_{\text{volume}}$  diffusée par les fluctuations de densité lorsque  $\theta^{in} = 2 \text{ mrad}$ , et la soustraire à l'intensité totale  $I$  diffusée par le liquide pour obtenir uniquement la contribution  $I_{\text{surface}} = I - I_{\text{volume}}$  des fluctuations de hauteur (figure 4.12). On en déduit alors directement  $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_0$  grâce à la formule 4.30, en divisant le calcul

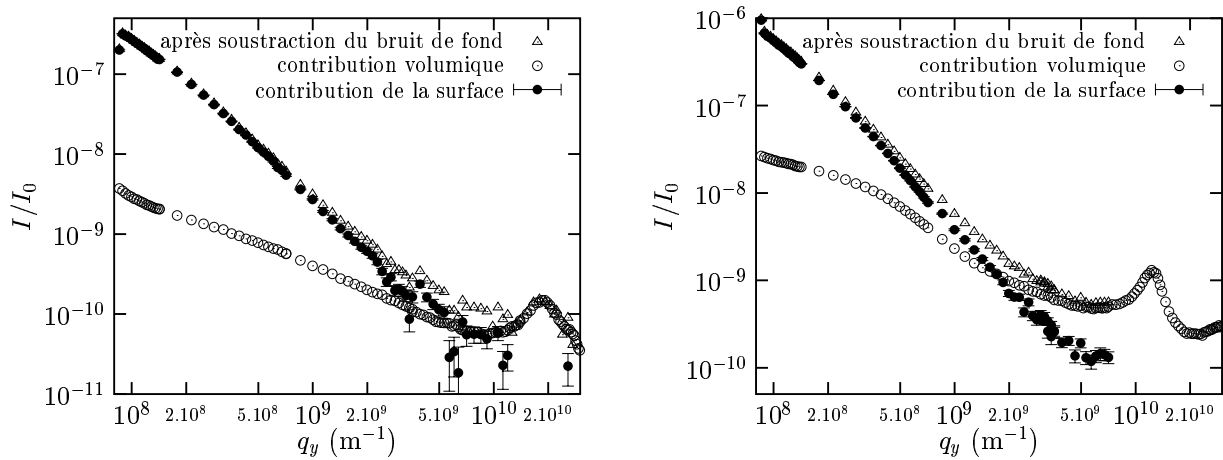


FIG. 4.12 – La contribution des fluctuations de densité dans le volume du liquide est mesurée lorsque l'incidence est supérieure à l'angle critique. Cette mesure permet de déduire cette même contribution pour un autre angle d'incidence (ronds vides). La diffusion par les fluctuations de hauteur s'obtient alors par soustraction. La figure de gauche correspond à l'eau, celle de droite au squalane.

effectué en prenant  $\gamma(q_{\parallel}) = \gamma_0 = \text{constante}$  par  $I_{\text{surface}}$  (figure 4.13).

Les deux méthodes (analyse “ajustement des rodscans” ou “division”) conduisent bien sûr au même résultat (figure 4.14). Il convient néanmoins d'apporter quelques précisions :

- l'analyse “rodscan par rodscan” permet d'obtenir des courbes  $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_0$  moins bruitées (figure 4.14) puisqu'elles prennent en compte la totalité des rodscans, et non juste la partie correspondant à  $\eta$  petit,

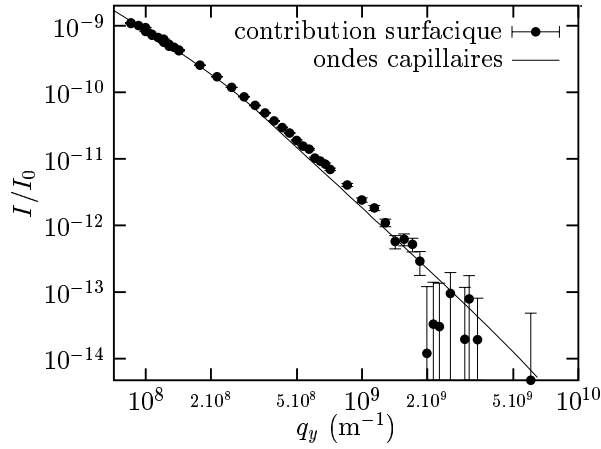


FIG. 4.13 – Diffusion par une surface de squalane. Le bruit de fond et la contribution des fluctuations de densité ont été soustraits. On peut alors comparer les points obtenus avec un calcul de diffusion issu du modèle des ondes capillaires ( $\gamma(q_{\parallel}) = \gamma_0 = c^{ste}$ ) : on constate un excès de diffusion, dû au comportement de l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})$ , qui s'obtient facilement par division (figure 4.14).

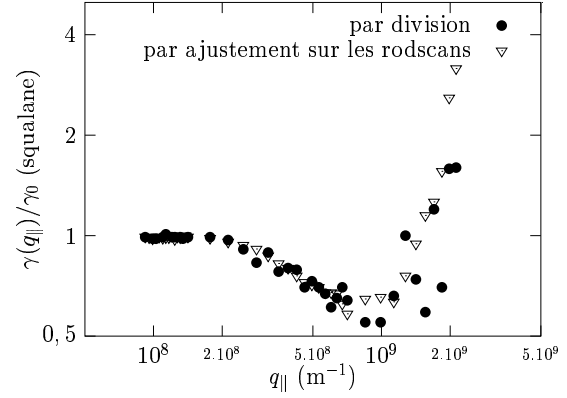


FIG. 4.14 – Lorsque  $q_z$  est suffisamment petit, la diffusion par les fluctuations de hauteur est inversement proportionnelle à l'énergie de surface effective : il est donc possible de déterminer  $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_0$  en divisant le calcul de l'intensité diffusé pour une tension de surface  $\gamma_0$  par l'intensité diffusée par les fluctuations de hauteur (figure 4.13).

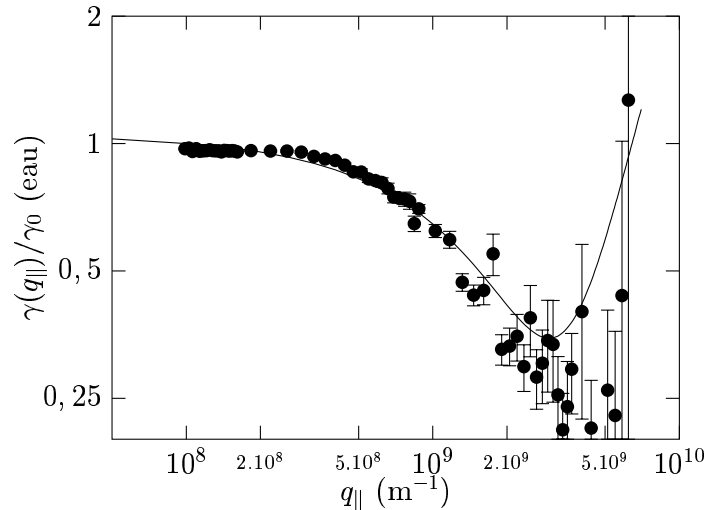


FIG. 4.15 – Energie de surface effective  $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_0$  de l'eau. La courbe correspond au calcul issu de la théorie de la fonctionnelle de densité.

- les ajustements “rodscan par rodscan” ne sont pas suffisamment précis pour analyser les fluctuations de l'eau : en effet, l'excès de diffusion dans le cas de l'eau se produit pour de grandes valeurs de  $q_{\parallel}$ , là où la diffusion est faible, d'autant plus que sa



grande tension de surface limite ces fluctuations. La méthode “par division”, qui utilise les renseignements issus de la diffusion à 3 mrad donne alors de meilleurs résultats (figure 4.15),

- le calcul de  $|t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e / (2 |\mathcal{I}m(q_z)|)$  n'est pas précis, car la profondeur de pénétration est affectée par la rugosité de l'interface qui n'est pas prise en compte lors du calcul (voir l'annexe 6.A). Puisque ce facteur ne dépend pas de  $q_{||}$ , on parvient à l'estimer en ajustant l'un sur l'autre les pics de structure mesurés aux deux angles d'incidence. Ajuster la contribution des fluctuations de densité dans l'analyse “rodscan par rodscan” permet de s'affranchir de cette difficulté.

La figure 4.16 montre que les énergies de surface que l'on a déterminées permettent de reproduire l'intensité mesurée.

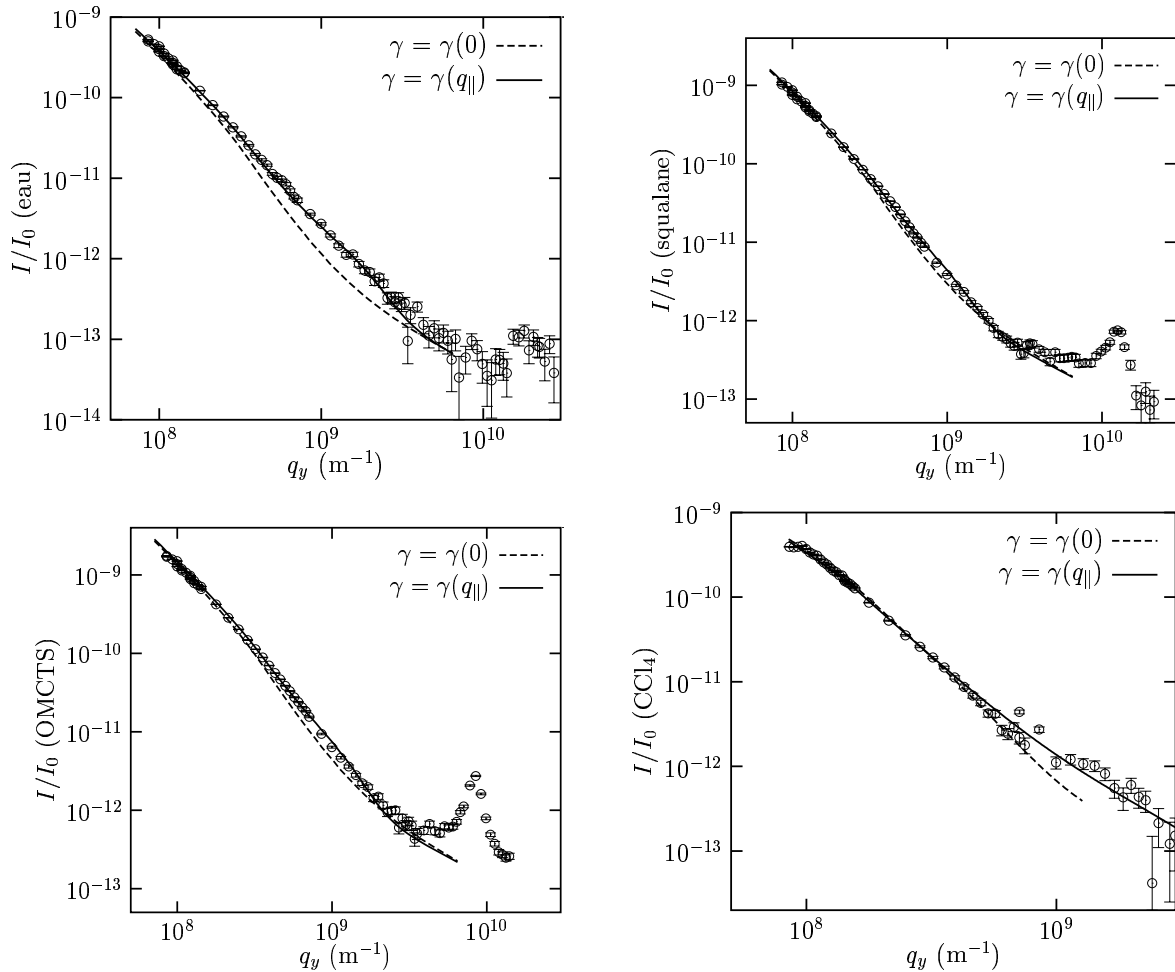


FIG. 4.16 – Les courbes  $\gamma(q_{||})$  obtenues par ajustement des rodscan (figure 4.11) permettent de calculer l'intensité diffusée par une surface d'énergie de surface effective  $\gamma(q_{||})$ . Ce calcul a été réalisé pour les liquides étudiés (lignes continues). L'accord est excellent, comparé à ce que donne un calcul réalisé avec  $\gamma(q_{||}) = \gamma_0 = c^{ste}$  (pointillés). Afin d'obtenir une meilleure statistique, nous avons pris en compte toutes les valeurs de  $q_z$  accessibles grâce au PSD.

## 4.6 Confrontation à la théorie

Le comportement de  $\gamma(q_{\parallel})$  est semblable d'un liquide à l'autre : l'énergie de surface effective commence à décroître en dessous d'une certaine échelle, de l'ordre du nanomètre, atteint un minimum (un cinquième de sa valeur macroscopique dans le cas de l'eau, environ 70 % dans le cas de l'OMCTS et du squalane).  $\gamma(q_{\parallel})$  augmente ensuite lorsque l'échelle continue à diminuer. Ce comportement est prédit par la théorie de la fonctionnelle de densité, présentée au paragraphe 1.6. Nous allons confronter nos résultats à cette théorie et montrer que l'accord est quantitatif.

### 4.6.1 Ajustements

D'après le paragraphe 1.6, l'expression de la tension efficace est, dans le cadre de l'approximation des profils mous :

$$\begin{aligned} \frac{\gamma(q_{\parallel})}{\gamma_0} &= \left[ 2 - C_H q_{\parallel}^2 \xi_0^2 \right] \frac{1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0}}{q_{\parallel}^2 r_0^2} \\ &+ \left( \frac{1}{3} + \frac{4}{\pi^2} \right) C_H^2 q_{\parallel}^2 \xi_0^2 \left[ \frac{1}{2} + \left( \frac{\xi_0}{r_0} \right)^2 \left( 1 - (1 + q_{\parallel} r_0) e^{-q_{\parallel} r_0} \right) \right] \\ &+ \mathcal{O} \left( (r_0 q_{\parallel})^4 \right), \end{aligned} \quad (4.32)$$

où  $C_H$  est la susceptibilité du profil à la courbure (définie par l'équation 1.60 du paragraphe 1.6),  $\xi_0$  est la longueur de corrélation dans le liquide, et  $r_0$  est la coupure de la partie attractive  $w(r)$  du potentiel d'interaction intermoléculaire (définie au paragraphe 1.6), dont on prendra, pour expression approchée (d'après l'équation 1.64 du paragraphe 1.6) :

$$w(r) = -w_0 r_0^6 / (r^2 + r_0^2)^3. \quad (4.33)$$

Des ajustements sur les courbes expérimentales que l'on a obtenues pour les liquides étudiés permettent de déterminer les valeurs des trois paramètres :  $C_H$ ,  $\xi_0$  et  $r_0$ .

Une théorie de Landau prévoit que  $C_H = 0,25$ . Nous constatons en effet que les meilleurs ajustements sont obtenus pour des valeurs de  $C_H$  proches de 0,25 (figures 4.17 et 4.18). Nous fixerons donc  $C_H$  lors des ajustements suivants. Les valeurs obtenues pour  $r_0$  et  $\xi_0$  sont données à la table 4.2 ; les courbes correspondant aux meilleurs essais sont exposées aux figures 4.11 et 4.15.

Les grandes barres d'erreur pour la valeur de  $\xi_0$  de l'eau et du glycol s'expliquent par le manque de points expérimentaux lors de la remontée de  $\gamma(q_{\parallel})$  aux plus grandes valeurs de  $q_{\parallel}$  : la largeur  $\xi_0$  de l'interface est en effet responsable de cette remontée.

Les grandes barres d'erreur pour les valeurs de  $r_0$  et  $\xi_0$  du tétrachlorure de carbone s'expliquent par une mesure peu précise de  $\gamma$  : la forte densité de la vapeur se traduit par une diffusion importante de la phase vapeur, et donc par de plus grandes barres d'erreur

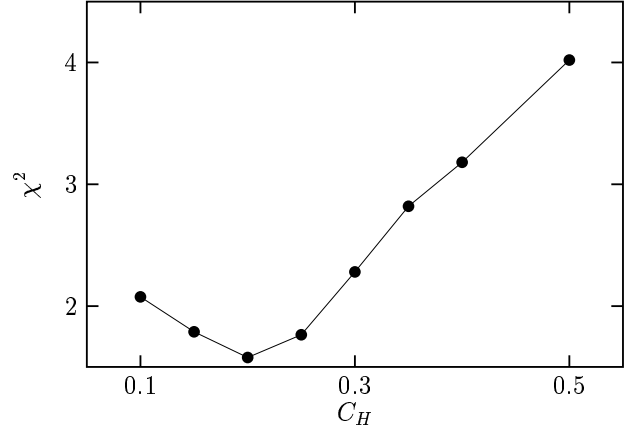
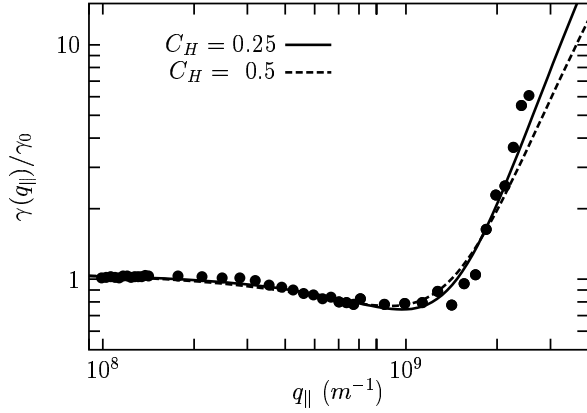


FIG. 4.17 – Meilleurs ajustements obtenus pour l'énergie de surface effective de l'OMCTS en fixant  $C_H = 0,25$  puis  $C_H = 0,5$ .

FIG. 4.18 – Ecart ( $\chi^2$ ) entre  $\gamma(q_{\parallel})$  mesuré (OMCTS) et le meilleur ajustement, réalisé à  $C_H$  fixé.

	$d$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^{-21}$ J)	$\xi_0^{lit}$ (nm)	$r_0^{lit}$ (nm)	$\xi_0^{fit}$ (nm)	$r_0^{fit}$ (nm)
eau	0.25	-	$\simeq 0.3$	-	$0.66 \pm 0.6$	$0.70 \pm 0.08$
squalane	$\sim 0.7$	-	-	-	$2.0 \pm 0.6$	$0.88 \pm 0.15$
OMCTS	0.79 [71]	4.74 [71]	1.5	0.42	$1.75 \pm 0.4$	$0.43 \pm 0.09$
$\text{CCl}_4$	0.62 [72]	5.20 [72]	1.1	0.52	$1.3 (< 7)$	$1.4 \pm 1$
glycol	-	-	-	-	$0.55 (< 2)$	$0.83 \pm 0.02$

TAB. 4.2 –  $\xi_0^{fit}$  et  $r_0^{fit}$  sont les résultats d'ajustements réalisés sur les courbes expérimentales  $\gamma(q_{\parallel})$ . Les autres paramètres du tableau sont issus de la littérature.  $d$  et  $\epsilon$  sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones (équation 1.B1), sauf dans le cas de l'eau et le squalane où  $d$  est une mesure de la distance intermoléculaire.  $\xi_0^{lit}$  et  $r_0^{lit}$  sont les paramètres de la partie attractive du potentiel (définie par l'équation 4.33) qui a été déterminée à partir de  $d$  et de  $\epsilon$ , sauf dans le cas de l'eau où  $\xi_0^{lit}$  a été directement mesurée dans d'autres expériences.

pour l'intensité diffusée, après soustraction du bruit de fond.

Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues pour  $\xi_0$  et  $r_0$  avec des données issues d'autres expériences.

- La longueur de corrélation  $\xi_0$  a été mesurée par des expériences de diffusion (en volume) aux grands angles pour certains liquides, comme l'eau [73].
- Il a été possible de trouver les paramètres  $\epsilon$  et  $d$  du potentiel de Lennard-Jones pour les liquides de van der Waals, comme le tétrachlorure de carbone et l'OMCTS :

$$W(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{d}{r} \right)^{12} - \left( \frac{d}{r} \right)^6 \right]. \quad (4.34)$$

On détermine alors, à partir de  $W(r)$ , les paramètres  $w_0$  et  $r_0$  (équation 4.33) en

ajustant  $w(r)$  sur la partie attractive (correspondant typiquement à  $r > 2^{1/6}d$ ) de  $W(r)$ , comme expliqué dans l'annexe 1.B. Connaissant  $r_0$  et  $w_0$ , on déduit  $\xi_0$  par la formule [24] :

$$\xi_0^2 = -\rho^2 \kappa_T \int d\mathbf{r} r^2 w(r) = 3/4\pi^2 \rho^2 \kappa_T w_0 r_0^5. \quad (4.35)$$

$\xi_0$  et  $r_0$  ainsi déterminés pour l'OMCTS et le tétrachlorure de carbone sont appelés  $\xi_0^{lit}$  et  $r_0^{lit}$  dans la table 4.2.

- La seule donnée que nous avons trouvée pour le squalane est la position du minimum  $d$  du potentiel d'interaction, dont la forme est plus complexe qu'un potentiel de Lennard-Jones.

La table 4.2 permet de comparer les paramètres issus des ajustements de l'expression de  $\gamma(q_{||})$  sur les points expérimentaux, et les données issues de la littérature.

Il est intéressant de comparer directement la partie attractive  $w(r)$  déterminée à partir de  $\gamma(q_{||})$  et le potentiel d'interaction complet, déterminé à partir d'autres méthodes.

- Les deux figures du haut de la figure 4.19 montrent que, dans le cas d'un potentiel de type Lennard-Jones, le potentiel issu directement de la littérature est compris dans les barres d'erreurs de notre étude.
- Les interactions entre molécules d'eau ne sont pas de type van der Waals. Le potentiel intermoléculaire est fortement directionnel. Mais sa moyenne, résultant de l'agitation thermique, est isotrope. Le résultat de cette moyenne s'approche par un potentiel de Lennard Jones, avec comme paramètres :  $\epsilon = 1,08.10^{-21}J$  et  $d = 0,25 nm$ . La figure en bas à gauche de la figure 4.19 montre que le résultat que nous avons obtenu pour l'eau est compatible, aux barres d'erreur près, avec ce potentiel.
- Nous n'avons trouvé que la distance intermoléculaire  $d$  du squalane. Le potentiel "issu de la littérature" de la figure en bas à droite de la figure 4.19 a été calculé avec cette valeur de  $d$  et avec une valeur de  $\epsilon$  *ad hoc*. Cette valeur ( $\epsilon = 2.10^{-21}J$ ) est compatible avec un ordre de grandeur grossier que l'on peut obtenir en sommant les potentiels, connus, entre les groupes méthyles [69]. Les degrés de liberté internes devraient être pris en compte dans un calcul plus précis.

## 4.6.2 Discussion

L'analyse précédente permet de conclure que la théorie de la fonctionnelle de densité ([24] et chapitre 1.6) prédit correctement les variations de l'énergie de surface avec l'échelle.

### OMCTS

L'accord est excellent dans le cas de l'OMCTS, dont les interactions intermoléculaires correspondent à celles qui sont modélisées dans la théorie : le comportement physique de l'interface liquide/vapeur de l'OMCTS est donc compris, et la théorie permet d'expliquer l'origine physique de ses propriétés.

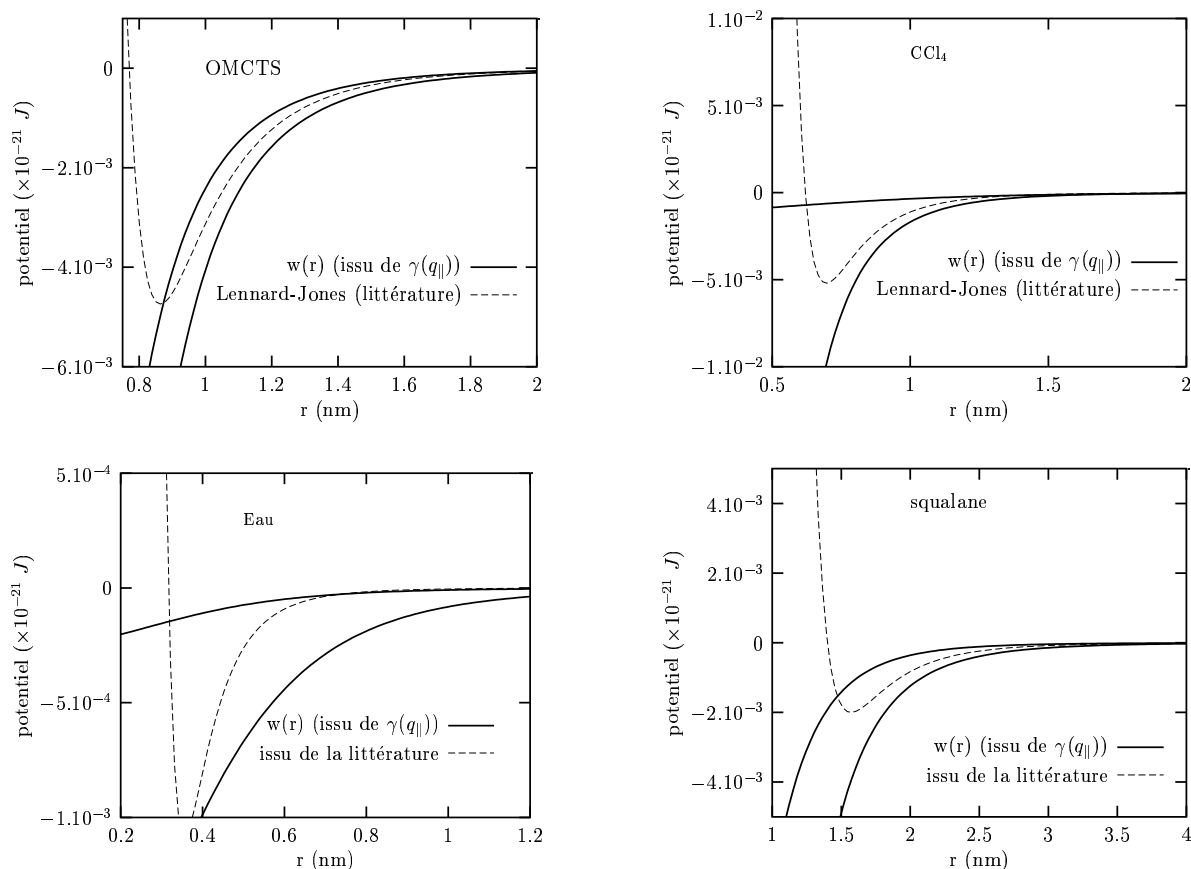


FIG. 4.19 – L'énergie de surface dépendant de l'échelle  $\gamma(q_{\parallel})$ , qui dépend de  $r_0$  et de  $\xi$ , permet d'obtenir ces paramètres avec certaines barres d'erreur, puis de tracer la partie attractive  $w(r)$  (équation 4.33) du potentiel qui, compte tenu de ces barres d'erreur, est située entre les deux courbes représentées en trait plein.

## $\text{CCl}_4$

L'accord est tout aussi bon dans le cas du tétrachlorure de carbone, mais les barres d'erreurs importantes, dues aux difficultés expérimentales, rendent ce résultat moins spectaculaire.

## Eau et éthylène glycol

Il est remarquable de constater que la même théorie, reposant pourtant sur un potentiel du type Lennard-Jones, prédit le comportement de l'énergie de surface dépendant de l'échelle dans le cas de l'eau et de l'éthylène glycol, deux liquides aux interactions intermoléculaires fortement anisotropes (liaisons hydrogène). Le succès de la théorie vient, dans ce cas, du fait que l'agitation orientationnelle des molécules se traduit par une moyenne de l'effet directionnel des liaisons. La forme du potentiel, devenu isotrope après la moyenne, ne peut différer massivement d'un potentiel de Lennard-Jones. L'origine physique de la

diminution de l'énergie de surface aux petites échelles, puis de son augmentation aux échelles encore plus petites, se trouve donc expliquée par cette théorie.

Notons que, pour les vecteurs d'ondes que nous avons pu tester pour l'éthylène glycol, le comportement de l'énergie de surface est très semblable à celui de l'énergie de surface de l'eau.

## Squalane

Le manque de données précises sur le potentiel d'interaction entre molécules de squalane ne permet pas de conclure, comme pour l'OMCTS, au succès de la théorie. Cependant, les données que nous avons pu trouver sont en total accord avec les mesures, et le comportement de l'énergie de surface effective est, qualitativement, très bien décrit par la théorie. Ceci permet de conclure que, même lorsqu'il y a des degrés de liberté intramoléculaires, les ingrédients physiques de la théorie suffisent pour décrire la structure de la surface.

## Interprétation physique

Le succès de la théorie pour des liquides aussi variés permet de conclure qu'elle est très robuste. Ceci vient de la simplicité de ses arguments physiques. Cette théorie repose en effet sur deux hypothèses :

- les molécules de liquide interagissent entre elle *via* un potentiel attractif à longue portée,
- le profil de densité varie continûment au voisinage de la surface, et le profil de plus basse énergie correspond à une interface plane.

Compte tenu de ces deux hypothèses, la forme particulière du potentiel n'a pas grande importance. Elle a d'ailleurs été adaptée pour les besoins du calcul (annexe 1.B). Il serait de toute façon illusoire de tenter d'approfondir encore les calculs en vue d'obtenir une meilleure précision dans l'analyse des données, puisque les mesures elles mêmes sont entachées d'incertitudes expérimentales.

Lorsque la longueur d'onde des fluctuations vaut quelques dizaines de distances intermoléculaires, la surface ne peut pas être localement remplacée par son plan tangent. Les molécules ressentent alors l'effet attractif à longue portée de molécules voisines (figure 4.20), d'où une diminution de l'énergie de surface effective.

La distorsion du profil intrinsèque de densité de la surface se fait surtout sentir sur les fluctuations de longueurs d'onde encore plus petites : elle est en effet sensible à la courbure de la surface, qui varie comme  $q_{\parallel}^4$ , et perturbe l'ordre local des molécules entraînant une augmentation de l'énergie par unité de surface (figure 4.20). Cette augmentation s'interprète en terme de rigidité de courbure.

## Rigidité de courbure des interfaces

La figure 4.21 montre les contributions des différents termes de l'expression 1.62, compte tenu des paramètres  $r_0$  et  $\xi_0$  issus des ajustements de l'expression 4.32, ce qui permet de voir le rôle des énergies locales et non-locales.

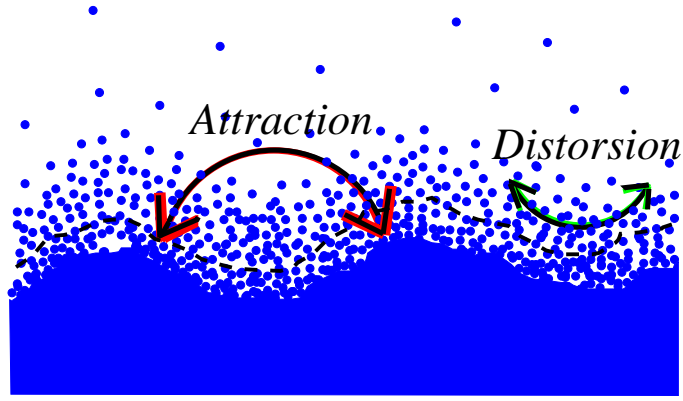


FIG. 4.20 – *Interprétation de l'équation (4.32) permettant de calculer  $\gamma(q_{||})$  : la décroissance de  $\gamma(q_{||})$  vient de l'interaction attractive à longue portée; l'augmentation vient de la distorsion du profil qui devient dominante lorsque l'échelle diminue.*

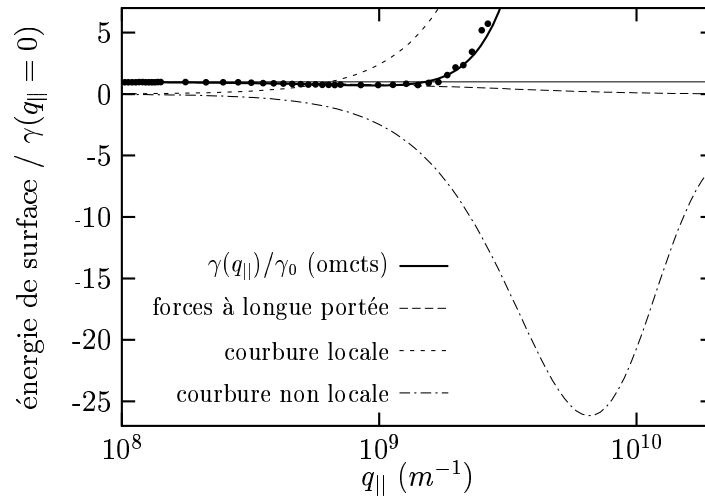


FIG. 4.21 – *Contribution des forces à longue portée, de l'énergie de courbure locale, et de l'énergie de courbure non-locale à l'énergie de surface effective  $\gamma(q_{||})$ .*

En particulier, l'énergie de courbure, qui est naturellement l'énergie associée à la déformation du profil de densité lorsque la surface est courbée, se décompose, comme cela a été signalé au paragraphe 1.6, en une partie venant des interactions locales et une partie venant des interactions non-locales. Ces deux contributions, représentées sur la figure 4.21, sont de signes opposés et se compensent partiellement pour donner la rigidité de courbure effective totale  $\kappa(q_{||})$ , représentée sur la figure 4.22 pour l'OMCTS, le squalane et l'eau.

Le terme “habituel” de rigidité locale n'est pas dominant sur toute la gamme de vecteurs d'onde. Il est fortement contrebalancé par la rigidité non-locale. La rigidité de courbure  $\kappa(q_{||})$  tend ( $q_{||} \rightarrow \infty$ ) vers une constante (figure 4.22) égale à la

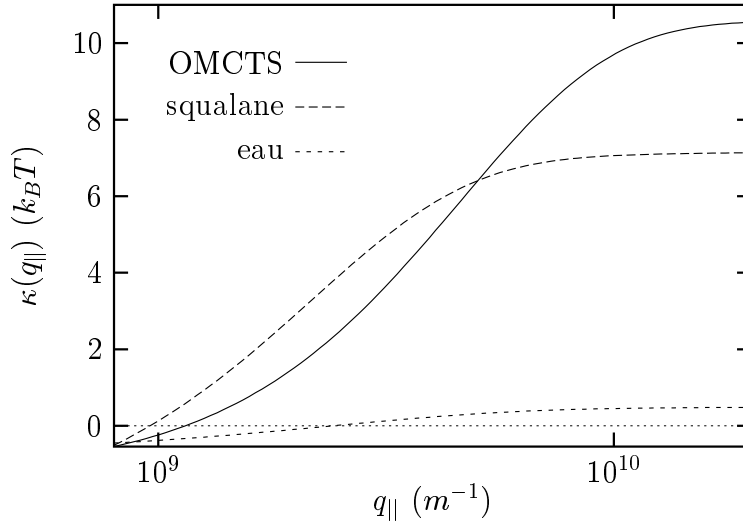


FIG. 4.22 – Rigidités de courbure effectives  $\kappa(q_{||})$  de l'OMCTS, du squalane et de l'eau, obtenues en utilisant la formule 1.B49 et les valeurs de  $r_0$  et  $\xi_0$  issues des ajustements des courbes  $\gamma(q_{||})$  (table 4.2).

rigidité de courbure locale qui est alors dominante ( $\Rightarrow \gamma(q_{||}) \sim q_{||}^2$ ). Les vecteurs d'ondes correspondants sont alors trop grands pour être réalistes, si bien que la limite où seule la rigidité locale contribue n'est jamais atteinte.

Les valeurs maximum des vecteurs d'onde sont de l'ordre de  $2 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$  pour l'OMCTS et le squalane, et de  $2 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$  pour l'eau (estimation d'après les paramètres de la table 4.2). A titre d'exemple, on trouve alors des rigidités de  $2k_B T$ ,  $3k_B T$  et  $0,8 k_B T$  respectivement pour les trois liquides. Ces rigidités de courbure (supérieures à  $3k_B T / (8\pi)$ ) justifient, *a posteriori*, qu'il est légitime de s'affranchir de la prise en compte du couplage entre modes pour déterminer le spectre des fluctuations (paragraphe 1.5.1).

## 4.7 Comparaison avec des mesures d'ellipsométrie

La diffusion diffuse de rayons x nous a permis de déterminer le spectre des fluctuations de hauteur des surfaces et, par la même occasion, leur largeur intrinsèque  $\xi$ .

Il est intéressant de confronter ces résultats avec des mesures d'ellipsométrie, dont l'objet est de mesurer le coefficient ellipsométrique  $\psi$  [74, 9, 75]. Sa valeur traduit l'écart entre la surface réelle et un dioptre parfaitement plan, qui peut être caractérisé par le spectre des fluctuations de hauteur et la largeur intrinsèque de l'interface. Plus précisément, le coefficient ellipsométrique  $\psi$  se sépare, en première approximation, en deux termes [76] :

$$\tan \psi \simeq \tan \psi_{intr.} + \tan \psi_{fluct.}, \quad (4.36)$$



avec [77]

$$\tan \psi_{intr.} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{1+n_{liq}^2}}{1-n_{liq}^2} \int \frac{(n^2(z)-n_{liq}^2)(n^2(z)-1)}{n^2(z)} dz \quad (4.37)$$

et [78, 76]

$$\tan \psi_{fluct.} = \frac{3\pi}{2\lambda} \frac{1-n_{liq}^2}{\sqrt{1+n_{liq}^2}} \sum_{\mathbf{q}_{\parallel}} q_{\parallel} \langle h_{\mathbf{q}_{\parallel}} \rangle \text{ pour } q_{\parallel} \gg 2\pi/\lambda \quad (4.38)$$

$$\simeq \frac{3\pi}{2\lambda} \frac{1-n_{liq}^2}{\sqrt{1+n_{liq}^2}} \mathcal{A} \int d\mathbf{q}_{\parallel} q_{\parallel} \langle h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle. \quad (4.39)$$

Le spectre n'apparaissant que tout intégré dans l'expression de  $\psi$ , l'ellipsométrie ne permet pas de remonter aux détails du spectre des fluctuations de hauteur. Par contre, les avancées issues de la diffusion diffuse permettent d'interpréter les mesures d'ellipsométrie.

Le calcul de  $\tan \psi_{intr.}$  se fait numériquement en prenant :

$$n^2(z) = 1 - \frac{n_{liq}^2 - 1}{2} \left( \tanh \frac{z}{2\xi} - 1 \right), \quad (4.40)$$

et celui de  $\tan \psi_{fluct.}$  en prenant :

$$\langle h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}} \frac{k_B T}{\rho m g + \gamma(q_{\parallel}) q_{\parallel}^2}, \quad (4.41)$$

où  $\gamma(q_{\parallel})$  est donné par l'équation 4.32. Les valeurs de  $\psi_{intr.}$  et  $\psi_{fluct.}$  calculées en prenant les paramètres issus du traitement de la diffusion diffuse (table 4.2) pour l'eau, le squalane et l'OMCTS, sont notées  $\psi_{intr.}^x$  et  $\psi_{fluct.}^x$  dans la table 4.3. Les incertitudes sur  $\xi_0$  et  $r_0$  relatives au tétrachlorure de carbone et à l'éthylène glycol (table 4.2) conduisent à des incertitudes trop grandes sur  $\psi_{intr.}$  et  $\psi_{fluct.}$ , rendant la confrontation entre le calcul et la mesure de  $\psi$  dépourvue d'intérêt pour ces deux liquides. Notons que les ordres de grandeur de  $\psi$  permettent d'identifier  $\psi$  et  $\tan \psi$ .

L'ellipsomètre, présenté à l'annexe 4.A, permet la mesure d'une intensité  $I(\alpha, \beta)$  où  $\beta$  est l'angle que fait le polariseur avec la verticale, et  $\alpha$  l'angle de l'analyseur avec la verticale. D'après l'équation 4.A5, lorsque l'angle d'incidence est l'angle de Brewster, on a :

$$I(\alpha, \beta) = |r_s|^2 \left( \psi^2 \cos^2 \alpha + \beta^2 \sin^2 \alpha \right), \quad (4.42)$$

où  $r_s$  est le coefficient de réflexion en polarisation  $s$  et  $\psi$  est le coefficient ellipsométrique ( $I(\alpha, \beta)$  est représenté sur les figures 4.23 en haut à gauche, pour le squalane). On définit la modulation par :

$$modulation(\beta) = \frac{I_{max}(\beta) - I_{min}(\beta)}{I_{max}(\beta)}, \quad (4.43)$$

où  $I_{max}(\beta)$  et  $I_{min}(\beta)$  correspondent aux valeurs de  $\alpha$  rendant l'intensité ( $\beta$  fixé) maximale et minimale (figure 4.27). Lorsque  $\beta = \pm\psi$ ,  $I(\alpha, \beta)$  est constante (équation 4.42) : on en

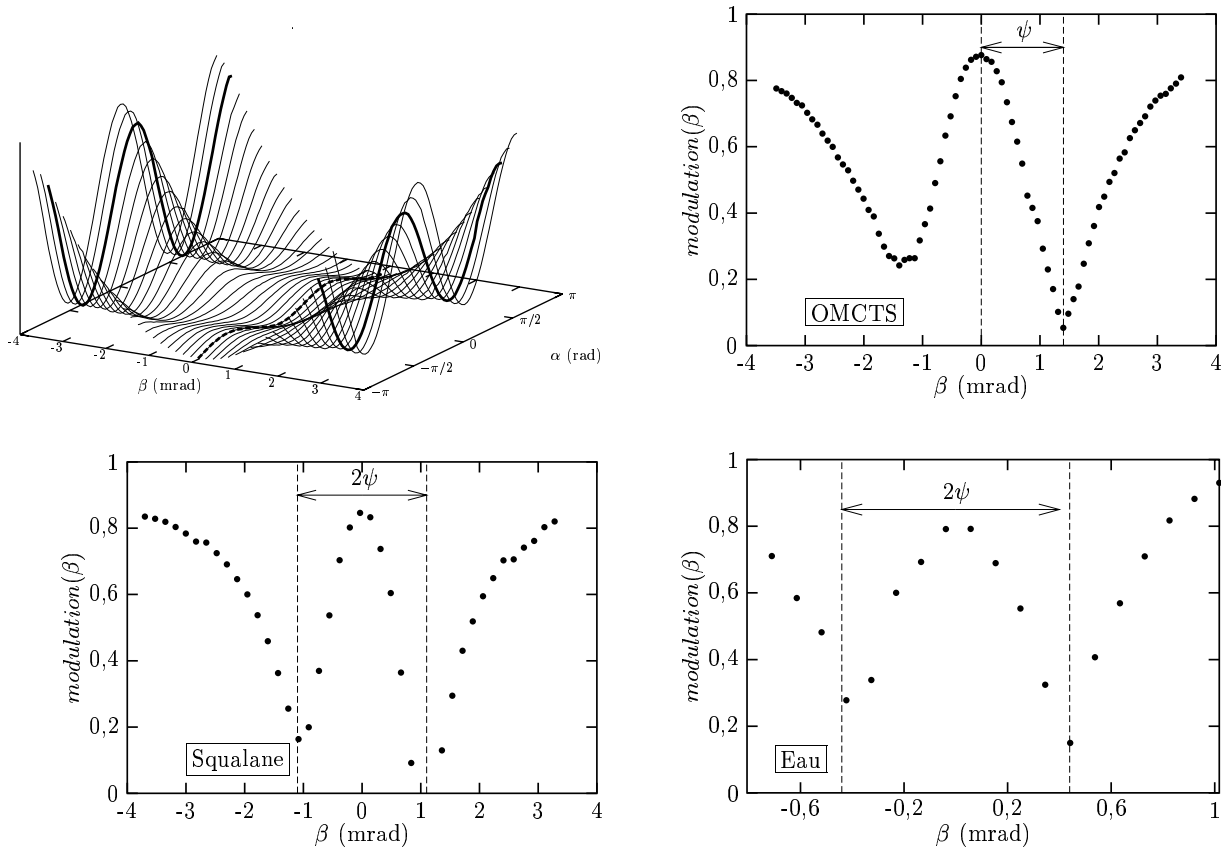


FIG. 4.23 – Mesure du coefficient ellipsométrique  $\psi$  : en haut à gauche,  $I(\alpha, \beta)$  mesuré pour le squalane. Les autres figures représentent les modulations de l'intensité (équation 4.43) pour les trois liquides, qui permettent de déduire les valeurs de  $\psi$ .

déduit que  $modulation(\beta)$  s'annule pour  $\beta = \pm\psi$ , ce qui permet de déterminer  $\psi$ . Nous avons étudié l'eau, le squalane et l'OMCTS (figure 4.23). Les valeurs de  $\psi$ , notées  $\psi^{mesure}$  sont présentées à la table 4.3.

Il apparaît que les données issues de la diffusion diffuse permettent d'expliquer les valeurs mesurées de  $\psi$ . Ces dernières sont toujours comprises dans les barres d'erreur. Nous pouvons en conclure que la diffusion diffuse et l'ellipsométrie mènent à des résultats tout à fait compatibles.

	$\psi^{mesure}$ $\times 10^{-4}$	$\psi_{intr.}^x$ $\times 10^{-4}$	$\psi_{fluct.}^x$ $\times 10^{-4}$	$\psi_{intr.}^x + \psi_{fluct.}^x$ $\times 10^{-4}$
Eau	$4,3 \pm 0,2$	$3,0 \pm 1,5$	$4,3 \pm 2,5$	$7,3 \pm 4$
Squalane	$11,0 \pm 0,2$	$9 \pm 2,5$	$3,0 \pm 1,2$	$12 \pm 3,7$
OMCTS	$14,0 \pm 0,2$	$7,9 \pm 1,8$	$4,7 \pm 1,0$	$12,2 \pm 2,8$

TAB. 4.3 –  $\psi^{mesure}$  est la valeur du coefficient ellipsométrique mesuré au laboratoire (voir la figure 4.23),  $\psi_{intr.}^x$  et  $\psi_{fluct.}^x$  ont été calculés en utilisant les formules 4.37, 4.39 et les valeurs de  $\xi_0^{fit}$  et  $r_0^{fit}$  de la table 4.2.

## 4.A Annexe : ellipsométrie, description de l'expérience

Le faisceau incident, de polarisation  $p$ , passe par un premier polariseur dont l'axe fait un angle  $\beta$  avec la direction de polarisation  $p$  (figure 4.24), si bien que le champ électrique s'écrit, après ce polariseur [49] :

$$\mathbf{E} = \cos^2 \beta \mathbf{e}_p + \sin \beta \cos \beta \mathbf{e}_s$$

L'onde est alors réfléchiée par la surface étudiée. Soit  $r_s$  et  $r_p$  les coefficients de réflexion (com-

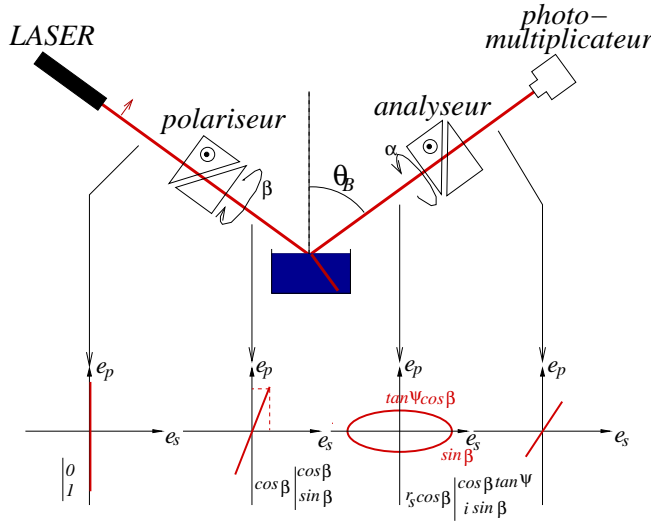


FIG. 4.24 – *Dispositif expérimental : le faisceau laser franchit un polariseur (angle  $\beta$  avec la direction  $p$ ), est réfléchi par la surface étudiée puis passe par un analyseur. Lorsque l'angle d'incidence coïncide avec l'angle de Brewster, les composantes  $p$  et  $s$  du champ électrique sont déphasées de  $\pi/2$ . La polarisation est donc elliptique, les axes principaux étant parallèles aux directions  $p$  et  $s$ . Si  $\cos \beta \tan \psi < \sin \beta$ , le grand axe est suivant  $p$ ; si  $\cos \beta \tan \psi > \sin \beta$ , il est suivant  $s$ . Il s'ensuit une inversion entre les maxima et les minima de l'intensité sortant de l'analyseur lorsque  $\cos \beta \tan \psi = \sin \beta$ , i.e.  $\psi = \beta$ .*

plexes) relatifs aux polarisations  $s$  et  $p$ . Le champ réfléchi s'écrit :

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= r_p \cos^2 \beta \mathbf{e}_p + r_s \sin \beta \cos \beta \mathbf{e}_s \\ &= r_s \cos \beta \left( \cos \beta \tan \psi e^{i\Delta} \mathbf{e}_p + \sin \beta \mathbf{e}_s \right), \end{aligned} \quad (4.A1)$$

où l'on a posé :

$$r_p = r_s \tan \psi e^{i\Delta}. \quad (4.A2)$$

Le faisceau réfléchi passe ensuite par l'analyseur, dont l'axe fait un angle  $\alpha$  avec la direction de la polarisation  $p$ . Le module du champ après l'analyseur est :

$$E = r_s \cos \beta \left( \cos \beta \cos \alpha \tan \psi e^{i\Delta} + \sin \beta \sin \alpha \right),$$

et l'intensité mesurée par le photomultiplicateur est :

$$I(\alpha, \beta) = |r_s|^2 \cos^2 \beta \left( \cos^2 \alpha \cos^2 \beta \tan^2 \psi + \sin^2 \alpha \sin^2 \beta + \cos \alpha \sin \alpha \cos \beta \sin \beta \tan \psi \cos \Delta \right) \quad (4.A3)$$

On choisit de prendre  $\beta \ll 1$ . Comme de plus, au voisinage de l'angle de Brewster,  $\psi \ll 1$ , l'équation 4.A3 se simplifie (voir les figures 4.25, 4.26) :

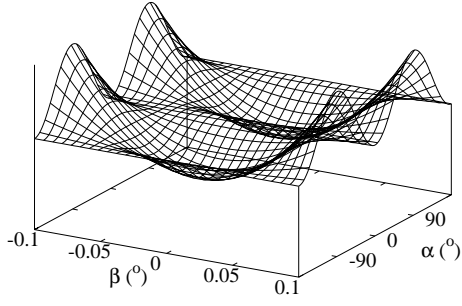


FIG. 4.25 -  $I(\alpha, \beta)$  calculée à partir de l'équation 4.A3, en prenant  $\psi = 10^{-4}$  et  $\Delta = \pi/2$ .

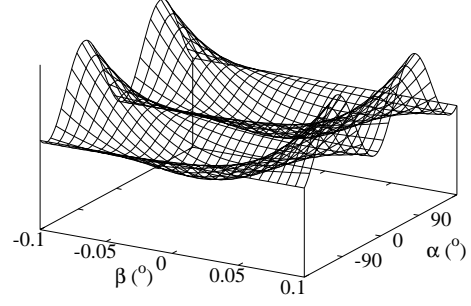


FIG. 4.26 -  $I(\alpha, \beta)$  calculée à partir de l'équation 4.A3, en prenant  $\psi = 10^{-4}$  et  $\Delta = 70^\circ$ .

$$I(\alpha, \beta) = |r_s|^2 \left( \psi^2 \cos^2 \alpha + \beta^2 \sin^2 \alpha + 2\beta \cos \alpha \sin \alpha \psi \cos \Delta \right) \quad (4.A4)$$

La valeur de  $\psi$  intéressante est celle correspondant à l'angle de Brewster. Il convient donc de se placer le plus près possible de l'incidence de Brewster. On peut envisager deux cas :

• **l'angle d'incidence est l'angle de Brewster** : (figure 4.24) dans ce cas, l'équation 4.A4 devient :

$$I = |r_s|^2 \left( \psi^2 \cos^2 \alpha + \beta^2 \sin^2 \alpha \right). \quad (4.A5)$$

Ainsi, lorsque  $\beta = \pm\psi$  l'intensité mesurée est indépendante de  $\alpha$  (l'onde réfléchiée est alors polarisée circulairement). On a donc accès à  $\psi$  (à l'angle de Brewster) en repérant les valeurs de  $\beta$  rendant l'intensité indépendante de  $\alpha$  (figure 4.27).

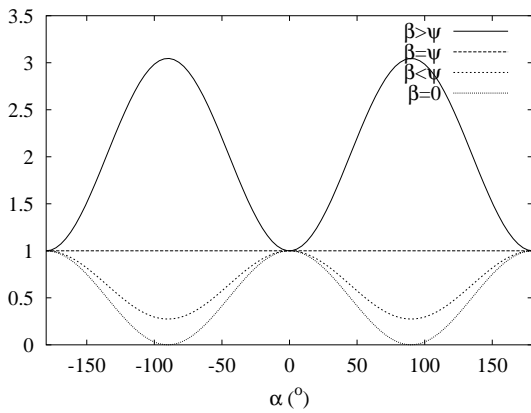


FIG. 4.27 -  $I(\alpha, \beta = \text{fixé})$  calculée à partir de l'équation 4.A3, en prenant  $\psi = 10^{-4}$  et  $\Delta = \pi/2$ .

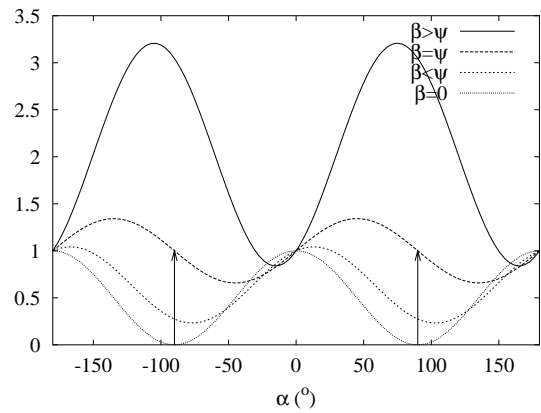


FIG. 4.28 -  $I(\alpha, \beta = \text{fixé})$  calculée à partir de l'équation 4.A3, en prenant  $\psi = 10^{-4}$  et  $\Delta = 70^\circ$ .

• **l'angle d'incidence est proche de l'angle de Brewster** : les courbes  $\alpha \mapsto I(\alpha, \beta)$  passent, quel que soit  $\beta$ , par un même point fixe (figure 4.28) :

$$I(\alpha = 0, \beta) = |r_s|^2 \psi^2, \quad \forall \beta.$$

Par ailleurs :

$$I(\alpha = \pi/2, \beta) = |r_s|^2 \beta^2.$$

On en conclut que, lorsque :

$$I(\alpha = \pi/2, \beta) = I(\alpha = 0, \beta) \quad (= \text{valeur de l'intensité au point fixe}), \quad (4.A6)$$

alors  $\psi = \pm\beta$  (figure 4.28).



# Chapitre 5

## Etude de films moléculaires déposés sur une surface liquide

Nous avons (chapitre 4) mesuré et analysé l'énergie de surface effective de surfaces liquide-vapeur nues. Nous avons pu en déduire leur rigidité de courbure venant, d'une part des interactions moléculaires locales et, d'autre part, des interactions moléculaires non-locales. Contrairement à la rigidité non locale, la contribution de la rigidité locale sur l'énergie de surface est conforme au hamiltonien de Helfrich (terme en  $\kappa q_{\parallel}^2$  dans l'énergie de surface effective, paragraphe 1.4.2).

Nous continuons à explorer les origines profondes de la rigidité de courbure en étudiant des surfaces liquide-vapeur décorées par un film moléculaire. La structure de la surface a alors changé : aux interactions moléculaires du liquide s'ajoutent les interactions des molécules du film ; de plus, ce dernier modifie le profil de densité. Ces nouvelles interactions (*a priori* dominantes) sont essentiellement à courte portée. Nous nous proposons donc de tester la validité du hamiltonien de Helfrich sur ces systèmes.

Après une présentation générale des films étudiés dans cette thèse (films d'acide béhénique en présence ou non de cations divalents), nous montrerons que la diffusion diffuse de rayons x permet de mesurer leur rigidité de courbure. Nous étudierons ensuite le cas d'un film où les molécules sont connectées : la renormalisation de la rigidité de courbure (paragraphe 1.5.2) nous permettra alors d'interpréter complètement les propriétés originales de ces films.

### 5.1 Présentation des films de Langmuir

#### 5.1.1 Introduction

On appelle films de Langmuir les films constitués d'une couche simple de molécules à la surface d'un liquide [79]. Ils sont souvent formés à la surface de l'eau par des molécules tensioactives (ou amphiphiles), constituées de deux parties antagonistes (figure 5.1) : l'une est hydrophile (souvent appelée *tête polaire*), l'autre est hydrophobe (*queue apolaire*, par



exemple une ou plusieurs chaînes alkyles). De telles molécules préfèrent naturellement se mettre à la surface de l'eau. Ces molécules forment un film sur la surface.

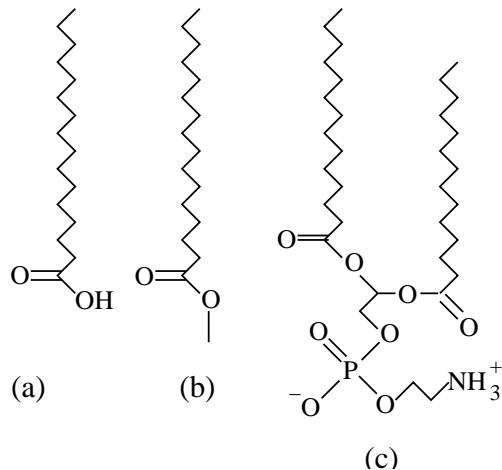


FIG. 5.1 – *Molécules usuelles pouvant former des films à la surface de l'eau : (a) acide gras, (b) ester, (c) phospholipide.*

La très grande richesse de la chimie et de la physique statistique qui sont associées à ces systèmes, pourtant constitués de molécules relativement simples, est fascinante. Elle a donné lieu à un grand nombre d'études expérimentales et théoriques [79, 80, 81, 82] depuis plus d'un siècle. Des techniques expérimentales innovantes ont alors été développées pour leur étude : observation par microscopie (microscopie de fluorescence [83], de fluorescence polarisée [84], et microscopie à l'angle de Brewster [85]), diffraction de rayons x [36, 35], etc...

### 5.1.2 Pression de surface

A température ambiante, les molécules tensioactives se présentent la plupart du temps sous forme de cristaux. On peut les dissoudre dans un solvant (souvent du chloroforme). La solution ainsi obtenue est ensuite déposée sur la surface à l'aide d'une micro-seringue. Le solvant s'évapore et on obtient ainsi un film. Dans la suite, nous envisagerons, sauf mention contraire, le cas de films déposés à la surface libre de l'eau.

Une grandeur thermodynamique importante est l'aire disponible par molécule, l'analogue bidimensionnel du volume moléculaire. Cette aire est fixée par la position d'une barrière qui, en balayant la surface, rassemble toutes les molécules du même côté de la cuve de Langmuir (figure 5.2). Maintenir les molécules dans une surface limitée nécessite d'appliquer une force sur les parois et les barrières (figure 5.3). Par analogie avec la pression, cette force, rapportée à l'unité de surface, est appelée pression surfacique (souvent notée  $\pi$ ).

Supposons que, par une certaine méthode, on fasse passer réversiblement l'aire totale du

film de  $\mathcal{A}$  à  $\mathcal{A} + d\mathcal{A}$  (figure 5.3). L'énergie de surface de la portion d'aire  $d\mathcal{A}$  (maintenant recouverte par le film) passe alors de  $\gamma_{eau}$  (tension de surface de l'eau) à  $\gamma$  (tension de surface du film). L'énergie du système varie donc de  $(\gamma - \gamma_{eau}) d\mathcal{A}$ . Cette variation est égale au travail de la force de pression :  $\delta W = -\pi d\mathcal{A}$ . On en déduit la relation entre la tension de surface  $\gamma$  du film et la pression  $\pi$  :

$$\pi = \gamma_{eau} - \gamma \quad (5.1)$$

Il suffit donc, pour mesurer la pression de surface  $\pi$ , de mesurer la tension de surface  $\gamma$ , par exemple avec une lame de Wilhelmy (figure 5.4) :

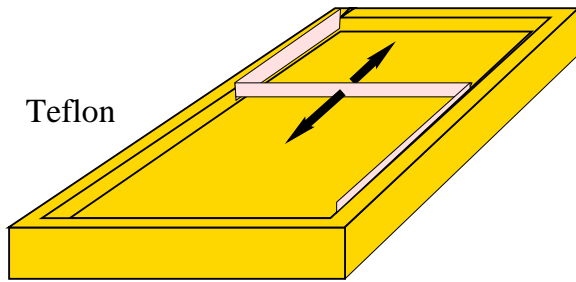


FIG. 5.2 – Cuve de Langmuir. Les molécules tensioactives sont déposées d'un seul côté de la barrière qui, mobile, permet de faire varier l'aire moléculaire.

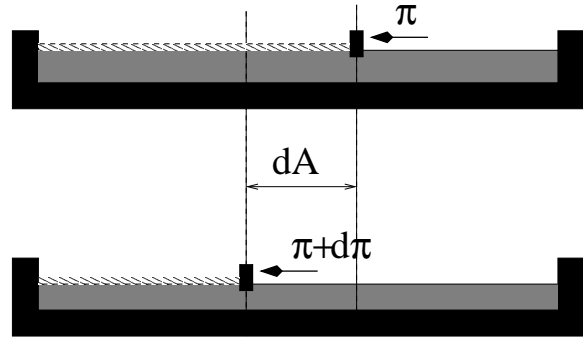


FIG. 5.3 – L'énergie fournie pour déplacer la barrière est  $-\pi d\mathcal{A}$ . Elle vaut aussi  $(\gamma - \gamma_{eau}) d\mathcal{A}$ , d'où la relation entre  $\gamma$  et  $\pi$ .

Une lame verticale de dimensions  $L \times h \times d$ , de masse volumique  $\rho$ , est mise en contact avec la surface sur laquelle a été déposé le film (figure 5.4). Les forces s'appliquant sur la lame, toutes verticales, sont le poids, la force capillaire ( $= 2 \times \gamma L \cos \theta$ , en supposant que  $L \gg d$ ) et la poussée d'Archimède :

$$F_z = -Lhd\rho g + Lh_1 d\rho_{eau} g - 2\gamma L \cos \theta,$$

où  $h_1$  est la hauteur immergée de la lame. Lorsque la lame est réalisée avec un matériau mouillant (par exemple, du platine ou du papier filtre) l'angle de contact  $\theta$  entre le liquide et la lame est nul. Dans ce cas :

$$F_z = -Lhd\rho g + Lh_1 d\rho_{eau} g - 2\gamma L = C^{ste} + 2L\pi$$

La force  $F_z$  est mesurée par une balance. Une calibration, réalisée à tension de surface nulle (lame retirée) et à pression nulle (sur de l'eau pure) permet de déterminer la constante et la valeur de  $2L$ .

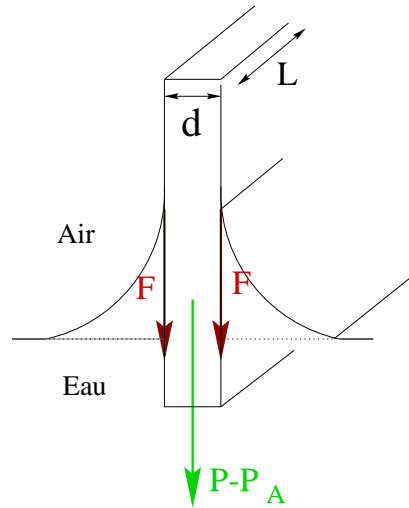


FIG. 5.4 – Principe de la mesure de la tension de surface  $\pi$ .

### 5.1.3 Isothermes et transitions de phase

Lorsqu'on comprime à température constante un film en diminuant l'aire moléculaire, il faut appliquer une pression de plus en plus grande.

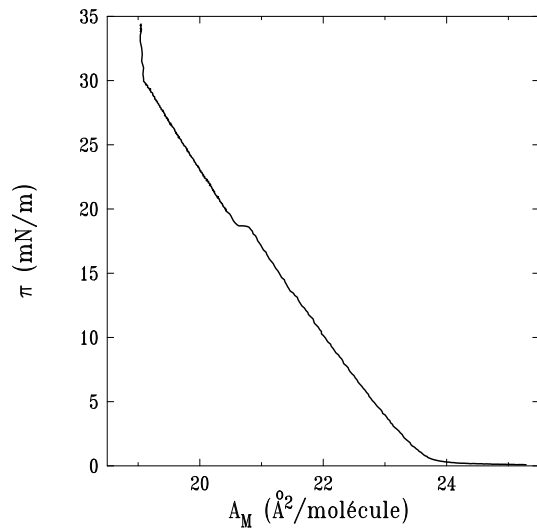


FIG. 5.5 – Exemple d'isotherme d'un film d'acide béhénique ( $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH}=5,5$ ).

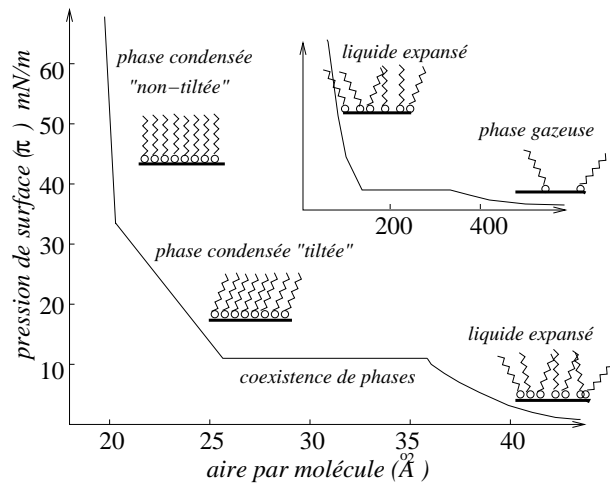


FIG. 5.6 – Isotherme générique habituellement rencontrée avec un film d'acide gras.

La figure 5.5 montre l'isotherme (c'est-à-dire la mesure de la pression en fonction de l'aire moléculaire, à température constante) d'un film d'acide béhénique (acide gras à 22

atomes de carbone) à 20°C. On distingue nettement un plateau vers  $\pi \sim 19 \text{ mN.m}^{-1}$ , et une rupture de pente vers  $\pi \sim 29 \text{ mN.m}^{-1}$  : ces accidents correspondent à des transitions de phase du film [86]. La figure 5.6 montre l'allure générale d'isothermes obtenues avec des films d'acides gras. Lorsque les aires moléculaires sont très grandes (plusieurs centaines d'angstroms carré), les molécules n'ont que de très faibles interactions entre elles, et l'énergie libre du film est alors presque purement entropique. Le film est correctement décrit comme un gaz bidimensionnel. Une transition de phase du premier ordre se produit lorsque l'aire diminue, la nouvelle phase est appelée liquide expansé (ou phase  $L_1$ ). Les molécules commencent à entrer en contact les unes avec les autres, mais il n'y a pas d'ordre, ni orientationnel, ni positionnel [87, 88]. La pression de surface augmente faiblement, mais sensiblement. En définissant une compressibilité isotherme bidimensionnelle :

$$\chi = -\frac{1}{\mathcal{A}} \left( \frac{\partial \mathcal{A}}{\partial \pi} \right)_T, \quad (5.2)$$

on peut dire que la compressibilité diminue en phase  $L_1$ . En réduisant encore l'aire moléculaire, la pression augmente de manière plus significative au-delà d'une nouvelle transition de phase donnant naissance à une phase condensée moins compressible, qui est une mésophase, avec un ordre positionnel à courte portée et un ordre orientationnel à longue portée : les molécules sont toutes orientées dans la même direction, formant un angle non nul avec la verticale. Enfin, lorsque l'aire par molécule diminue encore, on observe une rupture de pente sur l'isotherme, correspondant à une mésophase aux caractéristiques proches de la précédente, moins compressible et où les molécules sont orientées perpendiculairement à la surface.

#### 5.1.4 Diagrammes de phases

On obtient un diagramme de phases (figure 5.7) en réalisant des isothermes à différentes températures. Les diagrammes de phases de deux acides gras différents se correspondent pourvu que l'on décale l'axe des températures d'environ 5°C par atome de carbone supplémentaire dans la chaîne. Ceci s'explique qualitativement par le fait que des molécules de chaînes carbonées plus longues auront plus tendance à cristalliser, en raison de forces d'interactions plus intenses [89]. Nous allons décrire sommairement le diagramme de phases de films d'acide béhénique (figure 5.7), ces films étant ceux étudiés dans cette thèse. Les phases représentées sur le diagramme sont toutes des phases condensées. Des expériences de diffraction sur ces dernières font apparaître des pics, signature d'un ordre positionnel.

Une particularité des systèmes bidimensionnels est qu'il n'est pas possible d'obtenir un ordre positionnel à longue portée, car celui-ci est détruit par les fluctuations thermiques [90]. Il est cependant possible d'avoir un ordre orientationnel à longue portée et un ordre positionnel à quasi-longue portée, intermédiaire entre celui d'un liquide et celui d'un solide. Une maille cristallographique peut ainsi être définie.

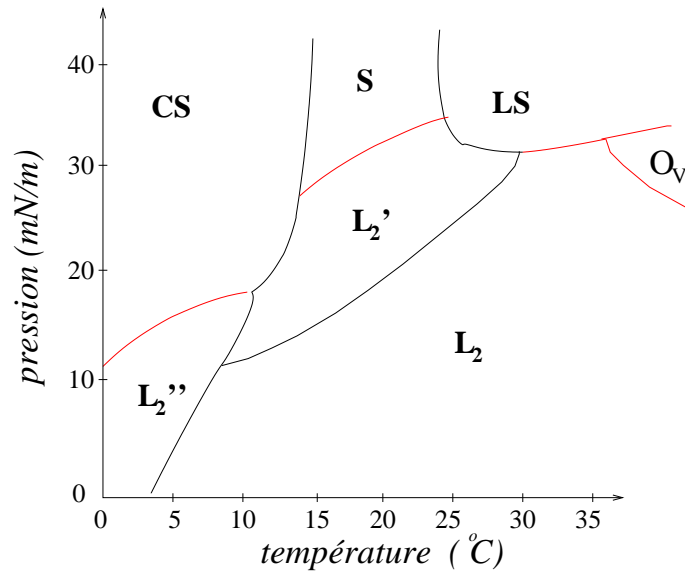


FIG. 5.7 – Diagramme de phases simplifié de l'acide béhénique

On montre, par des expériences de diffraction [91, 55], que les phases du diagramme de la figure 5.7 se répartissent dans trois catégories, suivant la température :

- les phases  $LS$  et  $O_v$  (haute température) sont des mésophases dites hexatiques, l'ordre positionnel (hexagonal) étant à courte portée (décroissance exponentielle des corrélations), et l'ordre orientationnel à longue portée (décroissance algébrique),
- les phases  $L_2$ ,  $L_2'$  et  $S$  sont elles aussi des mésophases, car un ordre positionnel à quasi-longue portée apparaît suivant une seule direction (direction de cristallisation),
- les phases  $L_2''$  et  $CS$  sont dites cristallines, l'ordre positionnel étant à quasi-longue portée dans toutes les directions de la surface.

Le diagramme de phases présenté ici est un diagramme simplifié. Une étude plus poussée montrerait qu'il existe en fait des signatures de phases supplémentaires, dont la caractérisation n'est pas toujours claire [92, 93].

### 5.1.5 Homogénéité des films

L'examen des films par des méthodes optiques (microscopie de fluorescence [83], microscopie à l'angle de Brewster [85]) montre que les phases condensées de films d'acides gras ne sont pas homogènes, même en dehors de transitions de phases [94] :

- des domaines de phase condensée sont en équilibre avec des domaines de phase beaucoup moins dense. La taille de ces domaines peut varier, selon les phases, d'une centaine de microns à des dimensions inférieures à la résolution des instruments ( $< 1 \mu m$ ),
- des structures tridimensionnelles peuvent se former lorsque la pression  $\pi$  excède la *pression d'équilibre à l'étalement*, qui correspond à la pression d'équilibre du film en contact avec une goutte de molécules tensioactives. Ces structures forment proba-

blement des îlots à la surface du film, que nous appellerons *îlots de collapse*. Mais leur cinétique de croissance est très lente si bien qu'il est possible de considérer qu'un film est à l'équilibre thermodynamique même lorsque sa pression dépasse celle d'étalement [95].

La gamme des pressions accessibles expérimentalement est limitée par le phénomène de collapse, dont l'origine est différente de celle de la formation d'îlots de collapse : lorsque le film est comprimé au-delà d'un certain point, sa pression chute brutalement car il se met tout d'un coup à former de larges structures tridimensionnelles. La pression à laquelle survient ce phénomène dépend fortement de la vitesse de compression, et elle n'est souvent pas reproductible.

## 5.2 Films d'acide gras en présence de cations métalliques

On rencontre deux types d'effets lorsque des ions divalents sont dissouts en concentration élevée ( $\sim 10^{-3} \text{ mole.L}^{-1}$ ) dans la phase aqueuse de films de Langmuir :

- même lorsque la pression de surface  $\pi$  est faible, le film adopte une structure de phase de type "S" (molécules perpendiculaires à la surface). Ceci est en particulier le cas en présence d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$  [96],
- en présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ , un sur-réseau (ou sur-structure) *a priori* bidimensionnel apparaît sous la surface. Il se superpose au réseau formé par les molécules organiques constituant le film. Des expériences de diffraction (figure 5.8) mettent en évidence l'existence d'un sur-réseau inorganique commensurable avec le réseau organique. Une maille du réseau inorganique contient 2 molécules d'acide béhénique en présence d'ions  $\text{Mn}^{2+}$ , 4 molécules d'acide en présence d'ions  $\text{Mg}^{2+}$ , 6 molécules d'acide en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  et 16 molécules d'acide en présence d'ions  $\text{Pb}^{2+}$  [97, 98, 99, 96].

Nous nous intéressons aux propriétés des films en présence de sur-réseau. La nature de ce dernier est encore peu comprise, et est l'objet de nombreuses études. Les cations semblent interagir fortement avec les molécules organiques et être reliés entre eux pour constituer un réseau bidimensionnel connecté. Les liaisons entre les nœuds du sur-réseau font probablement intervenir plusieurs espèces chimiques [98, 99, 100].

L'isotherme obtenue lors de la compression du film porte clairement la signature de la sur-structure (figure 5.9) : elle change d'allure lorsque la concentration en cations dépasse une concentration seuil  $c_0$  correspondant, comme il a été montré par diffraction [101], à l'apparition du sur-réseau. L'existence de cette concentration seuil  $c_0$  est déterminante pour les expériences de diffusion ou de diffraction de rayons x : ces derniers, probablement par radiolyse, altèrent le sur-réseau, et ce d'autant plus rapidement que la concentration en ions est grande. Repérer  $c_0$  et s'en approcher par excès permet d'optimiser la longévité de l'échantillon.

Le changement brutal de compressibilité des films lorsque la concentration en cations dépasse le seuil (figure 5.9) est le signe d'un changement important des propriétés

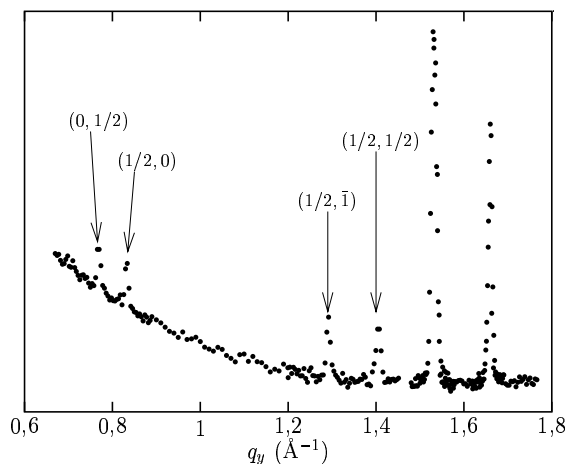


FIG. 5.8 – *Pics de diffraction pour un film d'acide béhénique en présence de  $MgCl_2$ . Les pics sont indexés par rapport à la maille du réseau d'acide béhénique. Les pics les plus intenses correspondent au réseau organique. La présence d'ordres demi-entiers est la signature d'un sur-réseau, deux fois plus grand (réseau inorganique).*

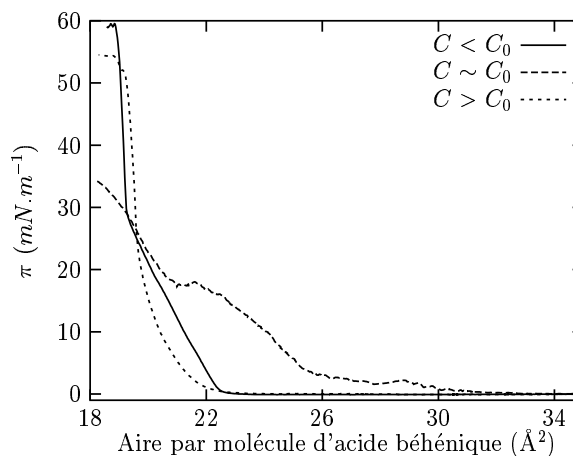


FIG. 5.9 – *Isothermes d'un film d'acide béhénique en présence de chlorure de magnésium ( $MgCl_2$ ) à différentes concentrations.*

mécaniques du film. L'étude des fluctuations de hauteur de tels films doit permettre de caractériser ces propriétés, et d'en déduire le module de courbure des films.

Il existe d'autres exemples de systèmes bidimensionnels connectés, dans le monde inorganique (par exemple, de fines feuilles ( $< 100 \text{ \AA}$ ) d'oxyde de graphite en suspension dans une suspension aqueuse [102, 103]), et dans le monde biologique (par exemple, la structure des membranes des globules rouges [104]). Mais la caractérisation de leurs propriétés physiques s'avère délicate.

La physique des membranes polymérisées est extrêmement riche d'un point de vue théorique [105] : la géométrie, la physique statistique et la théorie des champs s'entremêlent (voir le chapitre 1.5.2). Etudier expérimentalement une réalisation de ces membranes représente donc un enjeu fondamental.

## 5.3 Section efficace de diffusion en présence d'un film

### 5.3.1 Cas d'un film homogène

Les films d'acide gras peuvent être modélisés par deux sous-couches de densités électroniques différentes : la sous-couche inférieure, de densité électronique  $\rho_t$  et d'épaisseur  $h_t$ , constituée des têtes polaires (hydrophiles) et d'éventuelles molécules d'eau, et la sous-

couche supérieure, de densité électronique  $\rho_c$  et d'épaisseur  $h_c$ , constituée des chaînes carbonées (figure 5.10). La densité électronique de l'eau (milieu inférieur) est notée  $\rho_{e2}$ , celle de l'air (milieu supérieur) est notée  $\rho_{e1}$ .

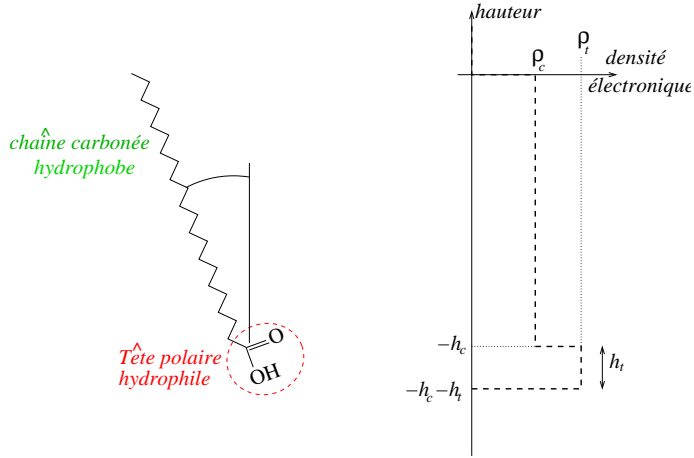


FIG. 5.10 – Molécule d'acide béhénique (à gauche), et densité électronique correspondant aux têtes polaires et aux chaînes carbonées lorsque ces molécules forment un film moléculaire à la surface de l'eau (à droite).

Le film étant homogène, l'équation 2.42 se simplifie et :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \times \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{||}) \rangle} - 1 \right), \quad (5.3)$$

avec :

$$\begin{aligned} \delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{||}, q_z) &= \int_{-\infty}^0 dz [\rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{||}, z) - \rho_{e2}] e^{iq_z z} \\ &= \int_{-(h_c+h_t)}^{-h_c} dz (\rho_t - \rho_{e2}) e^{iq_z z} + \int_{-h_c}^0 dz (\rho_c - \rho_{e2}) e^{iq_z z} \\ &= (\rho_{e2} - \rho_t) \frac{e^{-iq_z h_t} - 1}{iq_z} e^{-iq_z h_c} + (\rho_{e2} - \rho_c) \frac{e^{-iq_z h_c} - 1}{iq_z}, \end{aligned} \quad (5.4)$$

d'où l'expression de la section efficace :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e \left| (\rho_{e1} - \rho_{e2}) + (\rho_c - \rho_{e2}) (e^{-iq_z h_c} - 1) + (\rho_t - \rho_{e2}) e^{-iq_z h_c} (e^{-iq_z h_t} - 1) \right|^2 \times e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||} \cdot \mathbf{r}_{||}} \frac{(e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{||}) \rangle} - 1)}{|q_z|^2}. \quad (5.5)$$

En conséquence, les courbes  $q_z \mapsto d\Omega/d\sigma$  présentent des oscillations (figure 5.11).



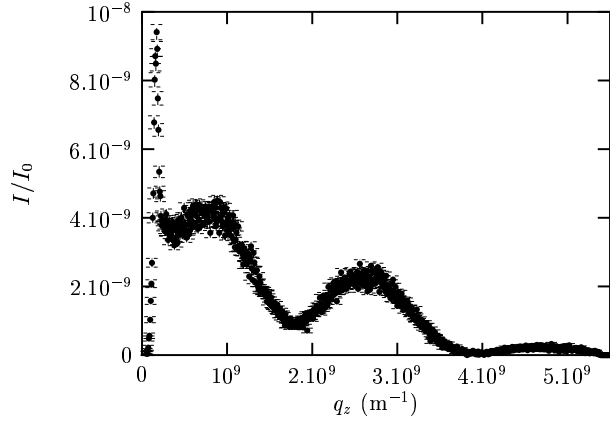


FIG. 5.11 – *Rodscan* obtenu en mesurant la diffusion par un film d'acide béhénique. L'angle horizontal de diffusion est  $\psi^{sc} = 0,12^\circ$ . On observe des oscillations qui n'ont pas lieu en l'absence du film. Elles s'expliquent à partir du terme d'interférence ( $|\dots|^2$ ) de l'équation 5.5.

La section efficace d'un film présentant des inhomogénéités est traitée dans l'annexe 5.A.

### 5.3.2 Effet des fluctuations de hauteur

Le spectre des fluctuations de hauteur attendu pour une surface de rigidité  $\kappa$  (décrite par un hamiltonien de Helfrich) est de la forme :

$$\langle |\tilde{\zeta}_{\mathbf{q}_{\parallel}}|^2 \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2 + \kappa q_{\parallel}^4}. \quad (5.6)$$

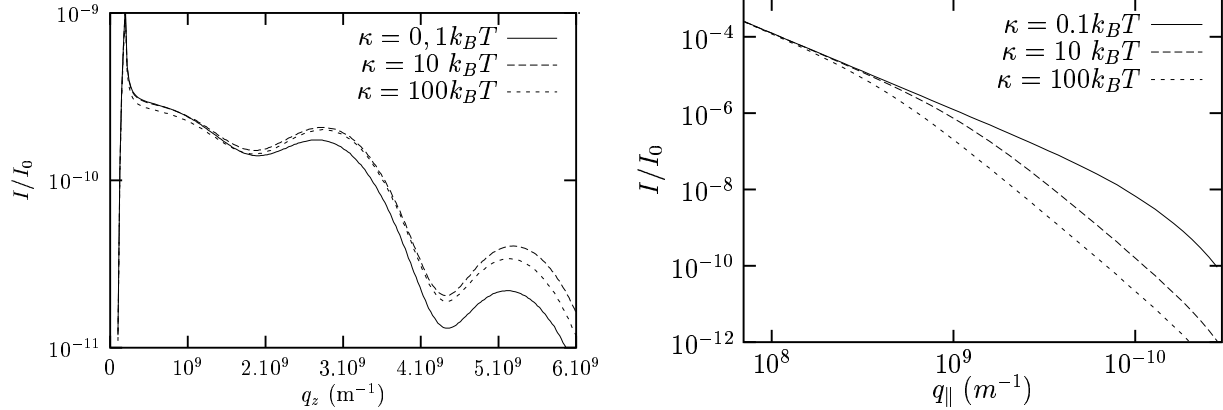


FIG. 5.12 – *Calculs d'intensité diffusée par des films d'acide béhénique, de tension de surface  $\gamma = 53 \text{ mN/m}$  et de rigidités 0, 1, 10 et 100  $k_B T$ . Sur la figure de gauche, le rodscan correspond à un angle de diffusion  $\psi^{sc} = 0,2^\circ$  ( $\Rightarrow 7.10^7 \text{ m}^{-1}$ ). Pour les courbes de droite,  $q_z = 10^8 \text{ m}^{-1}$ .*

La figure 5.12 montre l'effet de la rigidité sur l'intensité diffusée (les calculs sont effectués en appliquant la méthode numérique spécifique aux fluctuations avec rigidité de courbure exposée dans l'annexe 2.A). La rigidité se fait surtout sentir aux vecteurs d'onde  $q_{\parallel} > \sqrt{\gamma/\kappa}$ . Bien que non-négligeable, l'effet sur les rodscans pour lesquels  $q_{\parallel} < \sqrt{\gamma/\kappa}$  est

faible : il vient de la diminution de la rugosité lorsque la rigidité augmente ( *via* le facteur  $\exp -q_z^2 \sigma^2$ ).

## 5.4 Expériences de diffusion dans le plan d'incidence

Nous présentons ici (paragraphe 5.4) des expériences réalisées en août 1995, avant le début de cette thèse. Elles ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière BM32. Leur analyse a été publiée [63]. Elle conduit à des conclusions utiles pour discuter les résultats d'expériences présentées ci-dessous, dans cette thèse.

La longueur d'onde des rayons x valait  $\lambda = 0,688 \text{ \AA}$ , l'angle critique de réflexion totale sur l'eau étant alors  $\theta^c = 1,15 \text{ mrad}$ . Des films d'acide gras sont déposés sur l'interface eau-air. Ils sont comprimés à une certaine pression de surface  $\pi$ , mesurée par une balance de Wilhelmy. Un détecteur à scintillation (de type NaI) mesure la diffusion diffuse. Il est placé dans le plan d'incidence ( $\psi^{sc} = 0$ ), et on le déplace de façon à changer l'angle de diffusion vertical  $\theta^{in}$  (figure 5.13). Le transfert de vecteur d'onde vaut alors :

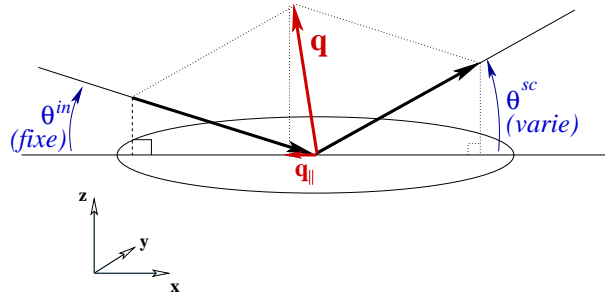


FIG. 5.13 – Géométrie expérimentale d'une expérience de diffusion dans le plan d'incidence.

$$\begin{cases} q_x = 2\pi/\lambda (\cos \theta^{sc} - \cos \theta^{in}) \\ q_z = 2\pi/\lambda (\sin \theta^{sc} - \sin \theta^{in}) \end{cases} \quad (5.7)$$

La fente placée devant le détecteur est très large (plusieurs centimètres), si bien qu'il est possible de la considérer comme infiniment large (vue la dépendance en  $q_y$  de l'intensité diffusée). L'intensité mesurée est en fait la somme des intensités correspondant à tous les  $q_y$ ,  $q_x$  étant fixé.

L'intensité diffusée est présentée par la figure 5.14, à gauche. Les oscillations correspondent à la structure verticale des films, qui apparaît ici car les valeurs de  $q_x$  et  $q_z$  sont couplées (équation 5.7). La contribution de la structure du film s'annule lorsque  $q_z \rightarrow 0$  (équation 5.5), si bien que les parties gauches de ces courbes, pour lesquelles  $q_z$  et  $q_x$  sont

petits, n'en dépendent pas. L'intensité diffusée doit alors être proportionnelle à :

$$\begin{aligned} \int dq_y \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) &\sim \int dq_y \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} |q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle \\ &\propto \int dx \langle \zeta(0)\zeta(r) \rangle e^{iq_x r}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Puisqu'aux échelles concernées ( $q_x \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$ ), la fonction de corrélation des hauteurs est, en très bonne approximation, égale à  $k_B T / (2\pi\gamma) \times K_0(q_{min} r)$ , on déduit que l'intensité est inversement proportionnelle à  $\gamma$  ( $q_z$  petit). Sur la figure de droite (figure 5.14), l'intensité a été multipliée par la tension de surface du film. On constate que les courbes se superposent : on en déduit que la tension de surface mesurée par la balance de Wilhelmy est cohérente, pour ces pressions, avec les mesures de diffusion.

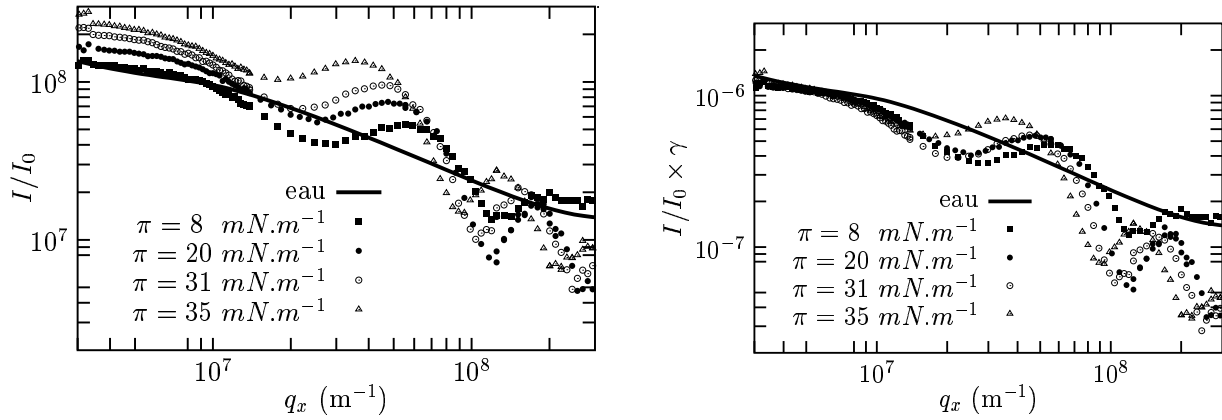


FIG. 5.14 – Diffusion dans le plan d'incidence ( $q_y = 0$ ) par des films d'acide gras à différentes pressions de surface  $\pi$  (figure de gauche). Sur la figure de droite, les courbes de diffusions précédentes ont simplement été multipliées par la tension de surface  $\gamma = \gamma_{eau} - \pi$  du film correspondant.

## 5.5 Isothermes sous rayons x à angle de diffusion fixé

### 5.5.1 Problématique

Le but est de déterminer l'évolution *continue* de propriétés physiques de films d'acide gras déposés sur une interface entre l'eau et la vapeur, lorsque la pression de surface augmente, pour différentes températures.

Pour ce faire, un film d'acide béhénique (pH=5,5) est déposé à grande aire moléculaire ( $\sim 50 \text{ \AA}^2$  par molécule) et comprimé très lentement, à la vitesse de  $10^{-3} \text{ \AA}^2 \text{ s}^{-1}$  par molécule. Deux mesures sont alors effectuées simultanément, pendant cette compression (figure 5.15)

- la mesure de la pression de surface  $\pi^{balance}$  à l'aide d'une balance de Wilhelmy,

- la mesure d'un rodscan par un PSD placé verticalement et faisant un angle *fixe*  $\psi^{sc} = 0,2^\circ$  avec le plan d'incidence. Cet angle, qui permet d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit, est issu d'un compromis :
  - $\psi^{sc}$  doit être assez grand pour que la queue du faisceau réfléchi (assimilable à du bruit) ne vienne pas perturber la mesure (voir la figure 2.3 par exemple),
  - $\psi^{sc}$  doit être suffisamment petit, l'intensité diffusée variant comme  $A_{\parallel}^e q_{\parallel}^{-2} \sim \psi^{sc-3}$ , pour limiter les temps de comptage.

Le temps de comptage est de trente secondes pour chaque rodscan, ce qui correspond à une variation de  $3.10^{-2} \text{Å}^2$  par molécule (la barrière bouge continûment, sans s'arrêter pendant l'acquisition). On suppose que les propriétés du film ne changent pas trop sur cette durée. A titre d'exemple, lors des expériences présentées ci-dessous, la pression change pendant ce temps de  $\sim 0,15 \text{ mN.m}^{-1}$  en phase  $L_2/L'_2$  et de  $\sim 0,75 \text{ mN.m}^{-1}$  en phase S.

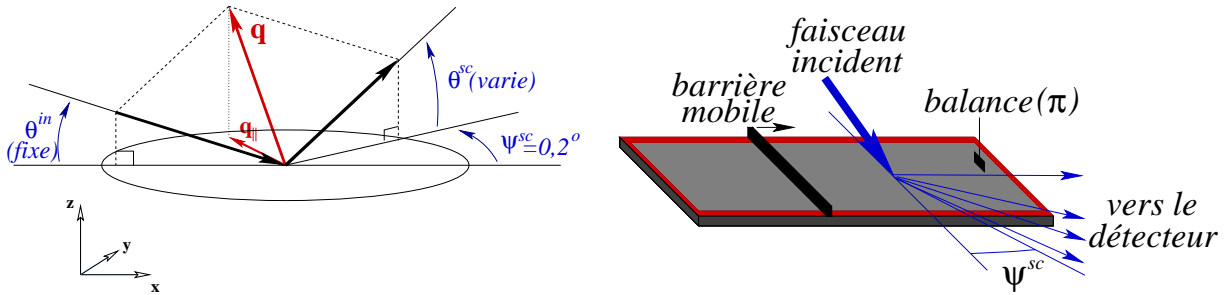


FIG. 5.15 – Géométrie expérimentale : l'angle de diffusion horizontal est fixé, l'angle de diffusion vertical varie (on mesure un rodscan, c'est-à-dire l'intensité dans les différents canaux du détecteur linéaire qui reste fixe durant l'expérience). Le film est très lentement comprimé durant l'acquisition : chaque rodscan correspond à une pression du film.

On s'attend à ce que l'analyse des rodscans, pour chaque pression, apporte des renseignements sur :

- la tension de surface des films. Nous avons vu au paragraphe 5.4 que la diffusion diffuse donne des valeurs en accord avec une balance. Il est intéressant d'étudier précisément ce qui se passe aux plus hautes pressions, lorsque l'élasticité des films vient perturber la mesure de la balance,
- la présence, la nature et la quantité d'îlots de collapse,
- la présence d'autres inhomogénéités, qui apparaissent, par exemple, lors de transitions de phase.

Signalons enfin que le transfert de vecteur d'onde ( $q_{\parallel} \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$ ) est trop petit pour que les mesures soient sensibles avec précision à la rigidité de courbure  $\kappa$ , à moins que cette dernière ne soit pas beaucoup plus petite que  $\gamma/q_{\parallel}^2 \sim 1000k_B T$ .

Les paramètres issus d'ajustements sur les rodscans doivent, sauf éventuellement de part et d'autre de transitions de phase, varier continûment, ce qui constitue une aide importante.

En première approche, la contribution des fluctuations de hauteur est inversement proportionnelle à la tension de surface, si bien que :

$$\pi = \gamma_{eau} \left( 1 - \frac{I(\pi = 0)}{I(\pi)} \right) \quad (5.9)$$

où  $I(\pi)$  est l'intensité diffusée pour une pression  $\pi$ . La figure 5.16 montre que l'équation

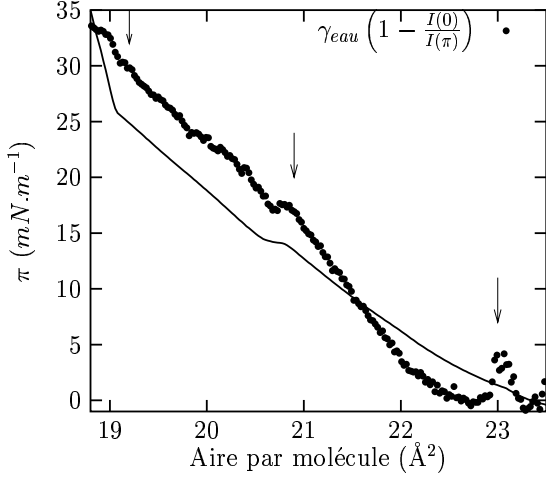


FIG. 5.16 – Comparaison entre la pression de surface mesurée avec la balance de Wilhelmy (ligne continue) et la pression obtenue avec l'équation 5.9 : les courbes ne se superposent pas. On en conclut que la diffusion par les inhomogénéités du film n'est pas négligeable.

5.9 reproduit approximativement la pression de surface. Il est cependant nécessaire de tenir compte de la contribution des inhomogénéités (îlots de collapse par exemple), ce qui n'est pas le cas lorsqu'on suppose que l'intensité est inversement proportionnelle à la tension de surface.

### 5.5.2 Isothermes obtenues par rayons x

L'analyse d'un rodscan donne des informations sur la structure du film, sur ses fluctuations et sur les inhomogénéités. Nous avons donc effectué des ajustements sur chaque rodscan. D'après l'annexe 5.A, la section efficace en présence de fluctuations de hauteur et d'inhomogénéités est égale, en première approximation, aux sommes des deux contributions séparées. De plus (voir l'annexe 5.B par exemple), la contribution des inhomogénéités est négligeable lorsque  $q_z > 2.10^9 \text{ m}^{-1}$  : en limitant les ajustements à cette zone, seules les fluctuations de hauteur contribuent.

Nous verrons au paragraphe suivant (paragraphe 5.6) que la rigidité  $\kappa$  du film vaut au maximum quelques dizaines de  $k_B T$  : son impact sur les rodscans à  $\psi^{sc} = 0,2^\circ$  se limite donc à l'effet de la rugosité  $\sigma$ <sup>i</sup> via  $\exp(-q_z^2 \sigma^2)$  (équation 5.3). Au lieu d'ajuster la rigidité  $\kappa$ , il est donc possible d'ajuster une rugosité supplémentaire  $\sigma_{sup}$ . Cette "rugosité supplémentaire" s'ajoute (algébriquement) à la rugosité calculée à partir d'un spectre capillaire (sans rigidité et de tension de surface  $\gamma_{eau} - \pi$ ).

$\sigma_{sup}$  pourra également prendre en compte d'autres effets, comme les fluctuations dues aux

<sup>i</sup>La rugosité  $\sigma$  diminue lorsque la rigidité augmente :  $\sigma^2 = k_B T / (2\pi\gamma) \ln(\gamma / \sqrt{\Delta\rho m g \kappa})$ .

mouvements internes des molécules d'acide.

En supposant que  $|h_t q_z| \ll 1$ , l'équation 5.5 (page 135) se simplifie, et l'expression de la section efficace à ajuster devient :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \left| \rho_{e2} + (\rho_c - \rho_{e2}) (1 - e^{-iq_z h_c}) + iq_z h_t (\rho_t - \rho_{e2}) e^{-iq_z h_c} \right|^2 \\ & \times e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{\left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta^{(0)} \zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right)}{|q_z|^2}. \end{aligned} \quad (5.10)$$

le calcul de l'intégrale étant développé dans l'annexe 2.A.

Les paramètres ajustables sont :

- la hauteur  $h_c$  des chaînes carbonées,
- leur densité électronique  $\rho_c$ ,
- l'excès de densité électronique surfacique  $(\rho_t - \rho_{e2}) \times h_t$  des têtes polaires,
- la rugosité supplémentaire  $\sigma_{sup}$ .

Compte tenu des résultats du paragraphe 5.4, nous supposons dans un premier temps que la tension de surface est correctement mesurée par la balance.

Les figures 5.17 et 5.18 montrent que les ajustements permettent d'obtenir un excellent accord sur le domaine de  $q_z$  pris en compte. La contribution d'îlots de collapse, étudiée en détail dans l'annexe 5.B, est responsable de l'écart observé sur la figure 5.18 lorsque  $q_z < 2.10^9 \text{ m}^{-1}$ . Comme attendu (figure 5.19),  $h_t$  augmente lors de la compression : les chaînes de redressent. Plus surprenant est la valeur de  $\chi^2$ , traduisant l'accord entre mesure et courbe ajustée (figure 5.19) :  $\chi^2$  est proche de 1 pour les rodscans correspondant à une pression  $\pi < \sim 35 \text{ mN/m}$ , puis augmente avec la pression pour les rodscans de pression supérieure (la phase du film est alors de type  $S$ ). Le choix d'un mauvais spectre de fluctuations de hauteur, lorsque la pression est grande, est une explication possible. L'effet de la rigidité de courbure du film ne peut pas en être responsable car les valeurs trouvées au paragraphe 5.6 sont trop petites pour cela. En conséquence, un écart sur le spectre des fluctuations ne peut venir que de la pression de surface  $\pi$  (qui est fixée dans les ajustements) : celle prise lors des ajustements était celle indiquée par la balance ( $\pi^{balance}$ ). Il faut en conclure que la mesure de la balance n'est pas correcte lorsque la pression de surface est élevée, en phase  $S$ . Ceci est probablement dû à l'élasticité du film. Nous verrons au paragraphe 5.6 que la diffusion diffuse permet de déterminer la pression de surface, même dans ces conditions.

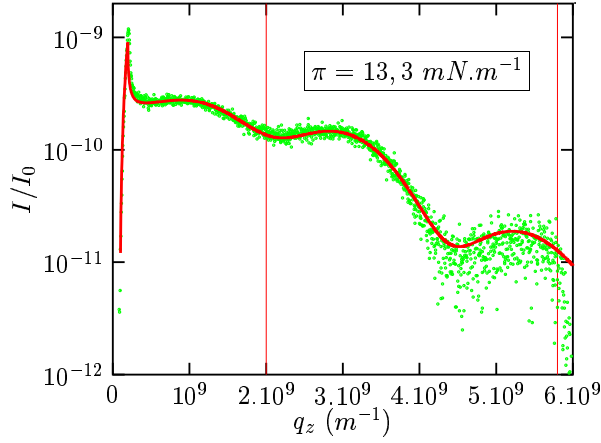


FIG. 5.17 – Ajustement d'un rodsan entre  $q_z = 2.10^9$  et  $q_z = 5,8.10^9 \text{ m}^{-1}$ , portant sur  $h_c$ ,  $\rho_c$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2})$  et  $\sigma_{sup}$ , la pression étant fixée à celle mesurée par la balance :  $\pi = 13,3 \text{ mN/m}$ .

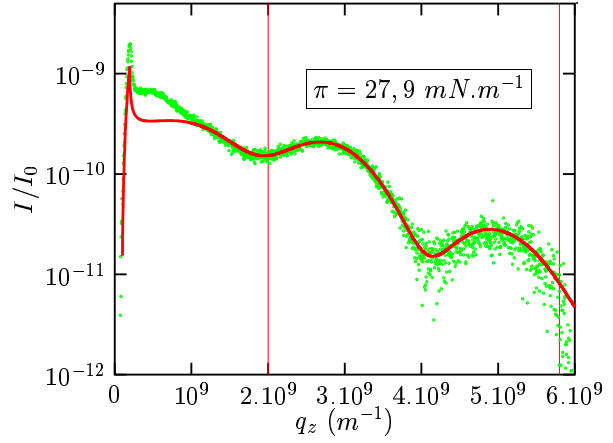


FIG. 5.18 – Ajustement d'un rodsan entre  $q_z = 2.10^9$  et  $q_z = 5,8.10^9 \text{ m}^{-1}$ , portant sur  $h_c$ ,  $\rho_c$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2})$  et  $\sigma_{sup}$ , la pression étant fixée à celle mesurée par la balance :  $\pi = 27,9 \text{ mN/m}$ .

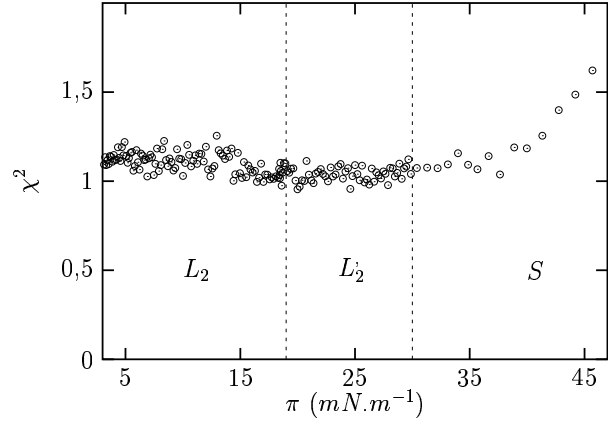
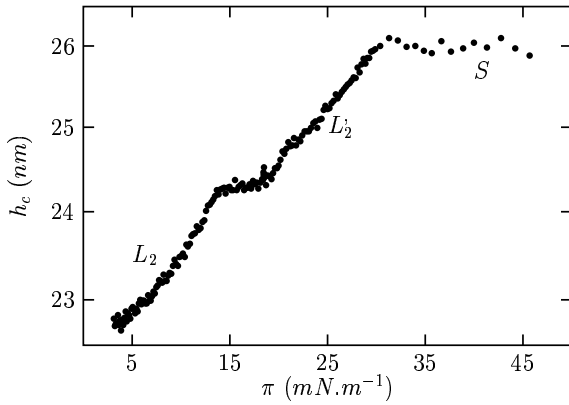


FIG. 5.19 – Des ajustements (via les paramètres  $h_c$ ,  $\rho_c$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2})$  et  $\sigma_{sup}$  entre  $q_z = 2.10^9$  et  $5,8.10^9 \text{ m}^{-1}$ ), comme ceux présentés aux figures 5.17 et 5.18, permettent de tracer la hauteur des chaînes en fonction de la pression. Les différentes phases apparaissent clairement sur l'isotherme ainsi obtenue (figure de gauche). La quantité  $\chi^2$  pour chacun de ces ajustements est présentée sur la figure de droite. Son augmentation en phase S indique que les ajustements sont alors moins bons.

## 5.6 Expérience de diffusion hors du plan d'incidence

### 5.6.1 Présentation de l'expérience

L'expérience précédente, où l'angle de diffusion horizontal  $\psi^{sc}$  est fixé ( $\psi^{sc} = 0, 2^\circ \Rightarrow q_y = 1,4.10^8 \text{ m}^{-1}$ ) ne permet pas de remonter au spectre des fluctuations de hauteur de la surface, et d'en déduire la rigidité de courbure des films. Nous avons donc réalisé des

expériences, à l’instar de celles réalisées sur les liquides simples (chapitre 4), où l’angle  $\psi^{sc}$  varie (figure 5.20) pour un film d’acide béhénique à pression et température fixées, permettant ainsi d’explorer la diffusion sur une large gamme de transferts de vecteur d’onde ( $q_{\parallel} \in [7.10^7, 5.10^9 \text{ m}^{-1}]$ ). L’intensité étant toujours collectée par un PSD, l’expérience permet de mesurer :

$$I(\psi^{sc}, \theta^{sc}) / I_0 = I(q_y, q_z) / I_0,$$

puisque  $q_x$  s’exprime en fonction de  $q_y$  et de  $q_z$ . Un exemple de ces nappes est présenté par la figure 5.21.

Les transferts de vecteur d’onde  $q$  sondés sont suffisamment grands pour être sensibles à des rigidités plus grandes que  $\kappa = k_B T$ .

Le calcul de  $I(q_y, q_z)$  est obtenu à partir de l’équation 5.10, l’intégrale étant calculée à partir de l’approximation de l’équation 2.A30 (annexe 2.A, page 72) qui, pour les valeurs de tension de surface des films, se révèle être la méthode la plus efficace. En ajustant ce calcul sur la nappe  $I(q_y, q_z)$  mesurée, on obtient :

- la tension de surface du film  $\gamma$ ,
- sa rigidité de courbure  $\kappa$ ,
- une rugosité additionnelle  $\sigma_{sup}$ ,
- les paramètres structuraux du film :  $h_c, \rho_c, (\rho_t - \rho_{e2}) \times h_t$ .

L’analyse d’un seul rodscan (paragraphe 5.5.2) ne permet pas d’obtenir une valeur précise de la tension de surface, contrairement à l’analyse simultanée de rodscans à différents  $q_y$ . La figure 5.21 (à gauche) montre que le calcul explique bien l’allure de l’intensité mesurée. La figure de droite représente  $\chi^2$  (traduisant l’écart entre le calcul et la mesure) en fonction de la rigidité : pour chaque point de cette courbe, la rigidité  $\kappa$  est fixée, les autres paramètres étant alors libres de s’ajuster. La faible variation de  $\chi^2$  ne signifie pas que les valeurs des rigidités obtenues seront imprécises : l’intensité varie sur plusieurs ordres de grandeur et la valeur de  $\chi^2$  dépend essentiellement des valeurs les plus élevées, peu sensibles à la rigidité de courbure. Il apparaît clairement sur la figure 5.22 (échelle logarithmique) que les ajustements permettent d’estimer la valeur de la rigidité avec une précision lui laissant tout son sens.

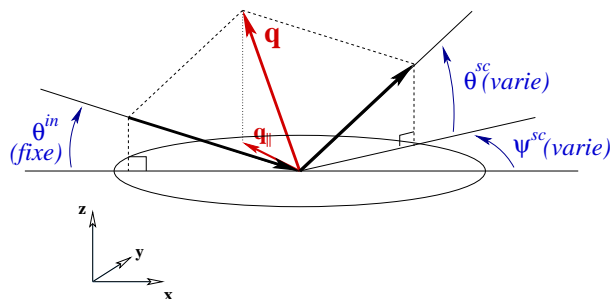


FIG. 5.20 – Géométrie expérimentale lors d’une expérience de diffusion diffuse hors du plan d’incidence : les angles de diffusion horizontal et vertical ( $\psi^{sc}$  et  $\theta^{sc}$ ) sont variables.



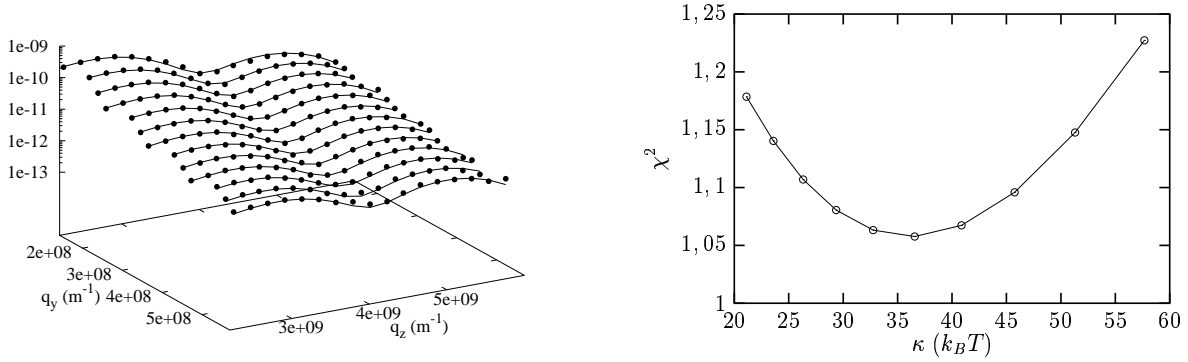


FIG. 5.21 – A gauche : surface dans l'espace des transferts de vecteur d'onde  $I(q_y, q_z)$ , correspondant à l'intensité diffusée par un film d'acide béhénique de pression  $\pi = 44 \text{ mN/m}^{-1}$  à  $18^\circ\text{C}$ . L'axe  $q_z$  correspond aux canaux du PSD, les différents  $q_y$  correspondent aux différents angles horizontaux de diffusion  $\psi^{sc}$ . L'expression de l'intensité (équations 5.5 et 2.58) est ajustée sur la mesure, via la hauteur des chaînes carbonées ( $h_c$ ), leur densité électronique ( $\rho_c$ ), l'excès d'électrons dans les têtes polaires par unité de surface ( $(\rho_t - \rho_{e2}) \times h_t$ ), une rugosité additionnelle ( $\sigma_{sup}$ ), la tension de surface ( $\gamma$ ) et la rigidité de courbure ( $\kappa$ ). A droite :  $\chi^2$  mesure l'écart entre la courbe ajustée et la mesure : il passe par un minimum lorsque  $\kappa = 36k_B T$ .

Les expériences de diffusion hors du plan d'incidence étant longues (paragraphe 4.4.2), nous n'avons étudié que quatre films d'acide béhénique : un film en phase  $L_2$ , un en phase  $CS$  et deux en phase  $S$ . Les résultats sont résumés dans la table notée 5.1.

## 5.6.2 Détermination de rigidités de courbure

**Film en phase  $S$**  ( $\pi^{balance} = 44 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $T = 18^\circ\text{C}$ )

L'analyse des rodscans (figure 5.22 à gauche) montre que le film présente des inhomogénéités (îlots de collapse). La régulation de la pression de surface, agissant sur la barrière, était d'ailleurs active pendant l'expérience. Pour analyser le spectre des fluctuations de hauteur et en déduire ainsi la tension de surface et la rigidité, nous nous limitons aux composantes  $z$  des vecteurs de transfert plus grandes que  $3 \cdot 10^9$  (là où les inhomogénéités ne sont pas visibles). Le meilleur ajustement correspond à une pression de surface  $\pi = 37 \text{ mN.m}^{-1}$ , inférieure à la mesure de la balance. Les propriétés élastiques du film faussent probablement la mesure par la balance. La diffusion diffuse donne donc déjà une information importante sur les propriétés du film : sa tension de surface.

Ce même ajustement correspond à une rigidité de courbure  $\kappa = 36 k_B T$ . La figure 5.22 (à gauche) permet de se rendre compte, sur des rodscans à différents  $q_y$ , de la validité de l'ajustement. La figure de droite, où l'intensité a été intégrée sur plusieurs canaux du PSD, montre la sensibilité de l'ajustement à un changement de rigidité. Une rigidité de  $16 k_B T$  est nettement trop petite, une rigidité de  $56 k_B T$  est nettement trop grande. Une

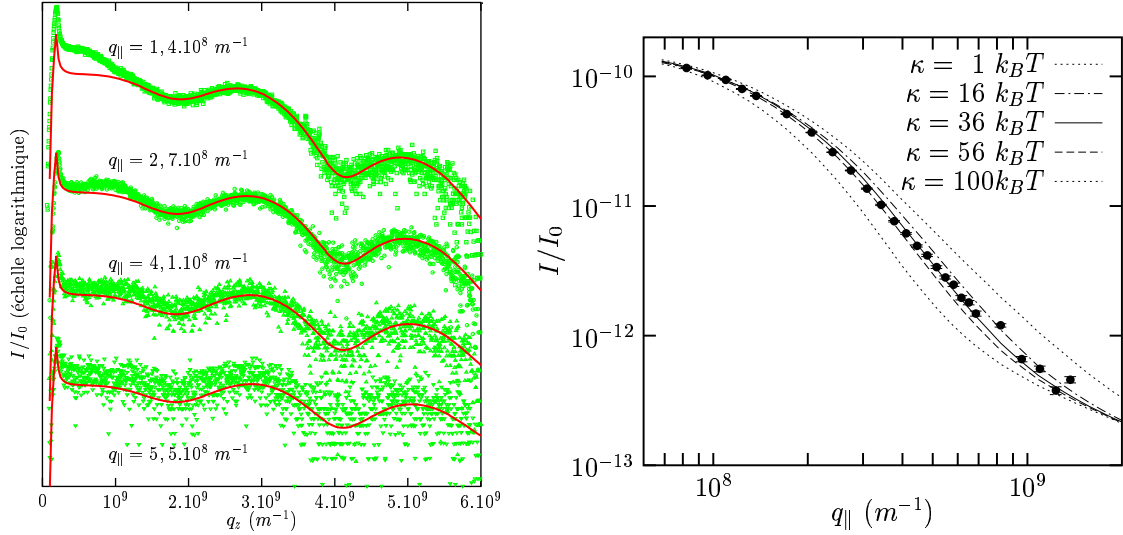


FIG. 5.22 – Diffusion par un film en phase  $S$  (la balance indiquant  $\pi = 44 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Les ajustements permettent de conclure que  $\pi = 37 \pm 1,3 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\sigma_{sup} = 1,72 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $h_c = 25,85 \pm 0,05 \text{ \AA}$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2}) = 1,23 \pm 0,01 \text{ \AA} \times \rho_{eau}$ , et  $\rho_c = (0,96 \pm 0,005) \rho_{eau}$ . Le meilleur ajustement correspond à une rigidité  $\kappa = 36 k_B T$ . La figure de gauche montre que le calcul permet de reproduire correctement les rodscans pour différents angles horizontaux de diffusion ( $\psi^{sc}$ ). Sur la figure de droite, les rodscans ont été intégrés de  $q_z = 3.10^9 \text{ m}^{-1}$  à  $q_z = 4,5.10^9 \text{ m}^{-1}$ , de manière à rester insensible à la contribution des inhomogénéités. Les courbes calculées représentent le meilleur ajustement à rigidité fixée.

étude plus fine permet de conclure, avec une bonne marge de sécurité, que :

$$\kappa = 36 k_B T \pm 10 k_B T.$$

### Film en phase $S$ ( $\pi^{balance} = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ , $T = 15^\circ C$ )

Aucune trace de collapse n'est visible sur les rodscans, et la régulation de pression ne s'est pas déclenchée durant toute l'expérience : on en conclut que ce film était stable. Les rodscans peuvent donc être utilisés en entier pour l'analyse des fluctuations de hauteur. Les ajustements, dont le résultat est présenté sur la figure 5.23, permettent de conclure que la pression vaut  $\pi = 26,5 \pm 1,8 \text{ N.m}^{-1}$  et que la rigidité vaut, toujours avec une bonne marge de sécurité :

$$\kappa = 29 k_B T \pm 10 k_B T.$$

Cette analyse conduit à des paramètres compatibles avec le film précédent (paragraphe 5.6.2), de même phase mais plus comprimé, ce qui confirme que l'étude menée en présence d'inhomogénéités, en ne conservant que les grands  $q_z$ , est valide.

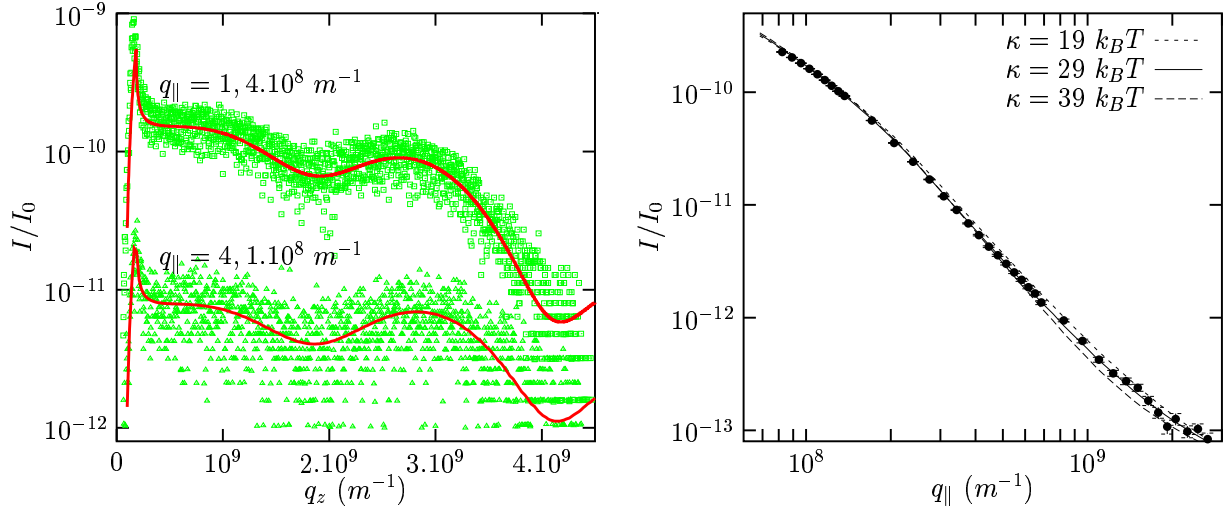


FIG. 5.23 – Diffusion par un film en phase  $S$  (la balance indiquant  $\pi = 30 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Les ajustements permettent de conclure que  $\pi = 26,5 \pm 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\sigma_{sup} = 1,31 \pm 0,15 \text{ \AA}$ ,  $h_c = 25,5 \pm 0,18 \text{ \AA}$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2}) = 0,85 \pm 0,03 \text{ \AA} \times \rho_{eau}$ , et  $\rho_c = (0,97 \pm 0,005) \rho_{eau}$ . Le meilleur ajustement correspond à une rigidité  $\kappa = 29 k_B T$ . Comme on peut le voir sur la figure de gauche, il n'y a aucune trace d'inhomogénéités sur les rodscans. Sur la figure de droite, les rodscans ont été intégrés (grâce à l'absence d'inhomogénéités) de  $q_z = 1.10^9 \text{ m}^{-1}$  à  $q_z = 3.10^9 \text{ m}^{-1}$  (ce domaine diffère de celui de la figure 5.22 car l'expérience a été réalisée avec un PSD plus court).

### Film en phase $L_2$ ( $\pi^{balance} = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ , $T = 15^\circ C$ )

Bien que les rodscans ne présentent pas de signe évident de collapse, la régulation de pression est entrée en jeu lors de l'expérience. Il est donc probable que des îlots de collapse soient apparus pendant l'expérience, lorsque l'angle  $\psi^{sc}$  était trop grand pour que la présence de domaines ne soit décelable à ces vecteurs de transfert. Nous avons donc préféré, lors de l'analyse (figure 5.24), nous limiter à des  $q_z$  grands ( $3.10^9 < q_z < 4,5.10^9 \text{ m}^{-1}$ ). Nous trouvons une pression de  $9 \pm 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$  (proche de la valeur indiquée par la balance) et une rigidité de courbure de :

$$\kappa = 30 k_B T \pm 10 k_B T.$$

### Film en phase $CS$ ( $\pi = 19 \text{ mN.m}^{-1}$ , $T = 6,5^\circ C$ )

L'analyse de la diffusion par ce film (figure 5.25), pour lequel aucun signe de collapse n'a été visible, conduit à une pression de surface de  $\pi = 17,8 \pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$  et à une rigidité de

$$\kappa = 18 k_B T \pm 10 k_B T$$

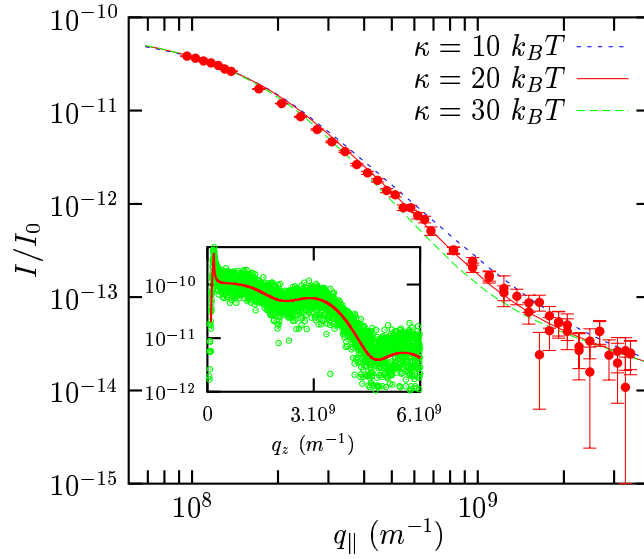


FIG. 5.24 – Diffusion par un film en phase  $L_2$  (la balance indiquant  $\pi = 10 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Les ajustements permettent de conclure que  $\pi = 9 \pm 1,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\sigma_{sup} = 1,73 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ,  $h_c = 22,6 \text{ \AA}$ ,  $h_t \times (\rho_t - \rho_{e2}) = 1,1 \pm 0,08 \text{ \AA} \times \rho_{eau}$ , et  $\rho_c = (0,96 \pm 0,01)\rho_{eau}$ . Le meilleur ajustement correspond à une rigidité  $\kappa = 30 \text{ k}_B T$ . Les rodscans ont été intégrés de  $q_z = 3.10^9 \text{ m}^{-1}$  à  $q_z = 4,5.10^9 \text{ m}^{-1}$ .

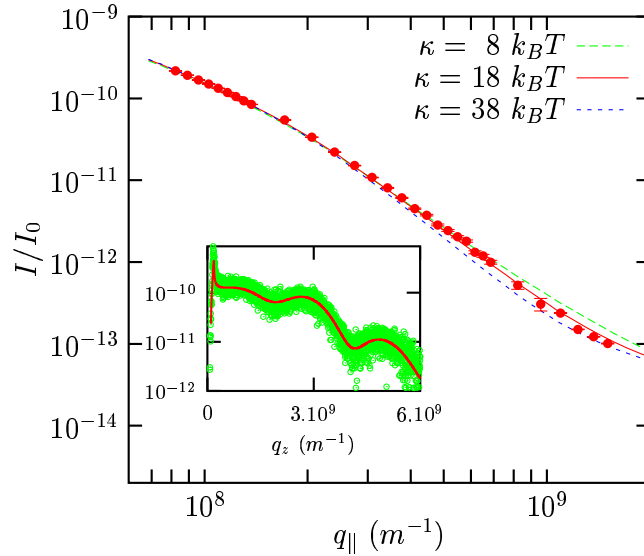


FIG. 5.25 – Diffusion par un film en phase  $CS$  (la balance indiquant  $\pi = 19 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Les ajustements permettent de conclure que  $\pi = 17,8 \pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\sigma_{sup} = 1,90 \pm 0,1 \text{ \AA}$ ,  $h_c = 26,04 \text{ \AA}$ ,  $h_t \times \rho_c = 4,24 \pm 0,2 \text{ \AA} \times \rho_{eau}$ , et  $\rho_c = (0,99 \pm 0,01)\rho_{eau}$ . Le meilleur ajustement correspond à une rigidité  $\kappa = 18 \text{ k}_B T$ . Les rodscans ont été intégrés de  $q_z = 10^9 \text{ m}^{-1}$  à  $q_z = 3.10^9 \text{ m}^{-1}$ .

### 5.6.3 Conclusions

Phase	Température (°C)	$\pi^{balance}$ ( $mN.m^{-1}$ )	$\pi^x$ ( $mN.m^{-1}$ )	$\kappa$ ( $k_B T$ )
L <sub>2</sub>	15	10	9,0 ± 1,9	30 ± 10
CS	6,5	19	17,8 ± 2	18 ± 10
S	15	30	26,5 ± 1,8	29 ± 10
S	18	44	37,0 ± 1,3	36 ± 10

TAB. 5.1 – Résultats d’ajustements de l’intensité diffusée par des films d’acide béhénique (voir les figures 5.22, 5.23, 5.24, 5.25)

La détermination des rigidités de courbure est le résultat le plus important de l’analyse ci-dessus. La rigidité de films d’acide béhénique en phase condensée vaut une trentaine de  $k_B T$  (voir la table 5.1). Ces mesures directes de la rigidité de courbure lèvent l’ambiguïté induite par une grande dispersion des estimations données dans la littérature pour des films semblables, allant de quelques  $k_B T$  à plusieurs centaines de  $k_B T$ .

La bonne description de l’interface à l’échelle nanométrique par un hamiltonien de Helfrich n’avait rien d’évident, compte tenu des résultats que nous avons obtenus sur les surfaces nues. Ceci vient probablement des interactions à courte portée qui dominent celles à longue portée en présence du film.

En l’absence d’une théorie conduisant au hamiltonien effectif d’une surface décorée, il est intéressant de comparer les rigidités mesurées au calcul de la rigidité d’une plaque homogène d’épaisseur  $h$ , de module d’Young  $E$ , de rapport de Poisson  $\sigma$  et de compressibilité  $\chi$  (définie par l’équation 5.2). D’après [13] on a

$$\frac{1}{\chi} = \frac{Eh}{(1 - \sigma^2)} \text{ et } \kappa = \frac{Eh^3}{12(1 - \sigma^2)}, \quad (5.11)$$

d’où :

$$\kappa = \frac{h^2}{12\chi} \quad (5.12)$$

D’après [106],  $\chi \sim 6 N.m^{-1}$  en phase L<sub>2</sub>, et  $\chi \sim 0,6 N.m^{-1}$  en phase S. En prenant  $h=26$  Å, les rigidités calculées à partir de l’équation 5.12 valent 25  $k_B T$  et 250  $k_B T$  en phase L<sub>2</sub> et S respectivement. L’accord n’est pas bon en phase S. On peut donc se demander si le bon accord pour la phase L<sub>2</sub> n’est pas fortuit.

L’équation 5.12 repose sur l’élasticité du film. Les molécules d’acide gras pouvant se réorganiser lors d’une déformation, la théorie de l’élasticité d’une plaque homogène n’est pas adaptée. Ceci explique probablement la différence entre calcul et mesure.

Des mesures de la rigidité en fonction de l’épaisseur du film (en choisissant par exemple des molécules tensioactives de longueurs différentes) permettraient de voir si la relation

$\kappa \propto h^2/\chi$ , obtenue cette fois en analysant les dimensions, est correcte. Ceci permettrait de comprendre plus précisément l'origine de la rigidité de courbure.

Notons enfin que la détermination de la pression de surface par la diffusion diffuse est aussi un élément important de cette étude, pouvant contribuer à une meilleure compréhension de certains phénomènes de mouillage.

## 5.7 Rigidité d'un film polymérisé

Caractériser les propriétés de films polymérisés et en comprendre les origines physiques présentent des enjeux importants. Nous avons donc utilisé la même méthode de diffusion diffuse de rayons x pour étudier la rigidité de certains films d'acide béhénique en présence de cations divalents, lorsqu'une sur-structure inorganique est susceptible de former un réseau connecté lié au film (paragraphe 5.2).

Les molécules d'acide gras formant ces films ne pouvant pas se déplacer indépendamment les unes des autres, les fluctuations de hauteur du film mettent en jeu ses propriétés élastiques. La théorie présentée au chapitre 1.5.2 prédit alors une rigidité de courbure effective  $\kappa(q_{\parallel})$  augmentant à partir de sa valeur "microscopique" lorsque la taille des déformations augmente, ce que nous nous proposons de mesurer et d'analyser.

Les expériences de cette section ont été réalisées en collaboration avec Françoise Perrot et Sophie Cantin de l'Université de Cergy (LPPI).

### 5.7.1 Structure des films

Les films que nous étudions ici sont élaborés en déposant des molécules d'acide béhénique sur une solution aqueuse de chlorure de magnésium, chlorure de plomb ou chlorure de cadmium. On s'assure de la présence de la sur-structure en mesurant, avant et après chaque acquisition, des pics de diffraction qui en traduisent l'existence. Ces vérifications sont très importantes dans la mesure où les rayons x sont susceptibles de détruire, à la longue, le système.

Comme pour l'étude des films en l'absence de sur-structure (chapitre 5.6), la structure électronique verticale de la surface doit d'abord être déterminée. On la modélise par deux couches :

- une couche formée par la sur-structure et les têtes polaires des molécules d'acide béhénique, d'épaisseur  $h_t$  et de densité électronique  $\rho_t$ ,
- une couche formée par les chaînes carbonées des molécules d'acide gras, d'épaisseur  $h_c$  et de densité électronique  $\rho_c$ .

Vues les composantes verticales  $2\pi/q_z (\in [1, 25.10^{-9} : \infty[)$  accessibles par l'expérience, il est inutile de différencier la sur-structure des têtes polaires. Pour la même raison, seul

l'excès de densité électronique surfacique  $h_t(\rho_t - \rho_{e2})$  jouera un rôle dans ces expériences.

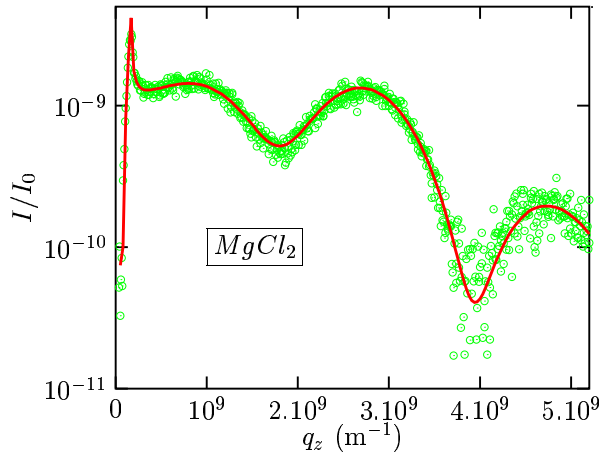


FIG. 5.26 – Détermination de la structure verticale d'un film d'acide béhénique en présence de  $MgCl_2$ , avec sur-structure.

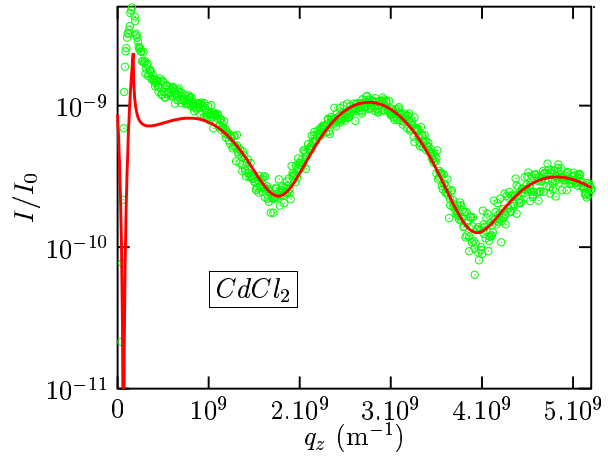


FIG. 5.27 – Détermination de la structure verticale d'un film d'acide béhénique en présence de  $CdCl_2$ , avec sur-structure.

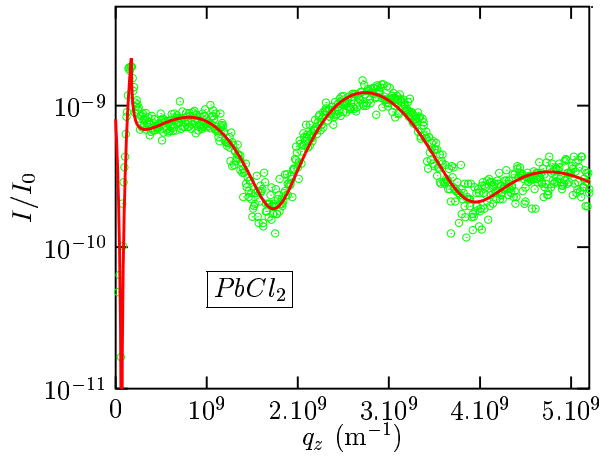


FIG. 5.28 – Détermination de la structure verticale d'un film d'acide béhénique en présence de  $PbCl_2$ , avec sur-structure.

	$h_c$ (Å)	$\rho_c$ / $\rho_{eau}$	$h_t \times (\rho_t - \rho_{eau})$ / $\rho_{eau}$ (Å)
$Mg^{2+}$	26,1	1,04	2,30
$Cd^{2+}$	25,7	1,02	4,15
$Pb^{2+}$	25,9	1,02	6,85

FIG. 5.29 – Paramètres structuraux de films, déterminés grâce aux ajustements présentés aux figures 5.26, 5.27 et 5.28.

Connaissant l'aire par molécule d'acide, on peut calculer la densité électronique  $\rho_c$  des chaînes carbonées : chacune étant constituée de 21 atomes de carbone et de 43 atomes d'hydrogène, une chaîne contient 169 électrons. La taille d'une maille et l'angle azimutal des molécules étant déterminés par diffraction de rayons x, on peut calculer  $\rho_c h_c$ . De même, connaissant la taille d'une maille des sur-structures, le nombre d'électrons des cations divalents, et le nombre d'électrons du groupe  $COO^-$  (23 électrons), on peut calculer la valeur minimale de  $\rho_t h_t$ , pour laquelle la sur-structure ne serait constituée que de cations

divalents :

	angle azimutal	maille organique	maille inorganique	nombre d'électrons du cation	$\rho_c h_c$ / $\rho_{eau}$ (Å)	$\rho_t h_t$ / $\rho_{eau}$ (Å)
$Mg^{2+}$	0	18,54 Å <sup>2</sup>	4×18,54 Å <sup>2</sup>	20 e <sup>-</sup>	27,25	>4,03
$Cd^{2+}$	9,5°	19,19 Å <sup>2</sup>	6×19,19 Å <sup>2</sup>	46 e <sup>-</sup>	26,70	>4,67
$Pb^{2+}$	0°	19,15 Å <sup>2</sup>	14×19,15 Å <sup>2</sup>	80 e <sup>-</sup>	26,38	>4,35

L'ajustement sur les rodscans correspondant à  $\psi^{sc} = 0,2^\circ$  de l'équation 5.3 donnant la section efficace de diffusion permet de déterminer les structures des films (figures 5.26, 5.27 et 5.28), résumées dans la table notée Fig.5.29. L'épaisseur de la couche formée par les têtes polaires et la sur-structure étant certainement plus grande que 3Å, on déduit des valeurs de  $h_t(\rho_t - \rho_e)$  de la table notée Fig.5.29 que :

- $h_t \rho_t > 5,3 \rho_{eau}$  dans le cas de  $MgCl_2$ ,
- $h_t \rho_t > 7,15 \rho_{eau}$  dans le cas de  $CdCl_2$ ,
- $h_t \rho_t > 9,85 \rho_{eau}$  dans le cas de  $PbCl_2$ .

Ces valeurs trouvées sont compatibles avec celles du tableau ci-dessus puisqu'elles sont plus grandes que la densité électronique surfacique calculée en supposant que la sur-structure n'est formée que de cations divalents. On conclut que la couche formée par les têtes polaires et la sur-structure est plus riche en électrons : d'autres espèces chimiques sont donc impliquées dans le réseau inorganique.

## 5.7.2 Fluctuations de hauteur des films

La diffusion par un film en présence du sur-réseau est très différente de la diffusion en son absence : l'intensité décroît beaucoup plus vite, avec une pente (en échelle logarithmique) proche de -4 (figure 5.30). Ceci traduit un changement spectaculaire de la rigidité : cette dernière est bien plus grande lorsque les cations divalents (ici,  $MgCl_2$ ) forment une sur-structure.

Nous allons caractériser cette rigidité  $\kappa$ , dont la forme a été prédite (chapitre 1.5.2) :  $\kappa = \alpha q_{\parallel}^{-\eta_{\kappa}}$ .

Le spectre des fluctuations de hauteur :

$$\langle \zeta(q_{\parallel}) \zeta(-q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{\mathcal{A}_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta \rho m g + \gamma q_{\parallel}^2 + \alpha q_{\parallel}^{-\eta_{\kappa}} q_{\parallel}^4} \quad (5.13)$$

permet de calculer la section efficace de diffusion diffuse lorsque  $q_z \langle \zeta^2 \rangle \ll 1$ , en utilisant l'expression 2.A29 de l'annexe 2.A (page 72).

Des ajustements portant sur  $\alpha$ ,  $\gamma$  et  $\eta_{\kappa}$ , ainsi qu'une compressibilité isotherme moyenne  $\kappa_T$  permettent de conclure que, pour un film non comprimé d'acide béhénique en présence d'ions magnésium formant une sur-structure :

- la tension de surface est inférieure à 1,5 mN/m (figure 5.31),
- l'exposant  $\eta_{\kappa}$  vaut  $0,35 \pm 0,05$  (figure 5.32)



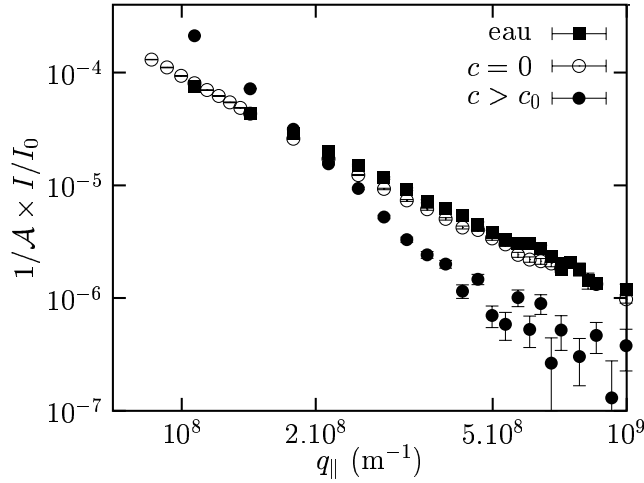


FIG. 5.30 – Comparaison de la diffusion par une surface nue (eau), par une surface décorée d'un film d'acide béhénique en l'absence de cation divalent ( $c = 0$ ), et par une surface décorée d'un film d'acide béhénique en présence de chlorure de magnésium ( $c > c_0$ ) : la forte décroissance de cette dernière lorsque  $q_{\parallel}$  augmente traduit une rigidité beaucoup plus importante.

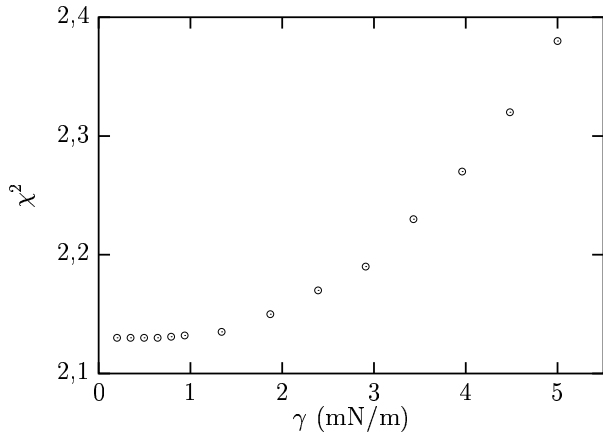


FIG. 5.31 – Valeur de  $\chi^2$  relative aux ajustements sur la diffusion d'un film d'acide béhénique en présence de cations  $Mg^{2+}$  formant une sur-structure.  $\chi^2$  n'est pas sensible à la tension de surface  $\gamma$  lorsqu'elle est inférieure à  $1,5 \text{ mN/m}$  car, alors,  $\gamma q_{\parallel}^2 \ll \alpha q_{\parallel}^{-\eta_{\kappa}} q_{\parallel}^4$ .

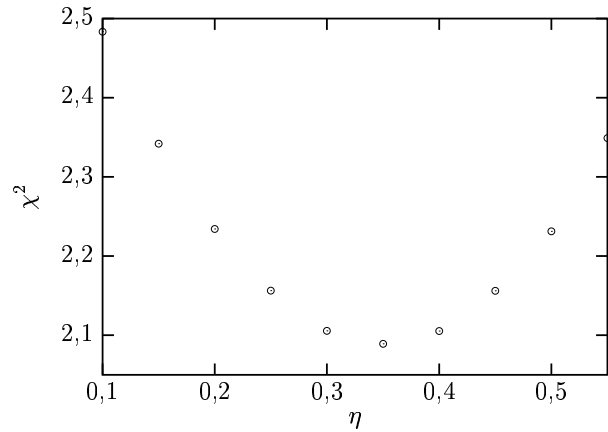


FIG. 5.32 – Valeur de  $\chi^2$  en fonction de l'exposant  $\eta_{\kappa}$  pour le même film que celui de la figure de gauche.  $\chi^2$  passe par un minimum lorsque  $\eta_{\kappa} \simeq 0,35$ . Ce minimum correspond à une rigidité effective  $\kappa(q_{\parallel}) = 2,6 \cdot 10^{-15} \times q_{\parallel}^{-\eta_{\kappa}}$  (en Joules lorsque  $\mathbf{q}_{\parallel}$  est exprimé en  $m^{-1}$ ).

–  $\alpha \simeq 2,6 \cdot 10^{-15}$  (unités du système international). En d'autres termes, la rigidité  $\kappa_0$  vaut  $\simeq 90 k_B T$  lorsque  $q_{\parallel} = 10^{10} m^{-1}$ .

La figure 5.33 montre le meilleur ajustement. La figure 5.34 représente la rigidité effective  $\kappa(q_{\parallel})$ . L'effet du couplage entre fluctuations de hauteur et phonons est donc nettement apparu, par le biais de l'exposant  $\eta_{\kappa}$ , ce qui constitue une interprétation possible de l'ori-

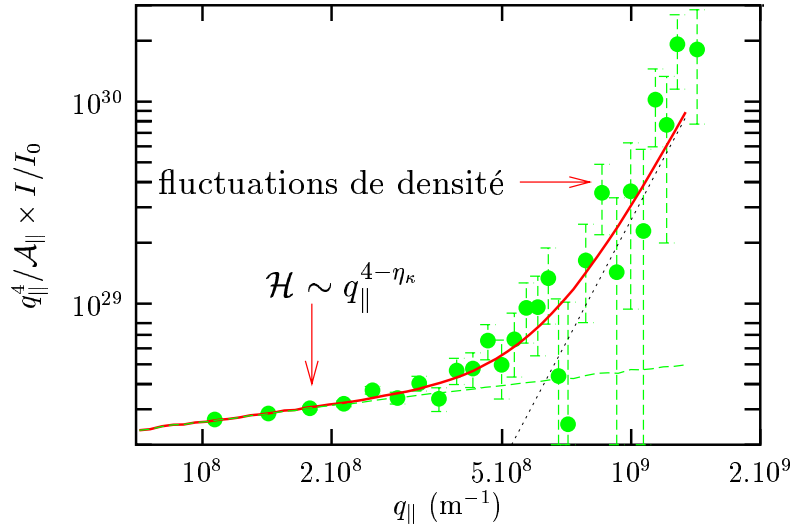


FIG. 5.33 – L'intensité diffusée a été multipliée par  $q_{\parallel}^4$  et divisée par l'aire utile de la surface. La faible pente positive sur la partie gauche est la signature de l'exposant  $\eta_{\kappa}$ . La partie droite de la courbe correspond à la contribution des fluctuations de densité.

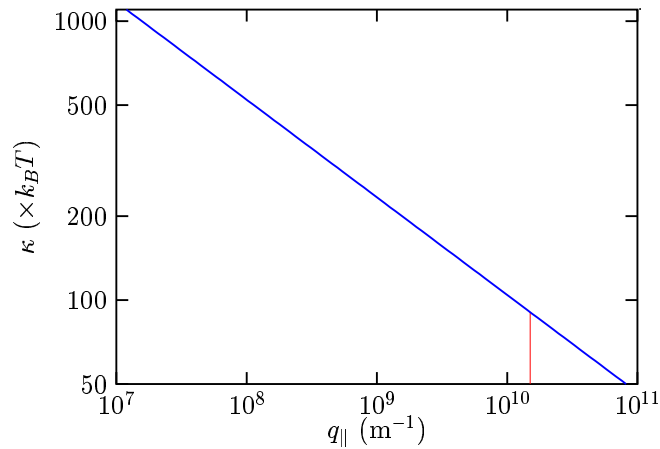


FIG. 5.34 – Rigidité effective  $\kappa(q_{\parallel})$  d'un film d'acide béhénique en présence d'ions  $Mg^{2+}$ .

gine de la forte rigidité effective observée pour ces films.

La faible longévité sous rayons x des sur-structures en présence de  $PbCl_2$  ou de  $CdCl_2$  ne nous a pas permis de les étudier comme nous avons pu le faire avec le chlorure de magnésium.

En conclusion, la diffusion diffuse de rayons x nous a permis de déterminer la rigidité de courbure effective d'un film d'acide béhénique en présence d'une sur-structure connectée. Cette rigidité dépend de l'échelle, traduisant le couplage entre les fluctuations de hauteur

et l'élasticité du film. Ce couplage explique, grâce à la physique statistique, l'origine d'une rigidité bien plus grande que celle d'un film d'acide béhénique simple.

### 5.7.3 Diffraction

#### Section efficace de diffraction

L'analyse de la diffusion diffuse nous a permis de déterminer la valeur de l'exposant  $\eta_\kappa$  en mesurant directement le spectre des fluctuations de hauteur du film. L'analyse des pics de diffraction permet de mesurer l'exposant  $\eta_u$  (relatif aux coefficients de Lamé effectifs, qui gouvernent les fluctuations dans le plan). L'équation 1.56 (page 17) reliant  $\eta_\kappa$  et  $\eta_u$  :

$$\eta_u = 2 - 2\eta_\kappa \quad (5.14)$$

peut donc être testée.

D'après l'équation 2.56 du chapitre 2, on a :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \int_0^\infty \left\langle e^{i\mathbf{G}(\mathbf{u}(x) - \mathbf{u}(0))} \right\rangle e^{-\pi x^2/\xi^2} e^{isx} dx \quad (5.15)$$

où  $\xi$  est la taille caractéristique des monocristaux, et  $s = G - q_\parallel$ ,  $G$  étant un vecteur du réseau réciproque.

Pour un film de coefficients de Lamé  $\lambda$  et  $\mu$ , en ne considérant que les fluctuations dans le plan, on a [52, 107] :

$$\left\langle e^{i\mathbf{G} \cdot (\mathbf{u}(r_\parallel) - \mathbf{u}(0))} \right\rangle \sim r_\parallel^{-\eta_G} \quad (5.16)$$

avec

$$\eta_G = \frac{|G|^2 k_B T}{4\pi} \frac{3\mu + \lambda}{\mu(2\mu + \lambda)} \quad (5.17)$$

En présence de fluctuations de hauteur, les coefficients de Lamé doivent être renormalisés :  $\mu, \lambda \propto G^{-\eta_u}$ . Ainsi :

$$\eta_G \simeq \frac{|G|^2 k_B T}{4\pi} \frac{3\mu(G) + \lambda(G)}{\mu(G)(2\mu(G) + \lambda(G))} \sim G^{2-\eta_u} \quad (5.18)$$

La section efficace de diffraction vérifie donc :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &\propto \int_0^\infty x^{-\eta_G} e^{-\pi x^2/\xi^2} e^{isx} dx \\ &\propto \frac{\Gamma\left(\frac{1-\eta_G}{2}\right)}{2(\pi/\xi^2)^{\frac{1-\eta_G}{2}}} {}_1F_1\left(\frac{1-\eta}{2}, \frac{1}{2}, -\frac{s^2}{4\pi\xi^2}\right), \end{aligned} \quad (5.19)$$

où  $\Gamma$  est la fonction Gamma d'Euler, et  ${}_1F_1$  est la fonction hypergéométrique de Kummer [61].

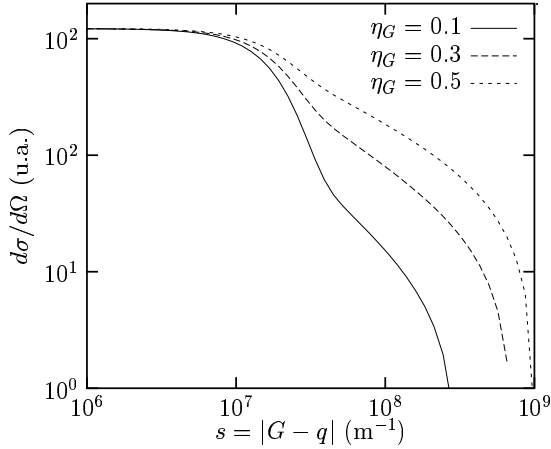


FIG. 5.35 – Effet de  $\eta_G$  sur la section efficace de diffraction. Pour ces calculs, nous avons pris  $r_{min} = 4 \text{ \AA}$  et  $\xi = 0,2 \mu m$ .

L'analyse de plusieurs pics de diffraction, correspondant à des valeurs de  $G$  différentes, permet donc d'obtenir  $\eta_G$  (figure 5.35) pour différentes valeurs de  $G$  et d'en déduire  $\eta_u$ .

Une difficulté vient de la singularité de l'intégrand pour  $r_{||} = 0$  : si au lieu d'intégrer de  $r_{||} = 0$  à  $r_{||} = \infty$  dans l'équation 5.19, on intègre de  $r_{min}$  à l'infini, les résultats diffèrent. Ceci vient de ce que l'intégrale est issue d'un passage à la limite continue, et que cette limite cesse d'être valable lorsque l'on considère les courtes distances. Prendre  $r_{min}$  égal à  $1,2 \times a_0$  où  $a_0$  est la distance inter-moléculaire, permet de reproduire correctement, pour toutes les valeurs de  $\eta$  et  $\xi$ , le calcul effectué sans passage à la limite continue.

### Analyse des pics de diffraction

Ces expériences ont elles aussi été réalisées sur la ligne Troika II à l'ESRF. Un cristal analyseur de 15 cm de long utilisant le plan (111) du silicium est placé devant un PSD de même longueur. Il permet d'obtenir une résolution de l'ordre de  $4.10^6 \text{ m}^{-1}$  (figure 5.36).

Nous n'avons mesuré le signal de diffraction que de trois pics (acide béhénique en présence de  $\text{MgCl}_2$ ), correspondant aux indices  $(0, 1)$ ,  $(1, \bar{1})$  et  $(1, 1)$ , se trouvant respectivement à  $|G| = 1,52, 1,53$  et  $1,65 \text{ \AA}^{-1}$ . Les ajustements conduisent aux mêmes valeurs de  $\eta_G$  et de  $\xi$  pour ces trois pics :  $\eta_G = 0.31$  et  $\xi = 0,2 \mu m$  (figure 5.37). Les pics étant trop proches, la dépendance de  $\eta_G$  avec  $G$  n'apparaît pas.

Il serait intéressant de mesurer, avec la même résolution expérimentale, des pics de diffraction plus éloignés les uns des autres. Par exemple, le pic  $(0,1/2)$  correspond à  $|G| \simeq 0,77 \text{ \AA}^{-1}$ , le pic  $(2,0)$  (déjà observé sur ce système) correspond à  $|G| \simeq 3,31 \text{ \AA}^{-1}$ . La valeur de  $\eta_\kappa$  déduite de la diffusion diffuse correspond (équation 1.56) à  $\eta_u = 1,3$ . Ainsi, on devrait observer, pour ces deux pics, des valeurs de  $\eta_G$  différentes d'un facteur 2,7.

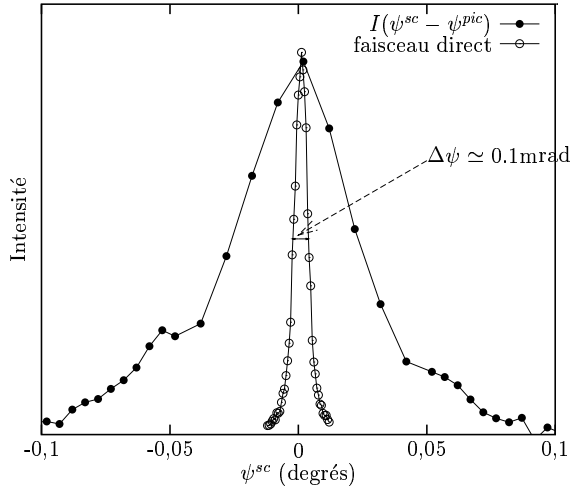


FIG. 5.36 – Fonction de résolution du détecteur (constitué d'un cristal analyseur suivi d'un PSD). La largeur du pic est  $\Delta q_{\parallel} \simeq 4.10^6 \text{ m}^{-1}$ . Un pic de diffraction (1,0) observé sur un film d'acide gras a été superposé à la fonction de résolution. Sa largeur est  $\sim 10^8 \text{ m}^{-1}$ . Rappelons que la largeur de la fonction de résolution du montage de diffusion diffuse est  $\sim 2,5.10^{-7} \text{ m}^{-1}$ .

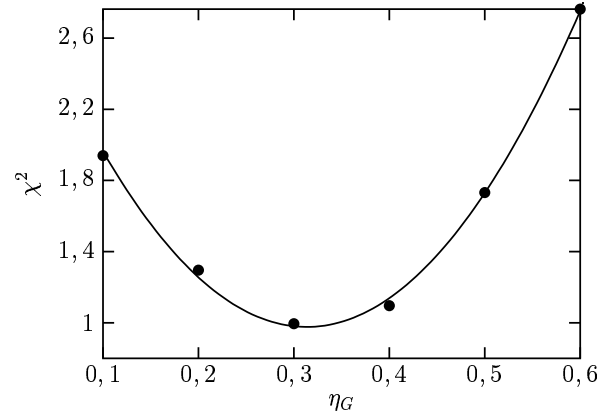
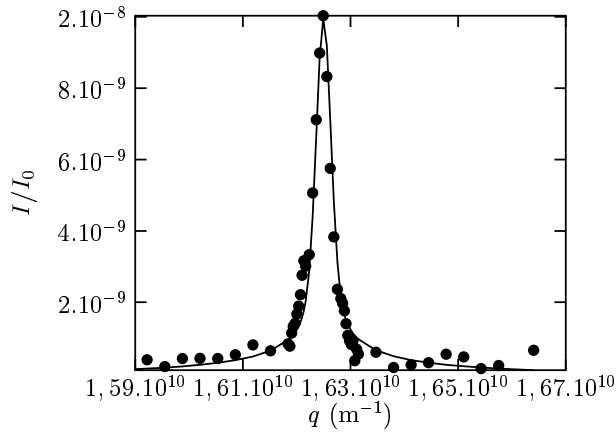


FIG. 5.37 – Pic (1 0). Pour l'ajustement, on a pris  $r_{min} = 4\text{\AA}$ . On trouve  $\eta_G \simeq 0,31$  et  $\xi = 0.2\mu\text{m}$ .

## 5.A Annexe : section efficace d'une surface non-homogène

Le but de cette annexe est de proposer un calcul de la section efficace de diffusion d'un film présentant des inhomogénéités (trous ou îlots de collapse), et d'en déterminer les principales caractéristiques, en particulier les conditions dans lesquelles leur contribution est -ou non- négligeable pour le calcul de l'intensité diffusée.

### Expression de la section efficace de diffusion diffuse

Nous avons vu au chapitre 2 (équations 2.29 et 2.42)

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} \left| \frac{t_{12}^{in}}{t_{12}^{sc}} \right|^2 |t_{12}^{sc}|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} \mathcal{A}_{\parallel}^e \left\{ \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} \right. \\ & \times \left[ \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(0, q_z) \delta \widetilde{\rho}_{flat}(r_{\parallel}, q_z)^* \right\rangle - \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle^* \right] \\ & \left. + \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + \left\langle \delta \widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \right\rangle \right|^2 \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) \right\}, \end{aligned} \quad (5.A1)$$

avec (équation 2.37) :

$$\delta \widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) = \int_{-\infty}^0 dz \left[ \rho_{e\ flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, z) - \rho_{e2} \right] e^{iq_z z}. \quad (5.A2)$$

Dans le cas d'un film homogène,  $\delta \widetilde{\rho}_{flat}$  est indépendant de  $r_{\parallel}$  si bien que la deuxième ligne de l'équation 5.A1 disparaît complètement. Ce cas est traité au paragraphe 5.3.1.

Envisageons maintenant le cas où le film présente deux types de domaines de compositions différentes, par exemple des domaines de type  $a$ , de densité électronique  $\rho_{e\ flat\ a}(z)$  et des domaines de type  $b$ , de densité  $\rho_{e\ flat\ b}(z)$  (figure 5.38). Soit  $p(\mathbf{r}_{\parallel})$  la fonction définie par :

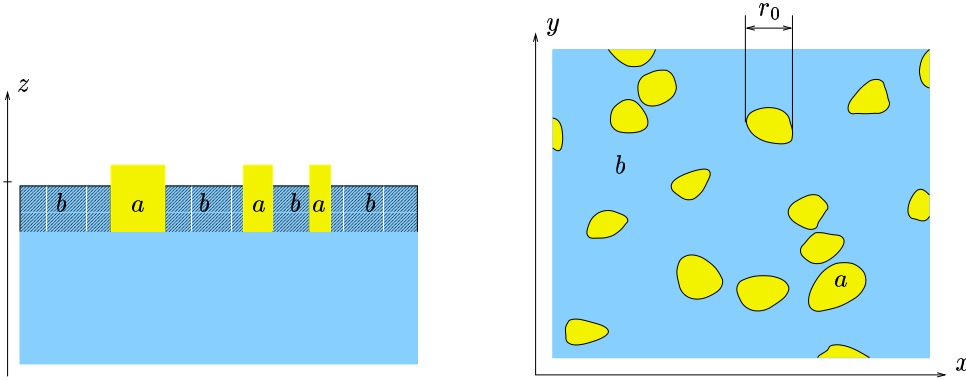


FIG. 5.38 – Exemple de domaines non corrélés au sein d'un film déposé sur une interface.

$$\begin{cases} p(\mathbf{r}_{\parallel}) = 1 & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ se trouve dans un domaine de type } a, \\ p(\mathbf{r}_{\parallel}) = 0 & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ se trouve dans un domaine de type } b. \end{cases} \quad (5.A3)$$

Compte tenu de cette définition, il vient :

$$\delta\widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) = p(\mathbf{r}_{\parallel})\delta\widetilde{\rho}_{flat\ a}(q_z) + (1 - p(\mathbf{r}_{\parallel}))\delta\widetilde{\rho}_{flat\ b}(q_z), \quad (5.A4)$$

d'où :

$$\langle \delta\widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z) \rangle = c\delta\widetilde{\rho}_{flat\ a}(q_z) + (1 - c)\delta\widetilde{\rho}_{flat\ b}(q_z), \quad (5.A5)$$

où  $c = \langle p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$  est le taux de recouvrement des domaines du type  $a$ . Il vient alors :

$$\begin{aligned} \langle \delta\widetilde{\rho}_{flat}(0, q_z)\delta\widetilde{\rho}_{flat}(\mathbf{r}_{\parallel}, q_z)^* \rangle - \langle \delta\widetilde{\rho}_{flat}(q_z) \rangle \langle \delta\widetilde{\rho}_{flat}(q_z)^* \rangle \\ = \left( \langle p(0)p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle - c^2 \right) \left| \delta\widetilde{\rho}_{flat\ a}(q_z) - \delta\widetilde{\rho}_{flat\ b}(q_z) \right|^2 \end{aligned} \quad (5.A6)$$

On suppose que les domaines sont complètement décorrélés. Soit  $r_0$  la taille caractéristique d'un domaine de type  $a$ .

- Deux points du plan espacés d'une distance  $r_{\parallel} > 2r_0$  n'appartiennent donc pas au même domaine. Puisque les domaines de type  $a$  sont décorrélés, on a  $\langle p(0)p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \langle p(0) \rangle \langle p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = c^2$  pour  $r_{\parallel} > 2r_0$ ,
- si le point repéré par le vecteur  $r_{\parallel}$  est dans un domaine de type  $a$ , alors  $p(\mathbf{r}_{\parallel})p(\mathbf{r}_{\parallel}) = 1$ . Sinon,  $p(\mathbf{r}_{\parallel})p(\mathbf{r}_{\parallel}) = 0$ . En d'autres termes,  $p(\mathbf{r}_{\parallel})p(\mathbf{r}_{\parallel}) = p(\mathbf{r}_{\parallel})$  et donc :  $\langle p(0)p(0) \rangle = c$ ,
- lorsque  $0 < r_{\parallel} < 2r_0$ ,  $\langle p(0)p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$  décroît avec  $r_{\parallel}$  si bien qu'on a :

$$\langle p(0)p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \sim (c - c^2) \left( 1 - r_{\parallel}/(2r_0) \right) + c^2 \sim (c - c^2) e^{-r_{\parallel}/(2r_0)} + c^2.$$

En conclusion, on peut adopter l'approximation suivante :

$$\langle p(0)p(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle - c^2 = c(1 - c) e^{-r_{\parallel}/(2r_0)} \quad \text{pour tout } r_{\parallel}, \quad (5.A7)$$

et l'équation 5.A1 devient :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} \left| t_{12}^{in} \right|^2 \left| t_{12}^{sc} \right|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \left| \frac{\rho_{e2} - \rho_{e1}}{iq_z} + c\delta\widetilde{\rho}_{flat\ a}(q_z) + (1 - c)\delta\widetilde{\rho}_{flat\ b}(q_z) \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z)\langle \zeta^2 \rangle} \\ \times \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) \\ + r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} \left| t_{12}^{in} \right|^2 \left| t_{12}^{sc} \right|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e c(1 - c) \left| \delta\widetilde{\rho}_{flat\ a}(q_z) - \delta\widetilde{\rho}_{flat\ b}(q_z) \right|^2 e^{-\mathcal{R}e(q_z)\langle \zeta^2 \rangle} \\ \times \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0)\zeta(r_{\parallel}) \rangle} e^{-r_{\parallel}/(2r_0)}, \end{aligned} \quad (5.A8)$$

qui se simplifie en :

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} = & r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\langle\zeta^2\rangle} \left\{ \right. \\
& c \left| \frac{\rho_{e_2} - \rho_{e_1}}{iq_z} + \delta\rho_{flat\ a}(q_z) \right|^2 \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}} \left( e^{|q_z|^2\langle\zeta(0)\zeta(r_{||})\rangle} - 1 \right) \\
& + (1-c) \left| \frac{\rho_{e_2} - \rho_{e_1}}{iq_z} + \delta\rho_{flat\ b}(q_z) \right|^2 \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}} \left( e^{|q_z|^2\langle\zeta(0)\zeta(r_{||})\rangle} - 1 \right) \\
& + c(1-c) \left| \delta\rho_{flat\ a}(q_z) - \delta\rho_{flat\ b}(q_z) \right|^2 \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}} \left[ e^{|q_z|^2\langle\zeta(0)\zeta(r_{||})\rangle} - 1 \right] \left[ e^{-r_{||}/2r_0} - 1 \right] \\
& \left. + c(1-c) \left| \delta\rho_{flat\ a}(q_z) - \delta\rho_{flat\ b}(q_z) \right|^2 \int d\mathbf{r}_{||} e^{i\mathbf{q}_{||}\cdot\mathbf{r}_{||}} e^{-r_{||}/2r_0} \right\}.
\end{aligned} \tag{5.A9}$$

Les deuxième et troisième lignes concernent la diffusion par les fluctuations de hauteur des domaines de type *a* et de type *b* respectivement, la dernière ligne la diffusion par les inhomogénéités en absence de fluctuations de hauteurs. La quatrième ligne traduit un couplage entre les diffusions par les fluctuations de hauteur et les inhomogénéités. Ce terme s'annule lorsque la hauteur ne fluctue pas, ou lorsque le film est homogène. Le calcul de chacun de ces termes peut se faire numériquement grâce aux méthodes de calcul présentées dans l'annexe 2.A. Nous allons proposer des approximations permettant de rendre compte analytiquement du comportement de ces termes :

- Le calcul des deux premiers (contribution des fluctuations de hauteur seules) a été détaillé, par différentes méthodes, dans l'annexe 2.A. Il peut être effectué analytiquement pour un spectre capillaire (sans rigidité), ou numériquement pour un spectre avec rigidité. Les sections efficaces de diffusion diffuse relatives à ces deux types de spectre ne diffèrent significativement qu'aux vecteurs de transfert  $q_{||}$  plus grand que  $\sqrt{\gamma/\kappa}$ .

- Le dernier terme (dernière ligne de l'équation 5.A9) se calcule facilement, et on trouve :

$$\begin{aligned}
\frac{d\sigma}{d\Omega} \Big|_{inhom.} = & r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{||}^e e^{-\mathcal{R}e(q_z^2)\langle\zeta^2\rangle} \\
& \times c(1-c) \left| \delta\rho_{flat\ a}(q_z) - \delta\rho_{flat\ b}(q_z) \right|^2 \frac{8\pi r_0^2}{(1 + 4r_0^2 q_{||}^2)^{3/2}}.
\end{aligned} \tag{5.A10}$$

- Afin de donner une expression analytique approchée du terme de couplage, nous allons prendre un spectre de fluctuations de hauteur capillaire. Ce calcul restera valable pour un spectre



avec rigidité pour des vecteurs de transfert plus petit que  $\sqrt{\gamma/\kappa}$ . On a alors :

$$\begin{aligned}
& \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left[ e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right] \left[ e^{-r_{\parallel}/2r_0} - 1 \right] = \\
& \int d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} e^{-r_{\parallel}/2r_0} - \left( e^{|q_z|^2 \langle \zeta(0) \zeta(r_{\parallel}) \rangle} - 1 \right) - e^{-r_{\parallel}/2r_0} \right) \\
& \simeq 2\pi e^{\eta(\ln 2 - \Gamma)} q_{min}^{-\eta} \int dr_{\parallel} J_0(r_{\parallel} q_{\parallel}) r_{\parallel}^{1-\eta} e^{-r_{\parallel}/2r_0} \\
& \quad - 4\pi q_{min}^{-\eta} \frac{e^{-\eta\Gamma}}{q_{\parallel}^{2-\eta}} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)} - \frac{8\pi r_0^2}{(1+4r_0^2 q_{\parallel}^2)^{3/2}}
\end{aligned} \tag{5.A11}$$

où l'on a posé, comme dans l'annexe 2.A (équation 2.A16, page 68) :  $\eta = |q_z|^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma}$ . Etant donné que [61] :

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha x} J_0(\beta x) x^{\mu-1} dx = \Gamma(\mu) \alpha^{-\mu} F\left(\frac{\mu}{2}, \frac{\mu+1}{2}, 1; -\frac{\beta^2}{\alpha^2}\right), \tag{5.A12}$$

on obtient :

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d\sigma}{d\Omega} \right|_{coupl.} &= r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e e^{-\mathcal{R}e(q_z^2) \langle \zeta^2 \rangle} c(1-c) \left| \delta \widetilde{\rho}_{flat a}(q_z) - \delta \widetilde{\rho}_{flat b}(q_z) \right|^2 \\
&\times \left\{ 2\pi e^{\eta(\ln 2 - \Gamma)} \Gamma(2-\eta) (2r_0)^{2-\eta} q_{min}^{-\eta} F\left(1 - \frac{\eta}{2}, \frac{3-\eta}{2}, 1; -4r_0^2 q_{\parallel}^2\right) \right. \\
&\quad \left. - 4\pi q_{min}^{-\eta} \frac{e^{-\eta\Gamma}}{q_{\parallel}^{2-\eta}} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)} - \frac{8\pi r_0^2}{(1+4r_0^2 q_{\parallel}^2)^{3/2}} \right\},
\end{aligned} \tag{5.A13}$$

la fonction hypergéométrique  $F$  étant connue et tabulée dans de nombreux ouvrages [61].

## Etude des différents termes de la section efficace

Comme exemple, nous allons envisager le cas où les domaines de type  $a$  sont des îlots de collapse (paragraphe 5.1.5) et les domaines de type  $b$  ont la structure définie au paragraphe 5.3.1. En supposant que la densité électronique et la hauteur des chaînes carbonées et des têtes polaires ne diffèrent pas qu'il s'agisse du film (de densité électronique  $\rho_b(z)$ ) où des îlots de collapse (de densité électronique  $\rho_a(z)$ ) constitués de trois molécules d'acide tête-bêche (figure 5.39), on a :

$$\begin{aligned}
\delta \widetilde{\rho}_{flat a}(q_z) &= \delta \widetilde{\rho}_{flat b}(q_z) + (\rho_{e_1} - \rho_c) \frac{1 - e^{iq_z h_c}}{iq_z} + (\rho_{e_1} - \rho_t) \frac{1 - e^{2iq_z h_t}}{iq_z} e^{iq_z h_c} \\
&\quad + (\rho_{e_1} - \rho_c) \frac{1 - e^{iq_z h_c}}{iq_z} e^{iq_z (h_c + 2h_t)},
\end{aligned} \tag{5.A14}$$

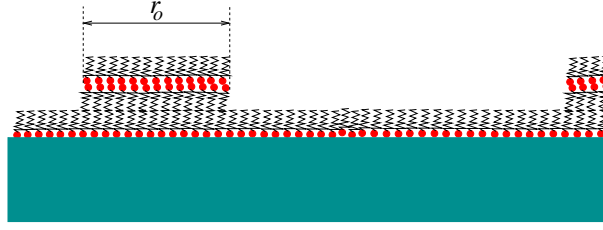


FIG. 5.39 – Représentation d’îlots de collapse sur un film à l’interface eau-air.

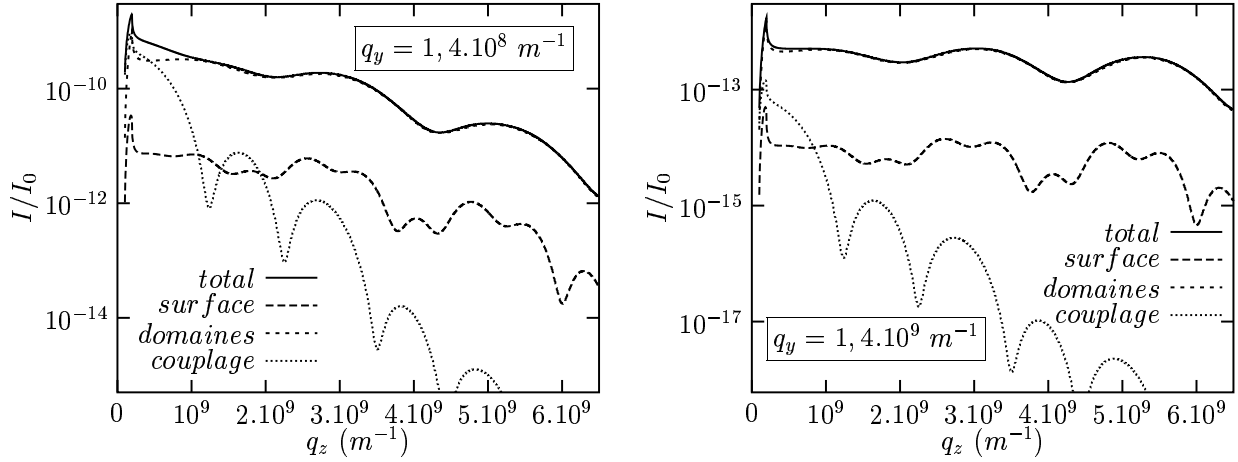


FIG. 5.40 – Intensité diffusée par un film inhomogène présentant des îlots de collapse (tricouche) de rayon moyen  $r_0 = 0,1 \mu\text{m}$  sur 10% de sa surface. La tension de surface a été prise égale à  $50 \text{ mN/m}$ . Sur la figure de gauche, l’angle de diffusion est  $\psi^{\text{sc}} = 0,2^\circ$  ( $q_y = 1,4 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$ ). Sur la figure de droite, on a pris  $\psi^{\text{sc}} = 2^\circ$  ( $q_y = 1,4 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ ). “surface” correspond à la somme des deuxième et troisième lignes de l’équation 5.A.9, “couplage” à la quatrième, et “domaine” à la dernière.

$$\delta \rho_{\text{flat } b}(q_z) = (\rho_{e_2} - \rho_t) \frac{e^{-iq_z h_t} - 1}{iq_z} e^{-iq_z h_c} + (\rho_{e_2} - \rho_c) \frac{e^{-iq_z h_c} - 1}{iq_z}.$$

Nous envisagerons des cas où les inhomogénéités sont petites. Afin d’analyser les effets les plus importants qu’elles peuvent produire sur la diffusion diffuse, nous prenons ici des taux de recouvrement de l’ordre de 10%, ce qui est déjà grand.

La figure 5.40 montre que la contribution des inhomogénéités peut ne pas être négligeable aux petits  $q_z$ . Puisqu’elle décroît plus rapidement que la contribution des fluctuations de hauteur lorsque  $q_z$  augmente, elle devient en revanche, pour des conditions réalistes, rapidement négligeable lorsque  $q_z$  augmente. On aura donc intérêt, pour l’étude des fluctuations de hauteur d’un film inhomogène, à se concentrer sur les grands  $q_z$ . La contribution du couplage est quant-à elle toujours négligeable, soit par rapport à la diffusion par les inhomogénéités seules, soit par les fluctuations de hauteur.

La figure 5.41 montre l’influence des inhomogénéités sur l’intensité diffusée. Lorsque le rayon des domaines est de l’ordre de grandeur de  $2\pi/q_{\parallel}$  et que  $q_z$  est petit (typiquement  $q_z < 2 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$ ,

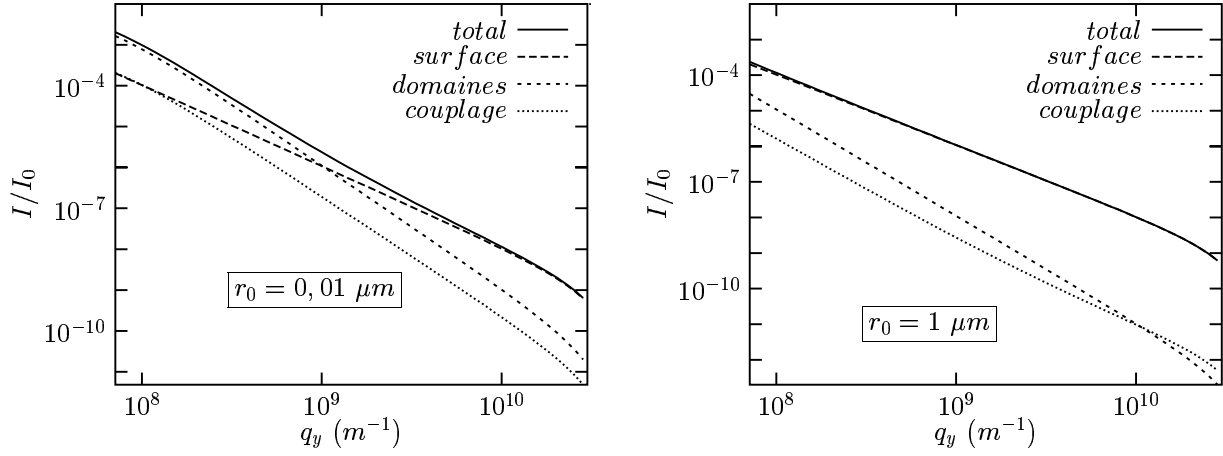


FIG. 5.41 – Intensité diffusée par un film homogène présentant des îlots de collapse de tailles moyennes  $r_0 = 0,01\mu m$  (figure de gauche) ou  $r_0 = 1\mu m$  (figure de droite) sur 10% de la surface (figures de gauche et de droite). La tension de surface a été prise égale à  $50mN/m$ . Le composante verticale des vecteurs de transfert est fixée à  $q_z = 10^9 m^{-1}$ .

voir la figure 5.40), leur contribution doit être prise en compte. Un examen rapide des rodscans, dont la forme change alors, permet de s'en rendre compte. Par contre, la contribution de domaines plus gros est souvent négligeable (figure 5.41 à droite).

Notons que l'intensité diffusée par les domaines varie (lorsque  $q_{\parallel} \gg 1/r_0$ ) comme  $q_{\parallel}^{-3}$ . Le comportement du couplage est moins simple. On remarque que ce dernier est toujours négligeable, si bien qu'il est possible d'approcher l'expression de l'intensité diffusée par la somme des contributions des fluctuations de hauteur seules, et de la contribution des fluctuations par les inhomogénéités (domaines) seules. Ainsi, se limiter à un spectre capillaire (sans rigidité) est légitime (à condition de ne pas prendre de spectres qui en seraient vraiment trop éloignés), puisque ce dernier n'intervient pas dans la diffusion par les inhomogénéités.

## 5.B Annexe : inhomogénéités de films d'acide gras

Cette annexe montre que la diffusion d'un film inhomogène, calculée dans l'annexe 5.A, permet d'expliquer la forme de courbes de diffusion, et d'analyser les caractéristiques des inhomogénéités.

### Ilots de collapse

Le domaine en  $q_z$  des ajustements sur les rodscans du paragraphe 5.5.2 (figures 5.17 et 5.18, page 142) a été volontairement limité de manière à ne pas être sensible à la présence d'éventuelles inhomogénéités des films. Nous nous intéressons ici à ces inhomogénéités. Sur la figure 5.42, la grandeur représentée est proportionnelle à la surface qui sépare, sur l'ensemble des canaux du détecteur, le rodscan mesuré du meilleur ajustement (cette surface est petite sur la figure 5.17 du paragraphe 5.5.2, beaucoup plus grande sur la figure 5.18 du paragraphe 5.5.2). Cette figure montre que les écarts apparaissent au-delà d'une pression seuil ( $\pi \simeq 15 \text{ mN.m}^{-1}$  pour ce film à  $18^\circ\text{C}$ ). Ces mêmes calculs, effectués pour des températures différentes (allant de  $12$  à  $25^\circ\text{C}$ ) mettent en évidence que cette pression augmente avec la température. Nous attribuons ces écarts à l'apparition d'inhomogénéités dans le film. La figure 5.43 montre le caractère réversible de leur contribution lorsque l'on fait décroître la pression  $\pi$  à la suite d'une compression.

Pour caractériser ces inhomogénéités, nous ajoutons à la contribution des fluctuations de hauteur la contribution de la diffusion par des îlots de collapse décorrelés, de rayon  $r_0$  et de concentration surfacique  $c$  (équations 5.A13 et 5.A14, page 160). L'allure du rodscan est alors correctement approchée lorsque la pression est élevée (figure 5.44). Il n'est alors pas possible de donner une valeur précise de la taille moyenne des inhomogénéités et de leur taux de recouvrement puisque l'effet d'une taille plus faible compense celui d'un taux de recouvrement plus faible. Plus gênant est l'écart grandissant entre l'allure du calcul avec inhomogénéités et les mesures lorsque la pression est plus faible (figure 5.45) : le calcul ne parvient pas à rendre l'épaule, qui se transforme même en maximum lorsque la pression diminue. Ceci peut venir de ce que les domaines sont supposés décorrelés. De plus, on atteint probablement les limites du choix simple du système de référence que nous avons fait dans l'approximation de Born de l'onde distordue.

La figure 5.46 montre que ce calcul (équations 5.A13 et 5.A14) permet de prédire correctement l'allure de l'intensité diffusée par un film totalement collapsé.

### Transition de phase

Un autre type d'inhomogénéités, d'origine physique différente du collapse, peut venir de transitions de phase de premier ordre du film : dans ce cas, il y a coexistence entre deux phases de densités électroniques différentes, formant ainsi, selon le degré d'avancement de la transition, des îlots d'une phase dans une autre phase. L'effet sur la diffusion est visible sur la figure 5.16 (page 140), où l'on constate des pics (indiqués par des flèches) sur la courbe issue de la diffusion de rayons x lors des transitions de phase *liquide expansé*  $\rightleftharpoons L_2, L_2 \rightleftharpoons L'_2$  et  $L'_2 \rightleftharpoons S$ . Cet excès est aussi visible sur la figure 5.42, au niveau des deux transitions de phase présentes (l'isotherme ayant démarré après la transition *liquide expansé*  $\rightleftharpoons L_2$ ).

La figure 5.47 permet de se rendre compte que l'excès de diffusion vient des petites valeurs de  $q_z$ , en accord avec la modélisation de la diffusion par un film inhomogène. L'effet est surtout visible pour la transition *liquide expansé*  $\rightleftharpoons L_2$  car le contraste entre les deux phases est le plus

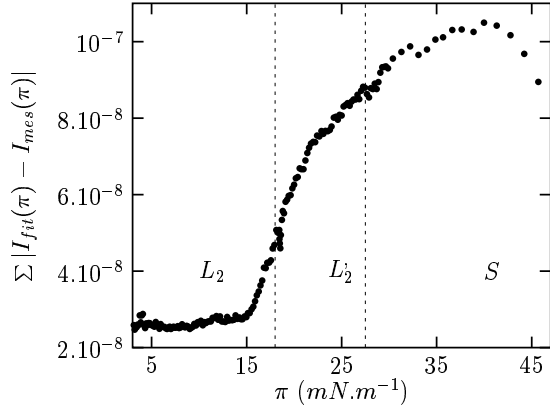


FIG. 5.42 –  $\sum_{q_z} (|I_{fit} - I_{mes}|)$  est la somme sur toutes les valeurs de  $q_z$  (de  $0, 1.10^9$  à  $5, 8.10^9 \text{ m}^{-1}$ ) de la différence entre l'intensité mesurée et l'expression ajustée (de  $q_z = 2.10^9$  à  $q_z = 5, 8.10^9 \text{ m}^{-1}$ ) (figures 5.17, 5.18 et 5.44).

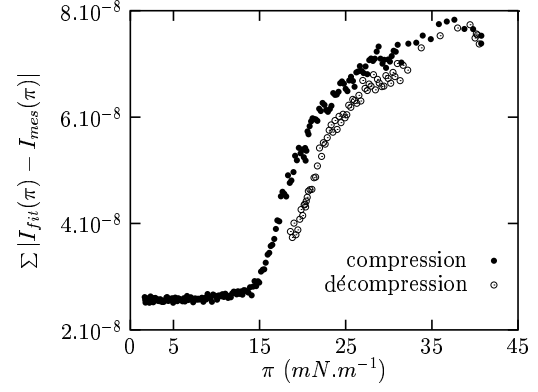


FIG. 5.43 – Même courbe que la figure 5.42 à une température différente ( $20^\circ \text{C}$  au lieu de  $18^\circ \text{C}$ ). La compression est ici suivie d'une décompression : la diffusion par les inhomogénéités diminue alors.

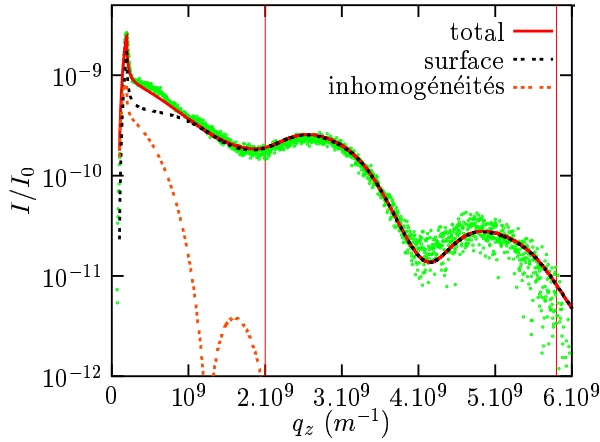


FIG. 5.44 – En pointillés doubles : même ajustement, sur le même domaine, qu'aux figures 5.17 et 5.18, pour une pression mesurée de  $\pi = 42,9 \text{ mN/m}$ . En pointillé triple : calcul de la contribution d'îlots de collapse (équation 5.A13) de rayons moyen  $r_0 = 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  pour un taux de recouvrement de 2%.

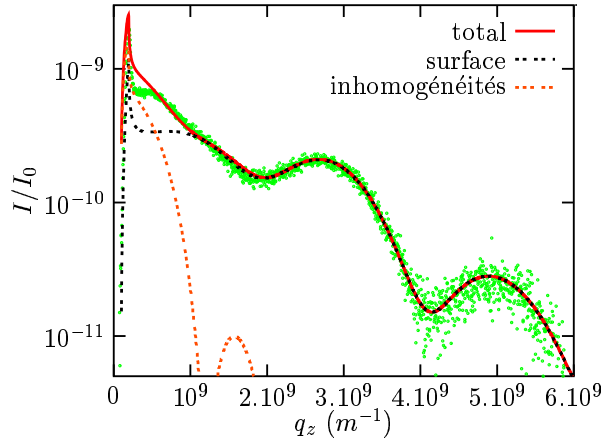


FIG. 5.45 – La pression du film est  $\pi = 27,9 \text{ mN.m}^{-1}$ . La contribution des fluctuations de surface a été ajustée sur les canaux correspondants à  $2.10^9 < q_z < 5, 8.10^9 \text{ m}^{-1}$ . On ne parvient pas à ce que la contribution d'inhomogénéités rende correctement l'allure du rodscan.

important. Une signature microscopique des transitions de phase est donc clairement visible grâce à la diffusion diffuse de rayons x.

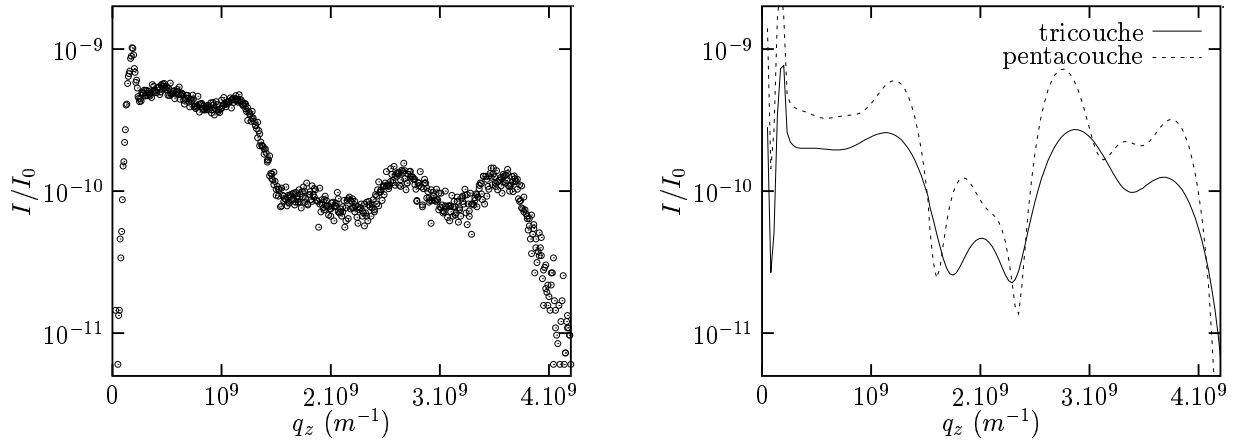


FIG. 5.46 – Diffusion par un film fortement collapsé. Pour le calcul, nous avons pris un taux de couverture égal à 100%. L'allure du rodscan est bien reproduite par une tricouche. Il serait illusoire de vouloir reproduire exactement le rodscan, un film collapsé à ce point présentant de nombreux défauts.

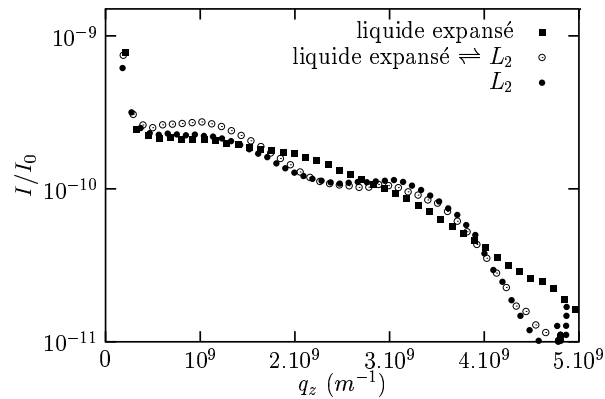


FIG. 5.47 – Rodscans mesurés au voisinage de la transition de phase : liquide expansé- $L_2$ . Les rodscans en phase liquide expansé ressemblent à ceux de l'eau, ils sont conformes aux prévisions en phase  $L_2$ . On constate un excès de diffusion à la transition (sur la partie gauche des rodscans) : il provient de la diffusion par les domaines nés du mélange entre les deux phases.



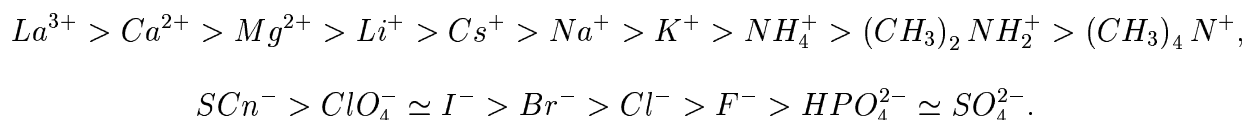
# Chapitre 6

## Surfaces de solutions ioniques

### 6.1 Effets spécifiques des ions en solution

#### 6.1.1 La série de Hofmeister

Hofmeister et Lewith ont montré en 1888 que la concentration minimum de sel pour faire cristalliser une protéine donnée variait beaucoup d'un sel à l'autre. De nombreuses études ont suivi [108, 109]. En changeant successivement les cations et les anions, il a été possible de les classer en fonction de leur "pouvoir" sur la cristallisation des protéines, conduisant à la série de Hofmeister, dont nous donnons une version réduite :



L'effet du changement d'anion est généralement plus fort que celui d'un changement de cation.

Les ions ont donc un effet spécifique sur la cristallisation des protéines. Cette forte spécificité se retrouve dans des domaines très variés de la biologie, de la biophysique [109], et de la physique [110, 111]. Les résultats sont souvent spectaculaires.

Il n'existe cependant pas de théorie permettant de prévoir les effets de tel ou tel ion, de prévoir les changements de comportement lorsqu'on remplace un ion par un autre, etc... Les nombreuses tentatives d'explication, souvent basées sur les capacités de certains ions à détruire, ou au contraire à renforcer l'ordre moléculaire de l'eau et à modifier les interactions moléculaires n'ont jamais réussi à expliquer dans leur globalité les effets spécifiques des ions et conduisent parfois à des incohérences [110].

Une rationalisation est souhaitable. Dans ce but, nous avons choisi d'étudier le système probablement le plus simple pour lequel apparaît la série de Hofmeister : l'interface entre une solution ionique et la vapeur.

La tension de surface change lors de l'ajout de sel dans de l'eau. La variation est différente d'un sel à l'autre. La figure 6.1 montre qu'elle est presque linéaire, qu'elle est



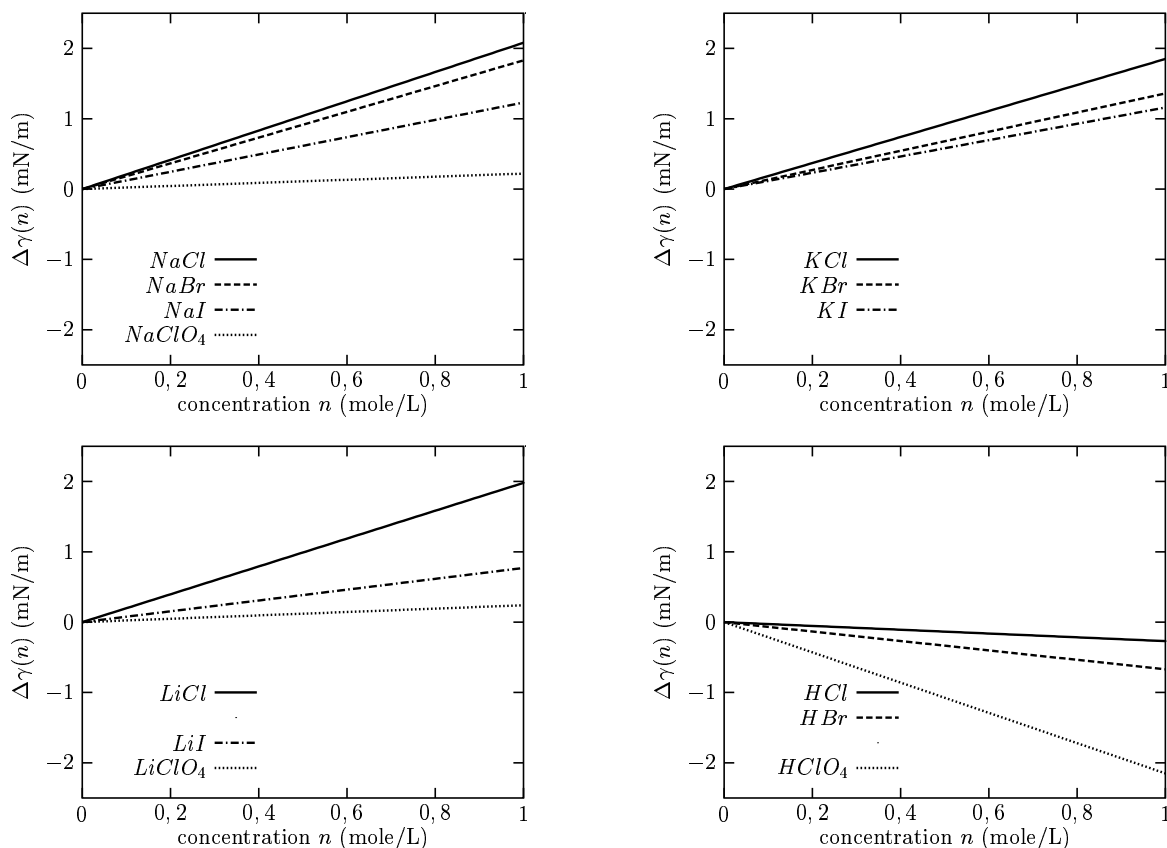


FIG. 6.1 – Tensions de surface de solutions ioniques en fonction de la concentration (d'après [112, 113, 114, 115]).

faible (moins d'un mN/m pour une concentration de 0,5 mole/L), qu'elle dépend du sel, et peut être positive ou négative. Pour les sels présentés, quel que soit le cation, l'augmentation est plus forte en suivant l'ordre :

$$Cl^- > Br^- > I^- > ClO_4^- ,$$

Il est intéressant de comparer ce fait expérimental aux théories permettant, à partir d'arguments simples, de calculer la variation de la tension de surface.

## 6.1.2 Calculs de la tension de surface

### Approche d'Onsager et Samaras

Le but est de calculer la tension de surface lorsqu'un électrolyte fort est dissout dans de l'eau à la concentration  $n$ . La charge du cation étant  $\nu_c e$ , celle de l'anion  $\nu_a e$  ( $\nu_a < 0$ ). En notant  $n_a \infty$  et  $n_c \infty$  les concentrations des anions et des cations loin de la surface, on a donc  $n_a \infty = (\nu_b / \nu_a) n$  et  $n_b \infty = (\nu_a / \nu_b) n$ .

L'accroissement de tension de surface dû à l'ajout d'un soluté à température constante est, d'après la loi de Gibbs-Duhem <sup>i</sup>

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{avec } (i,j)=(a,c) \quad (6.1)$$

où  $\Gamma_i$  est l'excès de surface de l'espèce  $i$  dont le potentiel chimique est  $\mu_i$ . Par définition :

$$\Gamma_i = \int_{-\infty}^0 (n_i(z) - n_{i\infty}) dz, \quad (6.2)$$

l'axe  $z$  étant orienté vers le haut,  $n_i(z)$  étant la concentration de l'espèce  $i$  à la profondeur  $-z$ .

Pour une solution diluée, le potentiel chimique suit la relation :

$$d\mu_i = k_B T d \ln(n_i \infty). \quad (6.3)$$

Soit  $\phi$  le potentiel électrique moyen au point  $\mathbf{r}$ . Pour une charge  $i$  donnée, on écrit :

$$\phi = \Phi_i(z) + \Psi(z), \quad (6.4)$$

où  $\Psi$  est le potentiel créé par les autres charges, et  $\Phi_i$  est le potentiel créé par la charge image. La probabilité de présence d'une charge  $i$  à la profondeur  $z$  sous la surface est proportionnelle à :

$$\exp\left(-\frac{e_i (\Phi_i(z) + \Psi(\mathbf{r}))}{k_B T}\right). \quad (6.5)$$

En ignorant la contribution de l'adsorption du solvant, dont on peut montrer qu'elle est négligeable, l'équation 6.1 devient :

$$d\gamma = k_B T \sum_i dn_{i\infty} \int_0^\infty \left(1 - \exp\left(-\frac{\nu_i e (\Phi_i(z) + \Psi(z))}{k_B T}\right)\right) dz. \quad (6.6)$$

En négligeant la permittivité de vide  $\epsilon_0$  devant celle de la solution ( $\epsilon$ ), le potentiel  $\phi_i$  s'écrit <sup>ii</sup>

$$\Phi_i(z) \simeq \frac{k_B T l_{B i}}{\nu_i e} e^{-2\kappa_D z} \quad (6.7)$$

où :

$$\begin{cases} l_{B i} = \frac{\nu_i^2 e^2}{4\pi\epsilon k_B T} \text{ (longueur de Bjerrum)} \\ \kappa_D^{-1} = \sqrt{\frac{\sum_i c_{i\infty} \nu_i^2 e^2}{k_B T}} \text{ (longueur de Debye)} \end{cases} \quad (6.8)$$

<sup>i</sup>la relation de Gibbs-Duhem (pour la surface) peut s'établir comme suit (les notations sont celles du paragraphe 1.1.2) :  $d\Omega_{\text{excès}} = -S_{\text{excès}}dT + \gamma dA - \sum N_{i\text{excès}}d\mu_i = d(\gamma A)$  d'où  $d\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i - S_{\text{excès}}dT$ .

<sup>ii</sup>ce potentiel est positif : la surface repousse la charge. En effet, l'interaction charge-dipôle est attractive. En raison de l'existence même de la surface, il y a plus de molécules d'eau (= de dipôles) en-dessous qu'au dessus de la charge, par conséquent, elle subit une force vers le bas.

$\kappa_D^{-1}$  est la longueur caractéristique de l'écrantage dû à la présence d'autres charges.  $l_{B_i}$  est une distance de coupure : pour des distances plus petites, l'énergie électrostatique l'emporte sur l'énergie thermique. Sinon, l'agitation thermique est prépondérante. Pour écrire l'équation 6.7, on a supposé que l'écrantage près de la surface est équivalent à l'écrantage en solution, c'est-à-dire que  $\kappa_D^{-1} > l_{B_i}$  (faibles concentrations).

L'intégrant de l'équation 6.6 est petit lorsque  $z \ll l_{B_i}$ . Les valeurs importantes de  $z$  sont celles où  $z \gg l_{B_i}$  : on peut donc linéariser l'intégrant :

$$d\gamma \simeq k_B T \sum_i dn_{i\infty} \int \frac{\nu_i e (\Phi_i(z) + \Psi(z))}{k_B T} dz = \frac{k_B T}{4} \sum_i l_{B_i} dn_{i\infty} \int_{l_{B_i}}^{\infty} \frac{e^{-2\kappa_D z}}{z} dz. \quad (6.9)$$

Ainsi, suite à la linéarisation, la contribution du potentiel  $\Psi$  est nulle ( $\sum_i \nu_i dn_{i\infty} = 0$  par électroneutralité). Seule la répulsion de la charge image reste. On peut d'ores et déjà prédire que la déplétion qui en résulte se traduit automatiquement par une augmentation de la tension de surface.

La borne inférieure de l'intégrale est maintenant  $l_{B_i}$  puisque les distances inférieures ne contribuent pas avant la linéarisation.

Onsager et Samaras (1934) ont réussi à calculer l'expression 6.9 puis à l'intégrer de façon à obtenir la variation de tension de surface [116] :

$$\gamma(n) - \gamma(0) = \int_0^n d\gamma$$

sous forme d'un développement en  $\kappa_D l_{B_i}$  :

$$\gamma - \gamma_0 = - \sum_i \frac{\nu_i^2 e^2 n_{i\infty}}{16\pi\epsilon} \left[ -\ln(2\kappa_D l_{B_i}) + \left(\frac{1}{2} - \gamma_E\right) + \frac{4}{3}\kappa_D l_{B_i} + \frac{7}{8}(2\kappa_D l_{B_i})^2 + \dots \right], \quad (6.10)$$

où  $\gamma_E = 0,5772\dots$  est la constante d'Euler. Ce développement asymptotique est valable lorsque  $\kappa_D l_{B_i} \ll 1$ , c'est-à-dire pour les faibles concentrations.

A titre d'exemple, pour un électrolyte 1:1 comme NaCl,  $l_{B_i} \simeq 0,7 \text{ nm}$ ,  $\kappa_D^{-1} = 9,5 \text{ nm}$  pour une concentration de  $10^{-3} \text{ mole/L}$ ,  $\kappa_D^{-1} = 3 \text{ nm}$  pour  $10^{-2} \text{ mole/L}$ ,  $\kappa_D^{-1} = 1 \text{ nm}$  pour  $10^{-1} \text{ mole/L}$  et  $\kappa_D^{-1} = 0,3 \text{ nm}$  pour  $1 \text{ mole/L}$ . On en conclut que le calcul d'Onsager et Samaras est valable pour des solutions diluées, de concentration inférieures à  $0,1 \text{ mole/L}$ . On trouve, pour cette concentration,  $\gamma - \gamma_0 = 0,12 \text{ mN/m}$ .

D'après l'équation 6.10, la tension de surface augmente toujours avec la concentration d'électrolyte. De plus, cette augmentation est la même d'un électrolyte à l'autre pourvu que la charge portée par les ions soit la même. La théorie d'Onsager ne peut donc pas expliquer les effets spécifiques des ions sur la tension de surface. En particulier, une diminution de la tension de surface (comme cela est le cas pour l'acide perchlorique) échappe totalement à la théorie.

## Prise en compte des forces de dispersion

Onsager avait lui-même noté que cette théorie est incomplète et que d'autres effets doivent être pris en considération. Ninham et Yaminsky [110] ont montré que l'ordre de grandeur de l'énergie associée aux forces de dispersion (dont l'origine est purement quantique, [117]) entre la surface et un ion est comparable à l'énergie coulombienne (de la charge image). Des calculs numériques permettent, en tenant compte des forces de dispersion, de rendre compte de la variation de la tension de surface observée pour un grand nombre d'électrolytes [118].

Le potentiel venant des forces de dispersion lorsqu'un ion se trouve à la distance  $z$  de la surface entre l'eau et l'air s'écrit, d'après [117] :

$$W_i(z) \simeq \frac{h}{8\pi^2 z^3} \int_0^\infty d\xi \frac{\alpha_j^*(i\xi) \epsilon_{eau}(i\xi) - 1}{\epsilon_{eau}(i\xi) \epsilon_{eau}(i\xi) + 1}, \quad (6.11)$$

où  $\alpha_j^*(i\xi)$  est l'excès de polarisabilité de l'ion <sup>iii</sup>,  $\epsilon_{eau}(\omega)$  est la constante diélectrique de l'eau, et  $h$  est la constante de Planck. L'expression 6.11 est en fait un développement asymptotique qui diverge lorsque  $z \rightarrow 0$ , valable lorsque  $z > l_{B\ i}$ . L'expression de  $W_i(z)$  peut, en première approximation, être encore simplifiée [110] :

$$W_i(z) \sim \frac{(n_{eau}^2(0) - 1) \alpha^*(0) h \omega_i}{16\pi z^3}, \quad (6.12)$$

où  $h\omega/(2\pi)$  est l'affinité électronique de l'ion.

En prenant  $n_{eau}^2(0) = 1,33$ ,  $\alpha^*(0) \sim 2\text{\AA}^{-3}$ ,  $h\omega_i/(2\pi) \sim 1$  eV, on obtient :  $W_i(z) \sim 3 \cdot 10^{-50}/z^3$  J.

L'ordre de grandeur de ce potentiel est comparable à celui du potentiel  $\Phi_i$  d'interaction coulombienne avec la charge image (figure 6.2). Le potentiel des forces de dispersion décroît beaucoup plus vite. Soit  $z_0$  la distance de la surface (si elle existe) où  $|W_i(z_0)| = |\Phi_i(z_0)|$ . Les interactions étant écrantées sur une distance supérieure à la longueur de Debye ( $\kappa_D^{-1}$ ), on en déduit que lorsque  $\kappa_D^{-1} \ll z_0$  (solution concentrée) alors l'effet des forces de dispersion est dominant.

L'excès de polarisabilité  $\alpha^*(0)$  et  $\omega_i$  étant spécifiques à chaque type d'ion, la prise en compte des forces de dispersion conduit à des variations de tension de surface différentes d'un électrolyte à l'autre. De plus,  $\alpha^*(0)$  peut être négatif, ce qui peut conduire à un excès de surface  $\Gamma_i$  positif, et par conséquent à une diminution de la tension de surface.

D'autres effets peuvent être responsables des écarts observés avec la théorie d'Onsager et Samaras. Une première approche [119], suivie de simulations de dynamique moléculaire [120] ont montré que la prise en compte de la polarisabilité des ions et des molécules d'eau entraîne des corrections non négligeables de la tension de surface.

---

<sup>iii</sup> c'est-à-dire la différence entre la polarisabilité de l'ion et la polarisabilité du volume d'eau occupé par cet ion

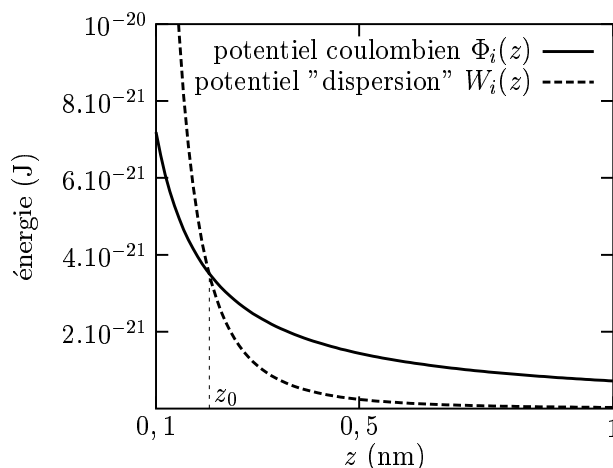


FIG. 6.2 – Comparaison entre le potentiel coulombien et le potentiel des forces de dispersion, pour un électrolyte de type 1 : 1.

## 6.2 Contexte et enjeux des expériences

Dans la perspective de cerner l'origine des variations de la tension de surface lors de l'ajout d'électrolytes, nous cherchons à mesurer l'excès de surface des ions. Cela permettra d'une part de s'assurer que la variation de la tension de surface suit bien la loi de Gibbs (ce qui n'est pas le cas si les modifications des interactions entre les molécules de solvant sont dominantes), et d'autre part de déterminer le signe des interactions entre la surface et les ions et de tester l'effet des forces de dispersions.

Nous avons dans cette thèse mis au point de nouvelles expériences et montré qu'elles permettent de réaliser de telles mesures pour certains ions :

- La fluorescence de rayons x sous incidence rasante est une technique de choix pour cette étude (paragraphe 6.3) : le faisceau de rayons x intense de faible divergence délivré par le rayonnement synchrotron permet un contrôle fin de la profondeur de pénétration. On peut ainsi sonder une région plus ou moins profonde sous la surface en mesurant le signal réémis par la fluorescence des ions. Cette technique permet en particulier d'étudier les ions monovalents (alcalins et halogènes) pour lesquels la contribution électrostatique est, en raison de leur charge, la plus faible. L'effet des forces de dispersion pourrait donc mieux ressortir.

- L'ellipsométrie (paragraphe 6.4) permet aussi de mesurer l'excès de surface d'ions. Ce dernier étant faible, un fort contraste entre les ions et le solvant est nécessaire. Cette méthode, bien qu'*a priori* moins précise, est complémentaire de la fluorescence dans la mesure où les énergies mises en jeu dans la fluorescence ne sont pas toujours adaptées aux rayons x disponibles.

Les spécificités de chacune de ces deux techniques nous ont conduit, dans cette étude préliminaire, à étudier des solutions ioniques différentes. Il n'est donc malheureusement pas possible à ce stade de comparer des mesures issues simultanément de ces deux méthodes.

Nous avons aussi étudié les fluctuations de hauteur de surfaces de solutions ioniques (paragraphe 6.5) : après avoir mesuré et analysé l'énergie de surface de liquides simples en mettant en évidence le rôle des interactions à longue et à courte portées, puis l'énergie de surface d'interfaces décorées par un film où les interactions à courte portée sont plus grandes, il est intéressant d'étudier les fluctuations de hauteur en présence d'interactions à longue portée supplémentaires (interactions coulombiennes). Dans ce contexte, la diffusion diffuse de rayons x est aussi une technique importante pour l'étude et l'analyse des propriétés d'interfaces de solutions ioniques.

## **6.3 Etude de surfaces de solutions ioniques par fluorescence de rayons x sous incidence rasante**

### **6.3.1 Principe de l'expérience**

#### **Présentation de la fluorescence**

La fluorescence est un processus d'émission inélastique, basé sur le réarrangement du cortège électronique suite à une ionisation.

Le spectre de fluorescence caractérise un élément chimique. Il est donc possible, en analysant le spectre d'une certaine partie d'un système, de remonter à la composition de cette partie [121, 122]. C'est ce que nous nous proposons de faire. La partie irradiée du système correspond, dans notre cas, à une zone limitée vers le haut par la surface et dont l'épaisseur est déterminée par la profondeur de pénétration du rayonnement incident.

Les atomes peuvent être ionisés par des photons. Le cortège électronique d'un atome ionisé va se réarranger selon des processus radiatifs (fluorescence x) et non radiatifs (effet Auger). La probabilité d'ionisation dépend de l'énergie du photon, du numéro atomique de l'atome cible et de la couche électronique considérée.

Bien que l'énergie de liaison des électrons soit sensiblement influencée par la molécule dans laquelle l'atome est engagé, l'énergie des transitions x des couches internes en dépend peu, si bien que nous considérerons que le spectre de fluorescence ne dépend que de l'élément étudié.

En raison de leur durée de vie finie ( $\tau$ ), les niveaux ont une certaine largeur en énergie ( $\Gamma$ ) telle que  $\tau\Gamma = h$ , où  $h$  est la constante de Planck. Les raies de fluorescence x sont donc des lorentziennes de largeur finie (somme des largeurs des niveaux initial et final). Cette largeur varie d'une fraction d'électron-volt (eV) pour les éléments légers à quelques dizaines d'eV pour les plus lourds [123].

Lorsque le rayonnement provient du réarrangement de la couche K, on parle de fluorescence K. On parle de fluorescence L lorsque la couche L est ionisée (soit directement, soit à la suite du réarrangement d'une ionisation initiale en couche K). En raison des trois sous-couches L initiales ( $L_I$ ,  $L_{II}$  et  $L_{III}$ ) le spectre correspondant est très riche. Enfin, la fluorescence M, issue du réarrangement de la couche M, est extrêmement riche. Les spectres correspondants sont encore mal connus.

Compte tenu de l'énergie des photons incidents et des ions que nous étudions, nous observerons, dans les expériences décrites ci-dessous, la fluorescence L.

### Calcul de l'intensité de fluorescence

Les ions sont excités par des photons correspondant au champ transmis sous la surface. Ce dernier a été calculé au chapitre 2 (équations 2.10 et 2.11 ; figure 2.8). On en déduit le flux  $\Pi$  d'énergie électromagnétique à une distance  $z$  sous la surface :

$$\Pi \propto |E_0|^2 |t|^2 \exp(-2\mathcal{I}m(k_z)z), \quad (6.13)$$

où  $E_0$  est l'amplitude du champ électrique incident,  $t$  est le coefficient de transmission, et  $1/(2\mathcal{I}m(k_z))$  est la profondeur de pénétration.  $\Pi$  est proportionnel au nombre de photons franchissant l'unité de surface d'un plan horizontal de profondeur  $z$ , par unité de temps.

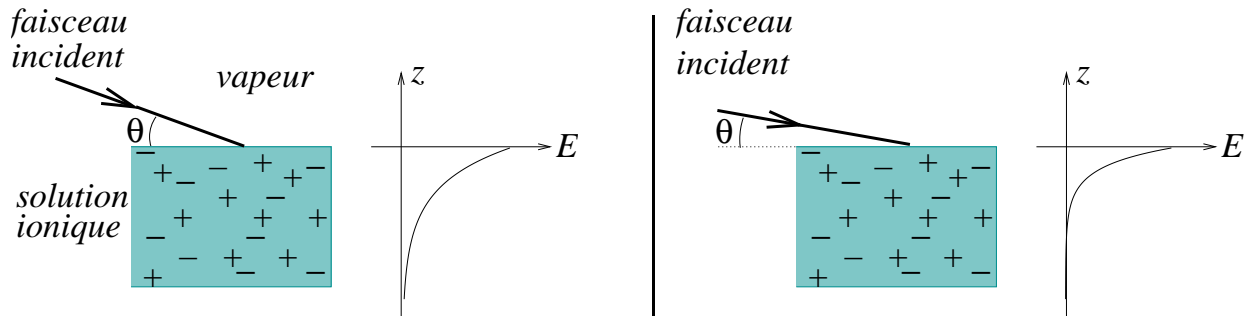


FIG. 6.3 – Principe de l'expérience : lorsque l'angle d'incidence change, la profondeur de pénétration du champ électrique  $E$  en-dessous de la surface varie. La région sondée est donc plus ou moins profonde. La mesure de la fluorescence par des espèces présentes en solution permet de remonter à leur profil de concentration.

Soit  $c_i(z)$  la concentration en ions de type  $i$  à la profondeur  $z$ . La probabilité, par unité de surface horizontale, pour qu'un ion de type  $i$  soit excité par un photon de l'onde transmise, à une distance  $z$  (à  $dz$  près) de la surface est proportionnelle à [124, 125, 126] :

$$\Pi \times c_i(z)dz = |E_0|^2 |t|^2 \exp(-2\mathcal{I}m(k_z)z) c_i(z)dz. \quad (6.14)$$

Un ion excité réémet un photon. Cette réémission est isotrope. Un détecteur (paragraphe 6.3.2) nous permettra de compter le nombre de photons réémis verticalement. Compte

tenu de la distance parcourue par ces photons, leur absorption est négligeable <sup>iv</sup> (quelle que soit la profondeur  $z$  où a eu lieu le processus de réémission). Ainsi, l'intensité  $I(\theta)$  mesurée est proportionnelle à :

$$|E_0|^2 |t|^2 \int_0^\infty c_i(z) \exp(-2\mathcal{I}m(k_z)z) dz. \quad (6.15)$$

Dans cette expression, seuls  $t$ ,  $\mathcal{I}m(k_z)$ , et éventuellement  $|E_0|^2$  (qui peut être mesuré indépendamment) dépendent de l'angle d'incidence  $\theta$ .

Remonter à la forme exacte du profil  $c_i(z)$  à partir de l'équation 6.15 nécessite une précision jamais atteinte sur les mesures et sur l'angle d'incidence  $\theta$ . Il est préférable de chercher à déterminer les caractéristiques importantes, en envisageant un profil en marche permettant de caractériser simplement une adsorption ou une déplétion d'ions (figure 6.4), ce qui constitue le but de cette étude.

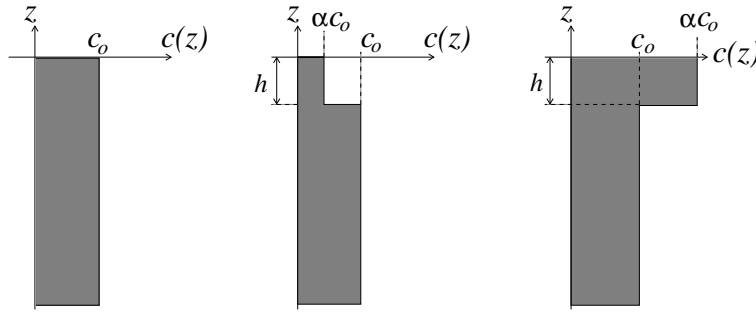


FIG. 6.4 – Représentation de profils de concentration  $c(z)$  d'un type d'ion. A gauche : concentration indépendante de  $z$  ; au centre, profil avec déplétion ; à droite, profil avec adsorption d'ions.

On obtient, pour les profils de la figure 6.4 caractérisés par l'épaisseur caractéristique  $h$  et le coefficient  $\alpha$  (adsorption si  $\alpha > 1$ , déplétion sinon) :

$$\frac{I(\theta)}{|E_0|^2} \propto \frac{|t|^2}{2\mathcal{I}m(k_z)} [\alpha + (1 - \alpha) \exp(-2\mathcal{I}m(k_z)h)]. \quad (6.16)$$

Dans le cas où  $\mathcal{I}m(k_z)h \ll 1$ , l'équation 6.16 se simplifie :

$$\frac{I(\theta)}{|E_0|^2} \propto |t|^2 \left\{ \overbrace{\frac{1}{2\mathcal{I}m(k_z)}}^{\text{profondeur de pénétration}} + (\alpha - 1)h \right\}. \quad (6.17)$$

Ainsi, lorsque  $\mathcal{I}m(k_z)h \ll 1$ , l'expérience n'est sensible qu'à  $(1 - \alpha)h$ , c'est-à-dire à l'excès surfacique  $\Gamma$  de l'espèce étudiée.

<sup>iv</sup>En effet, pour une énergie de 4 keV (ce qui est l'ordre de grandeur des énergies réémises), la longueur d'atténuation dans l'eau est de  $1,2 \cdot 10^{-4} m$ , si bien que le coefficient de transmission d'un tel photon émis  $2 \mu m$  sous la surface (= profondeur de pénétration lorsque  $\theta \simeq 1,5\theta_c$ ) vaut 0,98.



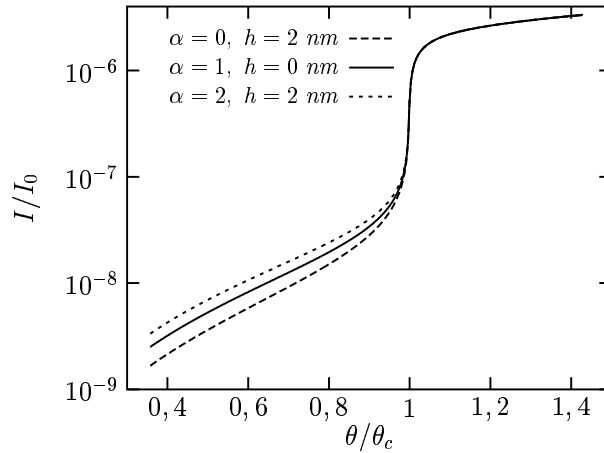


FIG. 6.5 – Calcul (d’après 6.16) de l’intensité réémise dans différents cas de figure (voir la figure 6.4). L’intensité varie sur plus de 4 ordres de grandeur, le saut à l’angle critique ( $\theta_c$ ) fait près de deux ordres de grandeur.

$I(\theta)/|E_0|^2$  est représenté sur la figure 6.5, pour différentes valeurs des paramètres  $\alpha$  et  $h$  décrivant le profil de concentration (figure 6.4). Les courbes se superposent lorsque l’angle d’incidence  $\theta$  est supérieur à l’angle critique  $\theta_c$ . L’intensité chute brutalement au voisinage de l’angle critique. Des différences entre profils apparaissent alors. La décroissance de l’intensité se poursuit lorsque  $\theta$  diminue, bien que la profondeur de pénétration varie peu : ceci vient du facteur de transmission  $t$ .

## 6.3.2 Montage expérimental

### Description de l’expérience

L’expérience utilise le rayonnement synchrotron, nécessaire pour obtenir un faisceau de faible divergence avec un flux élevé. Elle a été réalisée au LURE, sur la ligne D41.

Un monochromateur (utilisant le plan (111) du germanium) permet de sélectionner l’énergie incidente. Compte tenu des énergies d’excitation des ions que l’on souhaite étudier, l’énergie incidente est fixée à 7,7 keV. Deux fentes, situées juste après le monochromateur, éloignées de 75 cm et de 40  $\mu\text{m}$  de largeur, réduisent la divergence du faisceau. L’angle d’incidence  $\theta$  sur l’échantillon est précisément ajusté en inclinant un miroir de verre (figure 6.6).

Une cuve circulaire, de 33 cm de diamètre, montée sur un dispositif de pieds anti-vibratoire, est remplie de la solution ionique étudiée. Elle est solidaire du détecteur. Deux trous, de 6 mm de diamètre et espacés de 5 cm, sont placés devant le détecteur. Ils limitent la zone de la surface vue par le détecteur, de telle sorte que cette zone soit toujours éclairée par le faisceau incident. Ainsi, bien que l’angle d’incidence varie, la partie mesurée de la

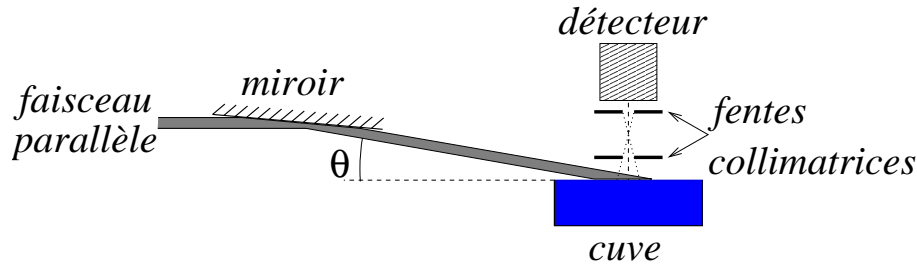


FIG. 6.6 – Schéma du montage expérimental : un faisceau incident de faible divergence verticale est dévié par un miroir, fixant l'angle d'incidence  $\theta$  sur la surface étudiée. La cuve, placée sur un dispositif de pieds anti-vibratoire, est solidaire d'un détecteur sensible en énergie. Celui-ci est placé à la verticale de la surface. Une paire de trous collimateurs maintient inchangée la zone de la surface sondée, même lorsque  $\theta$  varie.

surface est toujours la même.

Créer une atmosphère d'hélium permettrait de réduire l'intensité diffusée par le gaz se trouvant au-dessus de la surface. La fenêtre d'entrée du détecteur étant poreuse à l'hélium, une telle atmosphère altérerait son bon fonctionnement. Nous avons plutôt créé une atmosphère d'azote : la diffusion par le gaz n'est que peu réduite par rapport à l'air, mais la fluorescence de l'argon résiduel dans l'air est, elle, éliminée. Elle serait gênante dans la mesure où l'argon fluoresce à des énergies proches de celle des éléments que l'on souhaite étudier.

Pour rendre compte des variations d'intensité dans l'anneau de stockage, mais aussi pour tenir compte des variations d'intensité incidente en fonction de l'angle d'incidence (réflectivité du miroir), la mesure de l'intensité incidente est nécessaire. Elle se fait grâce à un détecteur à scintillation (NaI dopé) placé en amont de l'échantillon, en mesurant la diffusion par l'air situé sous ce détecteur<sup>v</sup>. Une feuille de Kapton placée sur le trajet du faisceau diffuserait plus, améliorant la statistique. Malheureusement, le point d'impact sur cette feuille varierait avec l'angle d'incidence. La feuille ne pouvant être parfaitement plane et homogène, comparer les mesures d'un angle d'incidence à un autre n'aurait pas de sens.

## Détecteur

La faible énergie (environ 3 eV) qu'il faut pour créer une paire électron-trou fait que les détecteurs semi-conducteurs sont les détecteurs les mieux adaptés pour ces expériences. Ils ont une bonne résolution en énergie pour un faible volume (typiquement :  $\Delta E/E \sim 0,03$  à 5 keV).

L'énergie des électrons et des trous créés dépend de celle du photon incident. Ces charges, créées tout au long de la trajectoire d'un photon, sont collectées par un champ électrique

<sup>v</sup>Lorsque l'angle d'incidence varie, le volume d'air qui diffuse reste pratiquement constant.

élevé, de l'ordre de 1000 à 2000  $\text{V}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Le courant résultant dans un conducteur serait de plusieurs ordres de grandeur supérieur au courant à mesurer. Il faut donc utiliser des matériaux à haute résistivité, mais pour lesquels l'énergie de création d'une paire électron-trou soit aussi faible que possible. Ces considérations conduisent à utiliser des matériaux semi-conducteurs.

Le détecteur que nous utilisons est un détecteur silicium-lithium : le silicium le plus pur obtenu par les procédés technologiques de pointe étant de type p, la méthode de diffusion de lithium (donneur de charges) permet de créer une zone, située entre une zone de type p et une zone de type n, ayant pratiquement les mêmes propriétés qu'un semi-conducteur intrinsèque, d'où l'appellation de jonction n-i-p (figure 6.7).

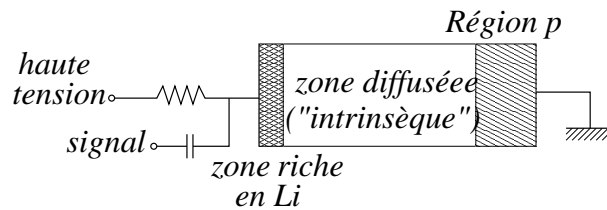


FIG. 6.7 – Schéma de base d'un détecteur silicium-lithium à jonction n-i-p : le comportement de la zone diffusée est pratiquement le même que celui d'un semi-conducteur intrinsèque.

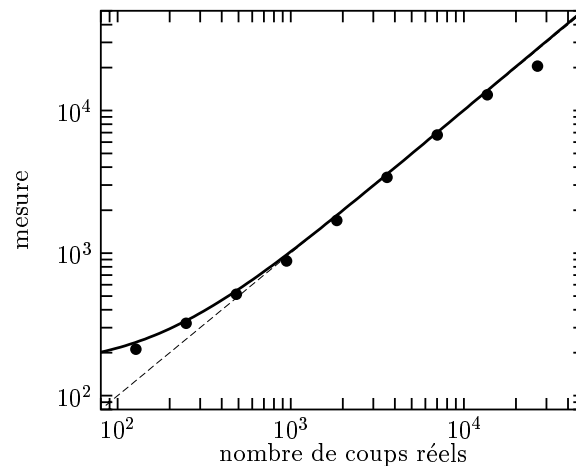


FIG. 6.8 – Réponse du détecteur. Les mesures ont été faites en plaçant devant le détecteur des feuilles d'aluminium de même épaisseur (1 mm). Le signal n'a jamais dépassé les 10 000 coups par seconde lors de nos expériences.

Le refroidissement du détecteur (à l'azote liquide, pour le modèle que nous avons utilisé) est nécessaire en présence du champ électrique collecteur, afin de réduire la mobilité du lithium et de l'empêcher de diffuser dans la jonction.

Une calibration précise du détecteur est nécessaire. En effet, sa réponse n'est pas parfaitement linéaire (figure 6.8). Le nombre de coups mesurés lors de ces expériences variant de plusieurs ordres de grandeur (figure 6.5), l'intensité aurait été surestimée d'un facteur 2 pour les petits taux de comptage si la courbe d'étalonnage du détecteur (figure 6.8) n'avait pas été prise en compte.

## Protocole expérimental

Il s'agit d'une expérience nouvelle, dont il a fallu complètement mettre au point, et valider, le montage expérimental.

Dans la perspective de déterminer l'intensité réémise par les différents ions présents en solution en fonction de l'angle d'incidence, il est nécessaire que les réglages soient les mêmes lorsque l'angle varie. La cuve doit être centrée sur le faisceau incident. Or, lorsque l'angle d'incidence varie, la position du faisceau change. Il faut donc adapter la position verticale de la cuve à chaque changement d'inclinaison du miroir. L'intensité étant maximale au centre de la nappe du faisceau incident (plan normal au faisceau), nous ferons en sorte que son maximum d'intensité soit situé à la verticale du centre du détecteur (figure 6.9).

Pour ce faire, après chaque changement d'angle d'incidence, nous mesurons l'intensité réémise par un certain type d'ion en faisant varier la hauteur de la cuve, le pas étant resserré. On obtient une courbe : l'intensité réémise en fonction de la hauteur de la cuve. Cette courbe passe par un maximum : le détecteur est alors centré à la verticale du maximum d'intensité du faisceau incident. Réaliser ce réglage pour chaque angle d'incidence permet de comparer les intensités réémises, toutes choses étant alors égales par ailleurs.

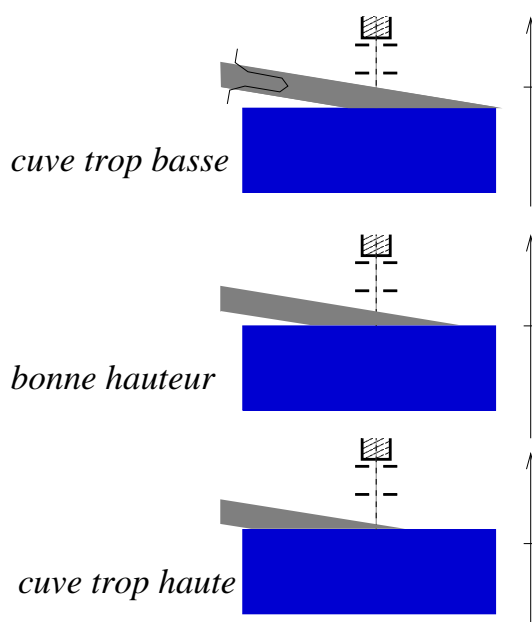


FIG. 6.9 – Réglage de la hauteur de la cuve : le profil du faisceau incident présentant un maximum d'intensité en son centre, on recherche, par translation verticale de l'ensemble cuve-détecteur, la position de la cuve telle que le maximum d'intensité incidente soit juste centré sous le détecteur.

Dans la perspective de déterminer la contribution de la diffusion (élastique) de la phase gazeuse située au-dessus de la surface (la diffusion élastique totale comporte en plus la diffusion par le liquide), une mesure lorsque la cuve est vidée et placée à la même hauteur par rapport au faisceau a été effectuée pour chaque angle d'incidence. En présence de liquide et en condition de réflexion totale ( $\theta < \theta_c$ ) le volume de gaz diffusant est le même que lorsque la cuve est vide : on obtient, cuve vidée, directement la diffusion par le gaz en présence de liquide. Lorsque  $\theta > \theta_c$  l'intensité du faisceau réfléchi est plus faible, si bien que la mesure cuve vide est plus grande que la contribution du gaz lorsque la cuve est pleine. Cependant, dans ces conditions, la diffusion par le gaz est très inférieure à la diffusion par le liquide, puisque la profondeur de pénétration est grande : la connaître devient donc secondaire.

Les temps de comptage peuvent être courts (30 s) lorsque  $\theta > \theta_c$ . Ils sont plus longs en-dessous de l'angle critique, lorsque la profondeur de pénétration est beaucoup plus petite (10 min au moins).

### 6.3.3 Analyse des données

#### Mesures et ajustements

Nous avons étudié plusieurs types d'électrolytes, à différentes concentrations : chlorure de césium, chlorure de potassium, iodure de césium, iodure de potassium, iodure de sodium, periodate de sodium, periodate de potassium, chlorure de lanthane... Le choix de l'énergie du faisceau incident, allié aux caractéristiques du détecteur que nous avons utilisé, permet de visualiser les pics de fluorescence de l'iode, du césium, du potassium, et du lanthane (figures 6.10 et 6.11). Par contre, les pics du chlore ne peuvent pas être détectés.

Le pic dont l'énergie est celle du faisceau incident vient de la diffusion élastique (figure 6.10). Les faisceaux incident et réfléchi sont en partie diffusés par les molécules de gaz (diazote) présentes au-dessus de la cuve ; le faisceau transmis est en partie diffusé par les fluctuations de densité du liquide. Ainsi, une partie des photons incidents sont comptés par le détecteur.

L'intensité des pics de fluorescence varie avec l'angle d'incidence (figure 6.12), puisque la profondeur de pénétration de l'onde transmise sous la surface change. L'analyse fine de ces pics permet de remonter au nombre de photons réémis par chaque type d'ion, proportionnel à l'aire des pics.

Des photons d'énergies différentes peuvent être émis lors du processus de fluorescence : à une espèce donnée correspondent plusieurs pics. Les énergies de ces pics se trouvent dans des tables. De plus, l'intensité relative de chaque pic a pu être calculée.

Le résolution en énergie du détecteur étant d'environ 150 eV, et la largeur physique

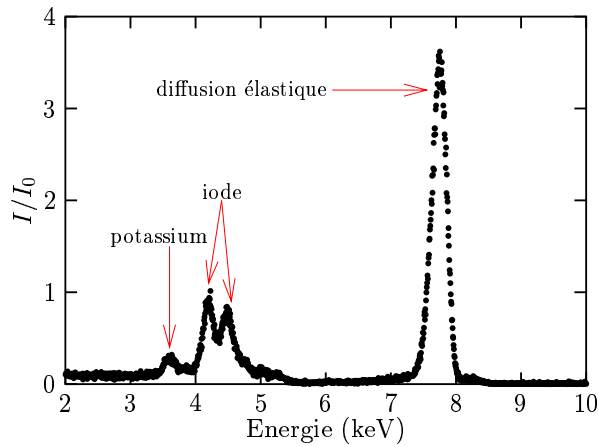


FIG. 6.10 – Spectre en énergie. La cuve est remplie d’une solution d’iodure de potassium (KI). On distingue les pics de l’iode et du potassium. Les énergies correspondent bien aux valeurs tabulées. Le pic le plus intense (à  $\simeq 7,7$  keV) correspond à la diffusion élastique du gaz et du liquide.

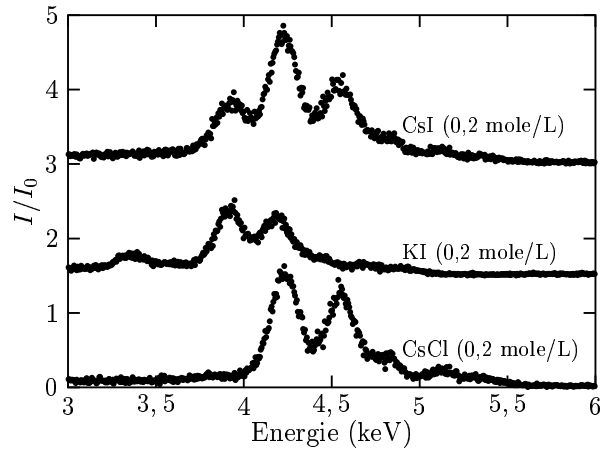


FIG. 6.11 – Partie du spectre correspondant aux pics de fluorescence, pour trois électrolytes différents : iodure de césium (CsI), iodure de potassium (KI) et chlorure de césium (CsCl), à la même concentration.

d’un pic de fluorescence étant de quelques eV (typiquement 3 eV), nous avons regroupé les pics tabulés les plus rapprochés. De plus, la forme des pics donnée par le détecteur ne dépend (pratiquement) que de la résolution en énergie du détecteur : nous ajustons donc une superposition de gaussiennes de même largeur. Leur hauteur est donc proportionnelle à leur aire, donc au nombre de photons comptés dans ce pic.

En présence de plusieurs types d’ions, les pics de fluorescence se chevauchent parfois (figure 6.11 par exemple). Des ajustements permettent de les découpler et de déterminer la contribution de chaque espèce. De plus, ces ajustements permettent de prendre en compte le niveau de bruit (ligne de base) : on constate (figures 6.10, 6.11, 6.12 et 6.13) que ce niveau est plus haut à gauche (énergies plus basses) qu’à droite (énergies plus grandes). En effet, seuls les photons dont l’énergie est plus élevée que le seuil d’excitation pourront être absorbés. Ce processus détermine la forme de la ligne de base, dont une bonne approximation est de la forme :

$$\sum_i \alpha_i \operatorname{erf} \left( \frac{\text{énergie} - E_{0i}}{\Delta E} \right) + \beta, \quad (6.18)$$

où  $\operatorname{erf}$  est la fonction erreur,  $E_{0i}$  est l’énergie d’excitation la plus basse (qui correspond au coefficient d’absorption le plus élevé) de l’espèce  $i$ ,  $\alpha_i$  un coefficient de proportionnalité,  $\beta$  une constante et  $\Delta E$  la résolution du détecteur.

Les intensités relatives des pics d’une même espèce sont d’abord déterminées grâce aux spectres où elle apparaît seule. Notons que l’on trouve alors des écarts sensibles avec les

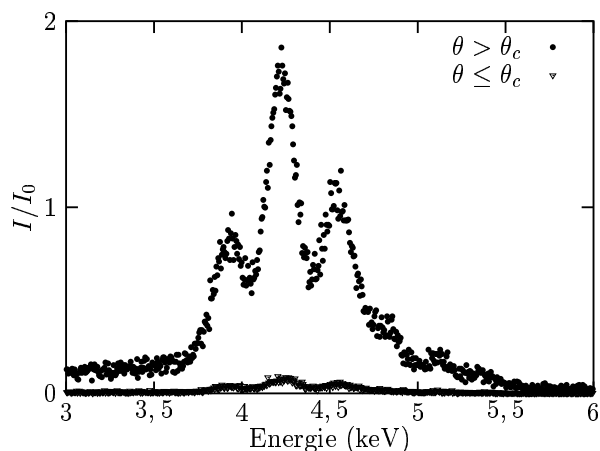


FIG. 6.12 – *Pics de fluorescence de l’iodure de césium, pour deux angles d’incidence différents : l’intensité des pics varie fortement au voisinage de l’angle critique, car le volume sondé où les ions sont excités diminue brusquement.*

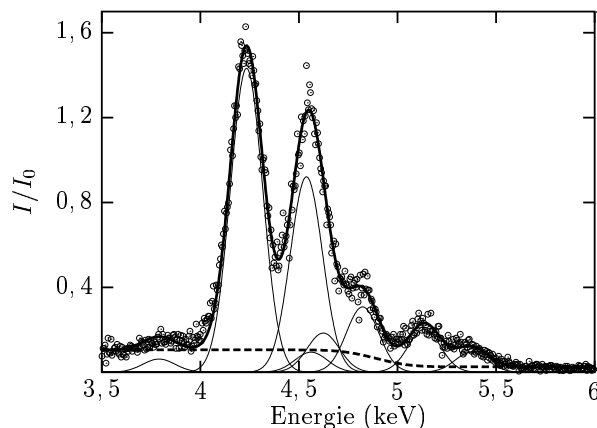


FIG. 6.13 – *Partie du spectre correspondant aux pics de fluorescence du chlorure de césium (CsCl) : seuls les pics du césium sont observables. On prend en compte pour les ajustements les huit pics les plus intenses tabulés pour le césium. Les paramètres ajustables sont les hauteurs des pics, et leur largeur commune. On ajuste aussi les niveaux de la ligne de base (en pointillés).*

valeurs des tables. Les positions des pics et les intensités relatives des pics d’une même espèce étant alors connues, des ajustements, portant sur l’intensité des pics de chaque espèce présente et sur la ligne de base ( $\alpha_i$  et  $\beta$ ), permettent de déterminer le nombre de photons réémis par chaque type d’ion (figure 6.13).

## Interprétation

Les ajustements précédents étant effectués pour chaque angle d’incidence, on obtient les courbes représentant, à un coefficient multiplicatif difficilement calculable près, le nombre de photons réémis par chaque type d’ion en fonction de l’angle d’incidence  $\theta$  (figures 6.15 à 6.18). Le coefficient multiplicatif se traduit par une translation en échelle logarithmique, il ne change donc en rien l’amplitude des sauts observés au voisinage de l’angle critique.

La figure 6.14 représente le nombre de coups (normalisé par le moniteur) dans le pic élastique (ou diffus, voir la figure 6.10) en fonction de l’angle d’incidence, après soustraction du bruit de fond, mesuré dans les mêmes conditions, la cuve étant alors vidée. L’intensité représentée provient donc uniquement de la diffusion du faisceau incident par le liquide. Le détecteur étant situé à la verticale de la surface, la composante verticale du vecteur de transfert vaut  $\sim 4.10^{10} \text{ m}^{-1}$ , si bien que la diffusion par les fluctuations de hauteur sont négligeables (*C.f.* le préfacteur  $\exp(-q_z^2 \sigma^2)$  dans l’équation 2.41 page 52)

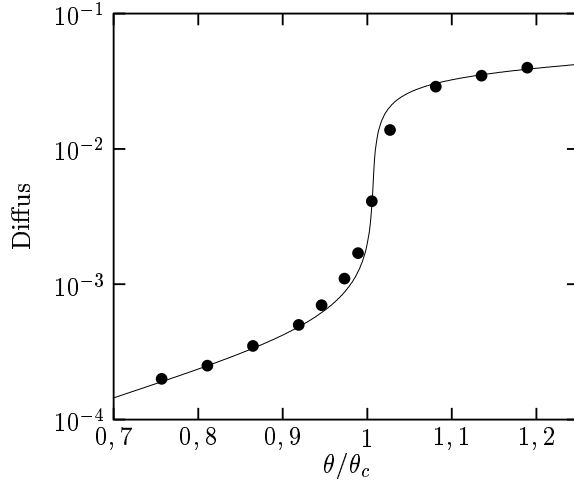


FIG. 6.14 – Intensité du pic élastique (*diffus*) en fonction de l’angle d’incidence. La contribution de la diffusion par le gaz a été soustraite de façon à ne conserver que la diffusion par le liquide. La courbe pleine, proportionnelle à  $|t|^2/\mathcal{I}m(k_z)$ , est le calcul de cette contribution (les expressions de  $t$  et de  $\mathcal{I}m(k_z)$  sont données par les équations 2.10 et 2.11, page 45).

devant la diffusion de volume, proportionnelle à (équation 4.17) :

$$|E_0|^2 \frac{|t|^2}{2\mathcal{I}m(k_z)}, \quad (6.19)$$

où  $E_0$  est le champ de l’onde incidente. L’intensité étant normalisée par un moniteur indiquant, par principe, une grandeur proportionnelle à  $E_0$ , le nombre de coups normalisé est proportionnel à :

$$\frac{|t|^2}{2\mathcal{I}m(k_z)}. \quad (6.20)$$

Le bon accord entre calcul et expérience (figure 6.14) valide le dispositif expérimental. Ceci indique en particulier que les profondeurs de pénétration de l’onde incidente correspondent à celles attendues (sauf peut être au voisinage direct de l’angle critique) : l’incidence est donc bien définie, et la divergence du faisceau incident est faible.

Les courbes représentant l’intensité (normalisée) de fluorescence en fonction de l’angle d’incidence (dont les figures 6.15 à 6.18 montrent des exemples) sont comparées à un calcul réalisé en supposant que le profil de concentration des ions est constant. Ce calcul aboutit, d’après l’équation 6.15, à :

$$\frac{I}{I_0} \propto \frac{|t|^2}{2\mathcal{I}m(k_z)}. \quad (6.21)$$

On observe que le calcul reste toujours proche des mesures. Les incertitudes expérimentales rendent délicate toute conclusion : il semble que les ions  $IO_4^-$  soient repoussés par la surface (figure 6.15 : lorsque  $\theta$  diminue c’est-à-dire lorsque la profondeur de pénétration est



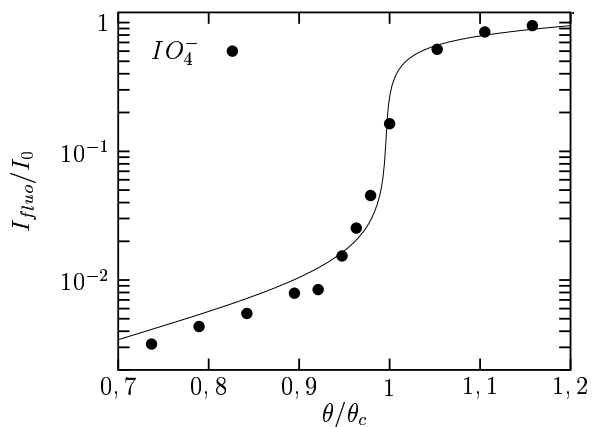


FIG. 6.15 – *Periodate de sodium (0,25 mole/L).*

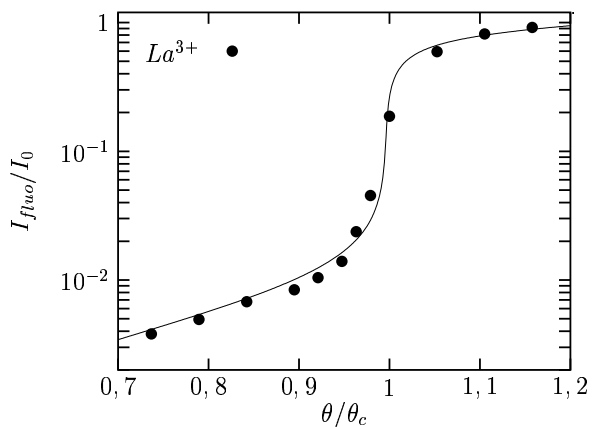


FIG. 6.16 – *Chlorure de lanthane (0,2 mole/L)*

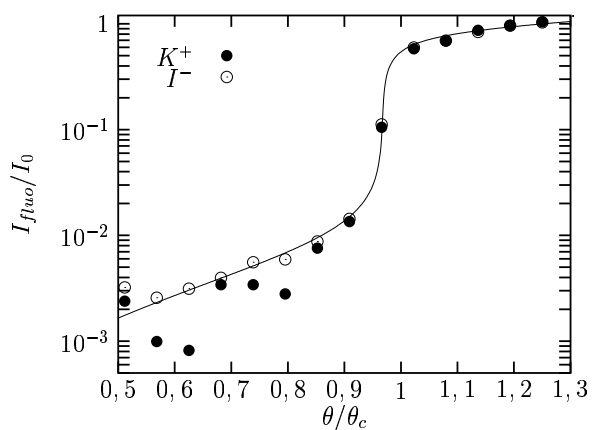


FIG. 6.17 – *Iodure de potassium (0,2 mole/L)*

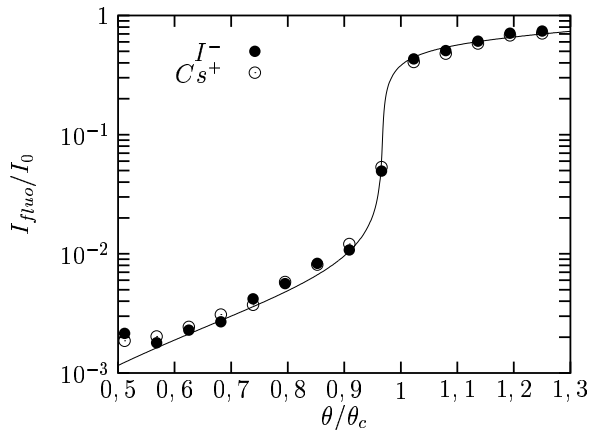


FIG. 6.18 – *Iodure de césium (0,2 mole/L)*

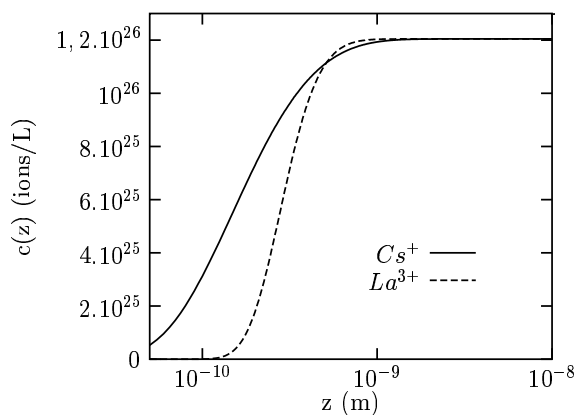


FIG. 6.19 – Calcul du profil de concentration en ions au voisinage d’une surface, pour deux électrolytes différents, de même concentration ( $c = 0,2 \text{ mole/L}$ ). Ce calcul a été effectué en ne comptant que les forces coulombiennes.

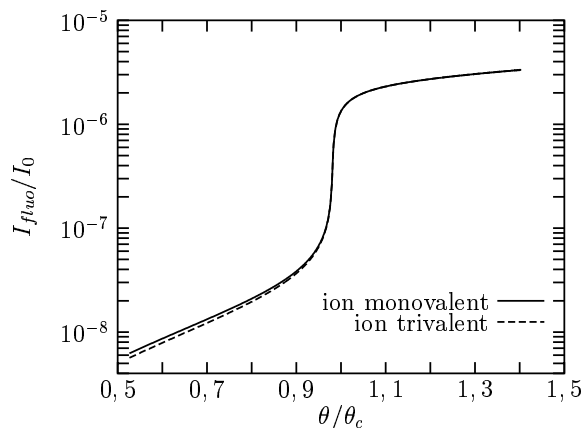


FIG. 6.20 – Calcul de l’intensité de fluorescence de deux ions ( $c = 0,2 \text{ mole/L}$ ), l’un trivalent, l’autre monovalent, en ne tenant compte que des forces coulombiennes.

faible, l’intensité de fluorescence diminue plus vite que ce que donne le calcul à profil constant), que les ions  $La^{3+}$  le soient un peu moins (figure 6.16), que les ions  $K^+$  de l’iodure de potassium soient moins concentrés au voisinage de la surface que les ions  $I^-$  (figure 6.17), et que le profil de concentration en ions  $Cs^+$  et  $I^-$  de l’iodure de césium soit proche d’un profil constant (figure 6.18).

Les seules forces coulombiennes laissent prévoir une plus grande déplétion pour les ions  $La^{3+}$  que pour les ions monovalents (figure 6.19), en accord avec une forte augmentation de la tension de surface lors de l’ajout de  $LaCl_3$  dans de l’eau. La figure 6.20 montre la différence attendue sur la fluorescence. L’écart étant faible, il semble nécessaire d’améliorer la précision des mesures (par exemple, par des temps de comptage plus longs) avant de pouvoir donner des conclusions définitives.

Réaliser ces expériences sur un synchrotron de troisième génération et un détecteur moderne, supportant un fort taux de comptage, apporterait un gain énorme. Les temps de comptage, moins longs, autoriseraient un centrage plus précis de la cuve sous le faisceau, et la meilleure statistique sur les pics de fluorescence permettrait des ajustements plus précis. De plus, la mesure de la fluorescence d’autres ions serait possible en augmentant l’énergie du faisceau incident (pour voir le brome à 12 keV, par exemple) ou en utilisant un détecteur efficace aux plus faibles énergies (pour voir le chlore à 2,8 keV, et donc étudier l’acide perchlorique dont les effets sur l’abaissement de la tension de surface sont les plus marqués).

## 6.4 Etude par ellipsométrie

Comme il a déjà été signalé, l'ellipsométrie est une méthode complémentaire permettant de mesurer l'excès de surface de certains ions.

Cette technique, introduite dans l'annexe 4.A et au paragraphe 4.7, permet de mesurer l'écart d'une surface réelle avec un dioptre plan. Cet écart comporte en général deux contributions d'origines physiques différentes :

- la non-planéité de la surface, caractérisée (dans le cas d'une surface liquide) par la fonction de corrélation des hauteurs,
- la non-homogénéité du matériau : par exemple, une composition dépendant de la profondeur sous la surface. Ceci est le cas lorsqu'un film se trouve sur une surface. Dans le cas d'une solution ionique, ceci vient du profil de concentration des ions, qui peuvent être adsorbés ou repoussés par la surface.

Notre but est de caractériser le profil de concentration d'ions au voisinage de la surface. L'effet des fluctuations de hauteur peut être calculé dans la mesure où les fluctuations de hauteur sont connues (voir le paragraphe 6.5 ci-dessous).

### 6.4.1 Mesure de l'ellipticité

#### Choix des ions

Dans la perspective de mettre au point et de valider le dispositif expérimental, nous avons étudié les ions les plus faciles à détecter, présentant un fort contraste avec l'eau : la source lumineuse étant un laser hélium-néon, nous avons étudié des solutions de chlorure de nickel ( $NiCl_2$ ) et de sulfate de nickel ( $NiSO_4$ ). En effet, la couleur verte des ions nickel indique que leur absorption est grande pour la longueur d'onde du laser (628 nm).

Compte tenu du succès de l'expérience, qui permet de mesurer l'excès de surface des ions nickel, l'étude d'autres ions, avec une lumière de longueur d'onde adaptée, permettra de déterminer les propriétés d'ions monovalents, pour lesquels l'effet des forces de dispersion a le plus de chance d'être important par rapport aux forces coulombiennes.

#### Mesure

L'échantillon est placé sur un dispositif de pieds anti-vibratoire. Un couvercle, muni de fenêtres d'entrée et de sortie, protège la surface des pollutions extérieures. Le coefficient ellipsométrique de solutions de différentes concentrations en  $NiCl_2$  et  $NiSO_4$  est mesuré. L'angle de Brewster est soigneusement déterminé pour chaque concentration afin d'obtenir la plus grande précision dans les mesures (voir l'annexe 4.A).

On constate que le coefficient ellipsométrique  $\psi$  dépend de la concentration en ions (figure 6.22). Ces variations, pour une solution de sulfate de nickel, sont représentées sur la figure 6.23. Ces résultats sont identiques à ceux obtenus avec une solution de chlorure

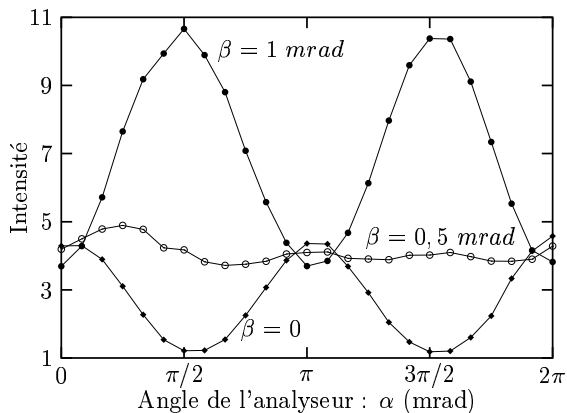


FIG. 6.21 – Intensité mesurée en fonction de la position de l'analyseur pour différents angles  $\beta$  du polariseur. L'intensité est constante lorsque la polarisation de l'onde réfléchie est circulaire. L'angle  $\beta$  s'identifie alors au coefficient ellipsométrique  $\psi$ .

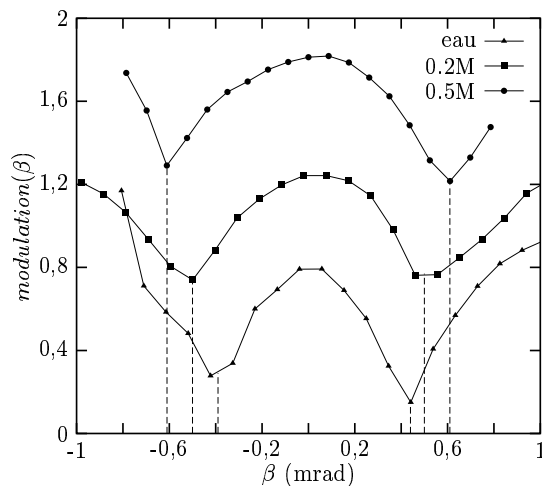


FIG. 6.22 – Modulation des courbes représentant l'intensité en fonction de l'angle  $\alpha$  de l'analyseur, le polariseur restant fixe. La modulation est minimum lorsque  $\beta = \psi$ . On constate que la position des minima dépend de la concentration en ions. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité.

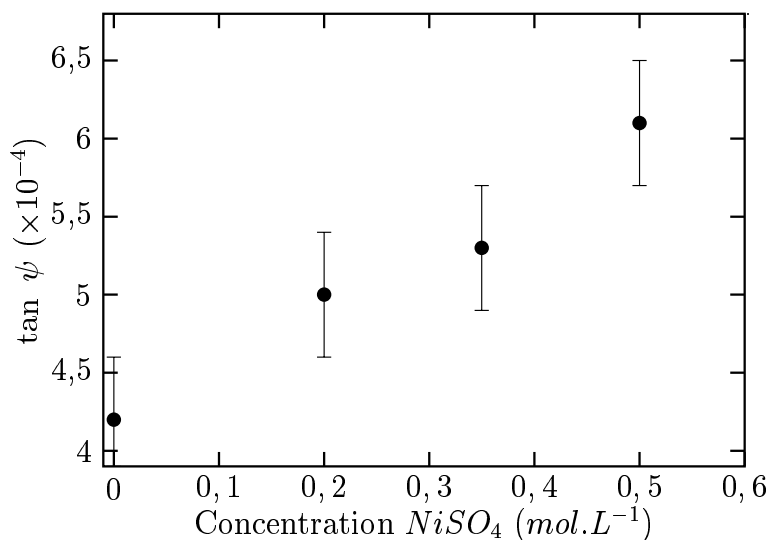


FIG. 6.23 – Evolution du coefficient ellipsométrique en fonction de la concentration d'électrolyte.

de nickel. Nous allons les interpréter en terme de déplétion d'ions  $Ni^{2+}$  au voisinage de la surface.

## 6.4.2 Discussion

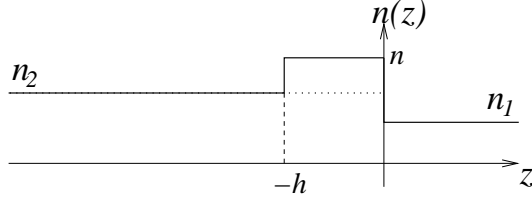


FIG. 6.24 – Exemple de profil d'indice de réfraction  $n(z)$  au voisinage de l'interface.

D'une manière générale [76], on a :

$$\tan \psi \simeq \tan \psi_{intr.} + \tan \psi_{fluct.}, \quad (6.22)$$

où  $\tan \psi_{intr.}$  est la contribution des inhomogénéités de volume, et  $\tan \psi_{fluct.}$  celle des fluctuations de hauteur [74]. Les expériences de diffusion diffuse présentées au paragraphe suivant montrent que cette dernière ne change pas en présence d'ions (mise à part la correction négligeable due au changement d'indice de réfraction).

Pour une longueur d'onde beaucoup plus grande que la taille caractéristique des inhomogénéités, on a [77] :

$$\tan \psi_{intr.} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_2^2 + n_1^2}}{n_2^2 - n_1^2} \int \frac{(n^2(z) - n_1^2)(n^2(z) - n_2^2)}{n^2(z)} dz, \quad (6.23)$$

où  $n(z)$  est l'indice de réfraction dépendant de la profondeur,  $n_1$  est l'indice de l'air et  $n_2$  celui du liquide.

Considérons le profil d'indice présenté par la figure 6.24. L'équation 6.23 se simplifie alors :

$$\tan \psi_{intr.} = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_2^2 + n_1^2}}{n_2^2 - n_1^2} \frac{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}{n^2} \times h. \quad (6.24)$$

En supposant que  $\delta n^2 = n^2 - n_2^2 \ll n_2^2 - n_1^2$ , on obtient :

$$\tan \psi_{intr.} \simeq \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_2^2 + n_1^2}}{n_2^2} (h \times \delta n^2). \quad (6.25)$$

Soient  $c_i(z)$  la concentration en ions de type  $i$  à la distance  $-z$  de l'interface et  $c_{i\infty}$  la concentration du même type d'ion, loin de la surface. En linéarisant la variation de l'indice en fonction de la concentration, on obtient :

$$n^2(z) = n_2^2 + \sum_i \alpha_i (c_i(z) - c_{i\infty}), \quad (6.26)$$

avec  $\alpha_i = \partial n^2 / \partial c_i$ .

Dans le cas où seul un type d'ion, de concentration  $c(z)$ , est responsable de la variation d'indice, ce qui est le cas des solutions de sulfate de nickel et de chlorure de nickel puisque l'absorption de la lumière par le nickel domine celle des anions  $SO_4^{2-}$  et  $Cl^-$ , on a :

$$\delta n^2 = \alpha (c(z) - c_\infty). \quad (6.27)$$

Le coefficient  $\alpha$  peut être déterminé à partir des mesures de l'angle de Brewster  $\theta_B$  en fonction de la concentration :

$$\tan^2 \theta_B = \frac{n_2^2(c)}{n_1^2} = \frac{n_{eau}^2 + \alpha c}{n_1^2}. \quad (6.28)$$

Pour des solutions de chlorure de nickel ou de sulfate de nickel, nous trouvons :  $\alpha \simeq 2.10^{-28}$  (la concentration  $c$  étant exprimée en nombre d'ions par mètre cube). L'équation 6.25 permet d'écrire :

$$\tan \psi_{intr.} \simeq \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_2^2 + n_1^2}}{n_2^2} \times \alpha \Gamma. \quad (6.29)$$

où  $\Gamma$  est l'excès de surface :

$$\Gamma = \sum_i \int dz (c_i(z) - c_{i\infty}). \quad (6.30)$$

Nous avons mesuré, pour une concentration  $c_\infty = 0,5M$  (figure 6.23),

$$\tan \psi = 6.10^{-4} \text{ (mesure).}$$

Compte tenu du coefficient ellipsométrique mesuré pour de l'eau pure, dont le spectre des fluctuations de hauteur est le même (d'après le paragraphe 6.5 ci-dessous), on déduit que :

$$\tan \psi_{intr} = (6.10^{-4} \pm 0,4.10^{-4}) - (4,3.10^{-4} \pm 0,4.10^{-4}) = 1,7.10^{-4} \pm 0,8.10^{-4}.$$

D'après l'équation 6.29, cela correspond à un excès de surface en ions nickel de :

$\Gamma_{Ni^{2+}} = 1,7.10^{17} \pm 0,8.10^{17} \text{ions}/m^2.$	(6.31)
---	--------

En ne prenant en considération que les forces coulombiennes, pour une solution de chlorure de nickel de concentration  $c_\infty = 0,5 \text{ mole.L}^{-1}$ , un calcul théorique (équation 6.1) conduit à  $\Gamma_{Ni^{2+}} = 0,6.10^{17} \text{ ions } Ni^{2+} \text{ par } m^2$ .

Il serait souhaitable de réduire les barres d'erreur (par des méthodes statistiques ou des mesures plus précises de l'angle du polariseur) .

Ces mesures permettent néanmoins de conclure que la déplétion en ions  $Ni^{2+}$  est plus forte que celle prévue par les seules forces électrostatiques.

## 6.5 Diffusion diffuse de rayons x

### 6.5.1 Présentation

Nous avons déterminé au chapitre 4 les rôles des forces à longue portée (de type van der Waals) et des forces à courte portée (effets de sphères dures) sur les propriétés physiques de l'interface liquide-vapeur nue. Nous allons maintenant examiner, par diffusion diffuse de rayons x, l'effet de la présence d'ions dans le liquide, afin de déterminer le rôle des forces coulombiennes sur la physique des surfaces liquides.

Nous avons étudié différents électrolytes : l'acide perchlorique, le chlorure de sodium et l'iodure de sodium à différentes concentrations.

L'angle d'incidence étant fixé à 0,2 mrad, il apparaît que la présence d'ions modifie l'intensité diffusée aux grands vecteurs de transfert  $q_{\parallel}$  (figure 6.25).

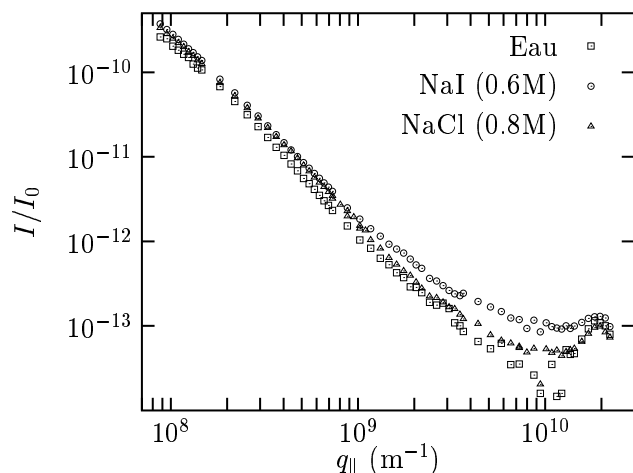


FIG. 6.25 – Diffusion par des surfaces de solutions ioniques. L'angle d'incidence est fixé à 2 mrad ( $< \theta_c$ ). On constate un excès de diffusion pour les grandes valeurs de  $q_{\parallel}$ .

Des considérations d'ordres de grandeur permettent de se rendre compte que les corrélations entre ions peuvent être responsables de cet excès de diffusion.

### 6.5.2 Evaluation des contributions volumiques

Soit  $g(\mathbf{r})$  la fonction de distribution radiale des ions (figure 6.26) définie par :

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\langle \rho_{ions}(\mathbf{r}) \rho_{ions}(\mathbf{0}) \rangle}{\rho_{ions}^2} + 1, \quad (6.32)$$

où  $\rho_{ions}(\mathbf{r})$  est la densité locale et  $\rho_{ions}$  la densité moyenne en ions dans la solution.  $\rho_{ions} \times g(\mathbf{r})$  est alors la densité de probabilité de trouver un ion en  $\mathbf{r}$  sachant qu'il y en a un à l'origine (en  $\mathbf{0}$ ). La fonction de corrélation de densité électronique vaut donc :

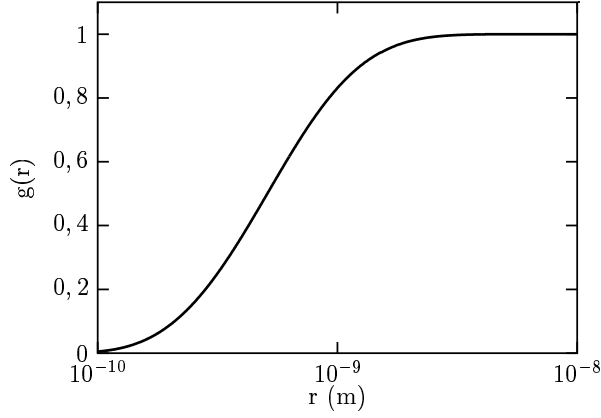


FIG. 6.26 – Calcul de la fonction de distribution radiale  $g(r)$  pour une solution d'ions monovalents de concentration  $0,5 \text{ mole.L}^{-1}$ .

$$\langle \delta \rho_e(\mathbf{r}) \delta \rho(\mathbf{0}) \rangle = \rho_{ions}^2 n_e^2 \times (g(\mathbf{r}) - 1), \quad (6.33)$$

où  $n_e$  est le nombre moyen d'électrons par ions, et  $\rho_{ions}$  est le nombre d'ions par unité de volume.

En reportant dans l'équation 2.45 on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \mathcal{A}_{\parallel}^e \rho_{ions}^2 n_e^2 \int_{-\infty}^0 dz' e^{-2\mathcal{I}m(q_z)z'} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{-z'} dz e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1). \quad (6.34)$$

Afin d'obtenir un ordre de grandeur de la section efficace, on prend :

$$\int_{-\infty}^0 dz' e^{-2\mathcal{I}m(q_z)z'} \int d\mathbf{r}_{\parallel} \int_{-\infty}^{-z'} dz e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1) \sim \frac{1}{2\mathcal{I}m(q_z)} \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1), \quad (6.35)$$

et alors, d'après l'équation 6.34 :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim r_e^2 \cos^2 \psi^{sc} |t_{12}^{in}|^2 |t_{12}^{sc}|^2 \frac{\mathcal{A}_{\parallel}^e}{2\mathcal{I}m(q_z)} \rho_{ions}^2 n_e^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1). \quad (6.36)$$

Evaluons l'ordre de grandeur de cette expression en la comparant à la section efficace due aux fluctuations de densité : pour de l'iodure de sodium (10 électrons pour  $Na^+$  et 54 pour  $I^-$ ) à une concentration de  $0,6 \text{ mole.L}^{-1}$ , et  $q = 10^9 \text{ m}^{-1}$  on a :

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma/d\Omega|_{\text{densité}}}{d\sigma/d\Omega|_{\text{ions}}} &\sim \frac{k_B T \kappa_T}{\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1)} \left( \frac{\rho_{e2}}{\rho_{ions} n_e} \right)^2 \\ &\sim 2. \end{aligned} \quad (6.37)$$



La valeur de  $\int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} (g(\mathbf{r}) - 1)$  a été obtenue par intégration numérique. En conséquence, l'effet des corrélations entre les ions doit être pris en compte de la même manière que la diffusion par les fluctuations de densité. Les ordres de grandeur des deux effets sont d'ailleurs semblables.

### 6.5.3 Analyse

Nous allons tenir précisément compte des contributions volumiques afin de ne conserver que la contribution des fluctuations de hauteur.

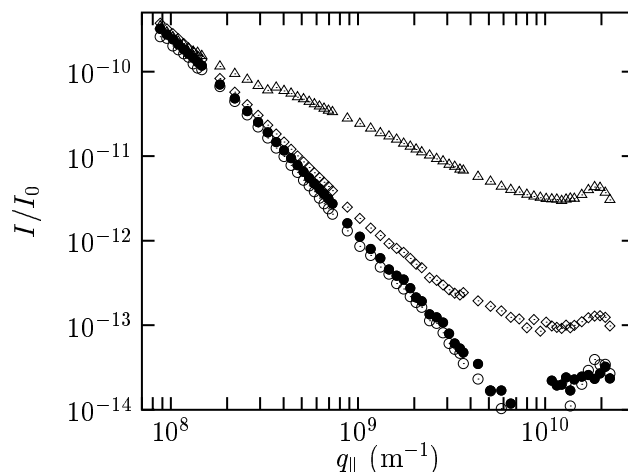


FIG. 6.27 –  $\triangle$  : diffusion par une solution de NaI (0,6 M) sous une incidence  $\theta^{in}=3$  mrad.  $\diamond$  : diffusion par une solution de NaI (0,6 M) sous une incidence de 2 mrad.  $\circ$  : diffusion par de l'eau sous une incidence de 2 mrad, après soustraction des contributions volumiques.  $\bullet$  : diffusion par une solution de NaI (0,6 M) sous une incidence de 2 mrad, après soustraction des contributions volumiques. Les  $\bullet$  et les  $\circ$  sont “parallèles” : on en déduit que l'eau et l'iodure de sodium ont le même spectre de fluctuations de hauteur.

Les contributions volumiques (fluctuations de densité, corrélations entre ions, ...) sont déterminées en mesurant la diffusion sous une incidence supérieure à l'angle critique (grande profondeur sondée sous la surface). Appliquer un coefficient à la courbe de diffusion  $\theta^{in} > \theta_c$  de manière à ce que le pic de structure de l'eau ( $q_{||} \sim 3 \cdot 10^{10} \text{ m}^{-1}$ ) se superpose au même pic sous incidence  $\theta^{in} < \theta_c$  permet de rendre compte des contributions volumiques à cet angle (voir le chapitre 4 pour une discussion détaillée). Ces contributions sont retranchées au signal mesuré afin de ne conserver que les contributions surfaciques.

Quel que soit l'électrolyte étudié, les contributions surfaciques se superposent à celles de l'eau <sup>vi</sup> (figure 6.27). On en déduit qu'aux incertitudes de mesure près, le spectre des

<sup>vi</sup>Plus précisément, les courbes sont décalées d'un facteur constant venant des différences de densité électronique d'une solution à l'autre.

fluctuations de hauteur n'est pas modifié par la présence d'ions dans le liquide.

Ce résultat, surprenant, peut s'expliquer par les grandes distances moyennes entre les ions (plusieurs nanomètres). Nous avons en effet étudié des solutions peu concentrées ( $c < 1 M$ ), afin de rester dans un domaine où les calculs sur les électrolytes et leur tension de surface sont applicables.

L'étude des corrélations entre les ions au voisinage de la surface est un sujet passionnant que nous n'avons pas traité. Analyser le signal issu de ces corrélations sur une profondeur plus ou moins grande en-dessous de la surface, en faisant par exemple varier progressivement la profondeur de pénétration dans les expériences, apporterait des éléments précieux pour comprendre les mécanismes responsables de la variation de la tension de surface.

## 6.6 Conclusions

L'enjeu de ces expériences est de comprendre le rôle des ions sur le comportement physique des surfaces liquide-vapeur, en particulier sur la variation de la tension de surface avec la concentration. Mesurer l'excès d'ions au voisinage de la surface permet de vérifier la loi de Gibbs, et de rendre compte de l'interaction ion-surface.

La caractérisation du spectre des fluctuations de hauteur, qui ne diffère pas de manière sensible de celui de l'eau, permet d'interpréter les mesures d'ellipsométrie en terme d'adsorption ou de déplétion d'ions au voisinage de la surface. Nous avons montré que cette technique expérimentale permet de mesurer l'excès (ou le défaut) d'ions au voisinage de la surface. Ceci ouvre la voie à une étude beaucoup plus large, dans laquelle l'excès de différents types d'ions peut être déterminé. Il est pour cela nécessaire d'accorder la longueur d'onde aux courbes d'absorption des ions testés.

Nous avons parallèlement mis au point une expérience de fluorescence sous incidence rasante. Les premiers résultats mettent en évidence des écarts par rapport à un profil de concentration constant. Malheureusement, le manque de données expérimentales, dû aux difficultés de mise en œuvre, ne permet pas de conclure de façon certaine. De nouvelles mesures sont souhaitables.

Il est donc trop tôt, à ce stade, pour donner une explication des variations de la tension de surface, et estimer l'effet des forces de dispersion sur le profil de concentration des ions.

## 6.A Annexe : profondeur de pénétration sous une surface rugueuse

L'analyse des résultats des expériences de fluorescence sous incidence rasante (paragraphe 6.3) repose sur le calcul de la profondeur de pénétration sous la surface. Ce dernier est effectué pour une surface parfaitement plane, et il n'existe pas, à notre connaissance, de calculs permettant de rendre compte de l'effet de la rugosité sur la profondeur de pénétration. Calculée pour un dioptre plan, pour une incidence  $\theta$ , la profondeur de pénétration varie brusquement, sur plusieurs ordres de grandeur, au voisinage de l'angle critique  $\theta_c$ .

En raison des fluctuations de hauteur de la surface, l'angle d'incidence  $\theta(r_{\parallel})$  n'est pas constant sur toute la surface (il dépend du point d'impact  $r_{\parallel}$ ). Ainsi, lorsque l'angle d'incidence "macroscopique"  $\theta$  est proche de  $\theta_c$ ,  $\theta(r_{\parallel})$  sera tantôt inférieur, tantôt supérieur à l'angle critique. La forte non-linéarité de la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence au voisinage de  $\theta_c$  fait que les zones où  $\theta(r_{\parallel}) > \theta$  ne compensent pas celles où  $\theta(r_{\parallel}) < \theta$  (les zones où  $\theta(r_{\parallel})$  se rapproche de  $\theta_c$  ont plus de poids).

En conséquence, le saut de la profondeur de pénétration au voisinage de l'angle critique est plus doux pour une surface rugueuse : les variations sur la figure 6.14 (page 183) sont plus douces que ce que prévoit le calcul où la profondeur de pénétration est déterminée pour une surface plane (ligne continue).

Une approximation simple permet de rendre compte de cet effet (figure 6.28). On suppose que :

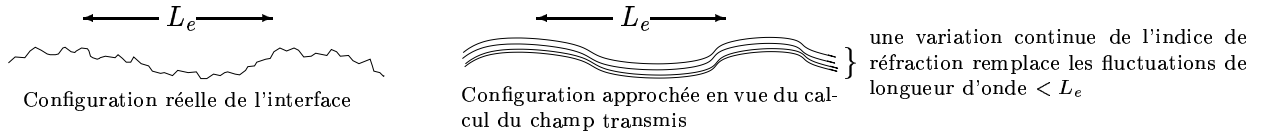


FIG. 6.28 – L'interface rugueuse réelle (figure de gauche) est modélisée par une interface où les inhomogénéités plus petites que  $L_e$  sont moyennées (figure de droite).

- les inhomogénéités de tailles caractéristiques plus grandes que la longueur d'extinction  $L_e$  sont localement assimilables à leur plan tangent,
- les inhomogénéités de dimensions plus petites que  $L_e$  sont vues moyennées par le champ.

Les inhomogénéités de petites longueurs d'onde n'ont donc pas d'effet sur la profondeur de pénétration. La théorie de Kirchhoff permet de traiter celles de grandes longueurs d'onde : par application du principe de Huygens-Fresnel, on peut écrire

$$E(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{\mathcal{A}} \int d\mathbf{r}_{\parallel}' t(\mathbf{r}_{\parallel}') E_i e^{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}_{\parallel}'} e^{i(\omega t - \mathbf{k}_t(\mathbf{r}_{\parallel}') \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_{\parallel}'))}, \quad (6.A1)$$

où  $t(r_{\parallel})$  et  $k_t(r_{\parallel})$  sont, respectivement, le coefficient de transmission et le vecteur d'onde transmis pour un angle d'incidence  $\theta(r_{\parallel})$ . La statistique de  $\theta(r_{\parallel})$  se déduit du spectre des fluctuations de hauteur. Prendre la moyenne de l'équation 6.28 permet de calculer le champ électrique sous la surface, et d'en déduire la profondeur de pénétration (figure 6.29).

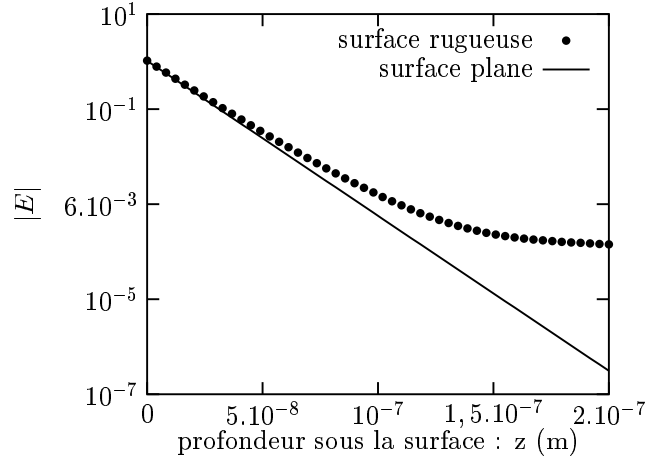


FIG. 6.29 – *Module du champ électrique sous une surface d'eau pour une incidence  $\theta = 2 \text{ mrad}$  ( $\lambda = 0,15 \text{ nm}$ ,  $\theta_c = 2,8 \text{ mrad}$ ). La courbe pleine correspond au calcul pour une surface parfaitement lisse. Les ronds prennent en compte l'effet de la rugosité de la surface (calcul à partir de l'équation 6.A1)*

Afin de comparer le calcul aux expériences dans le cas de liquides de tensions de surface différentes (et donc de spectres de fluctuations de hauteur différents), nous reprenons les mesures de diffusion diffuse (chapitre 4) sur l'eau, le squalane et l'OMCTS. L'angle d'incidence est fixé au-dessus de l'angle critique ( $\theta^{in} = 3 \text{ mrad} > \theta_c$ ), et l'angle de diffusion  $\psi^{sc}$  est suffisamment grand pour que l'on puisse négliger les fluctuations de hauteur devant les fluctuations de densité. La profondeur de pénétration effective :

$$\frac{1}{2\mathcal{I}m(k_z^{sc} - k_z^{in})} \simeq \frac{1}{2\mathcal{I}m(k_z^{sc})} \quad \text{pour } \theta^{sc} < \theta^{in}$$

varie en fonction de l'angle vertical de diffusion  $\theta^{sc}$ . L'intensité diffusée par les fluctuations de densité étant proportionnelle au produit du facteur de transmission  $|t^{sc}|^2$  par la profondeur de pénétration effective, sa mesure permet de contrôler directement le calcul du champ électromagnétique sous ces surfaces rugueuses (figure 6.30).

Ce calcul (équation 6.A1) décrit correctement les courbes expérimentales à condition de ne pas prendre exactement  $L_e$  comme distance de coupure, mais de l'ajuster. Cet ajustement est légitime dans la mesure où il n'y a pas de raison particulière de choisir exactement  $L_e$ . Nous avons pris, quel que soit le liquide étudié, la coupure égale à  $0,4L_e$ . On constate alors que l'accord avec les points expérimentaux est bon (figure 6.30).

Un calcul plus poussé, basé sur un développement de Rayleigh en ondes sinusoïdales, est en cours de développement.

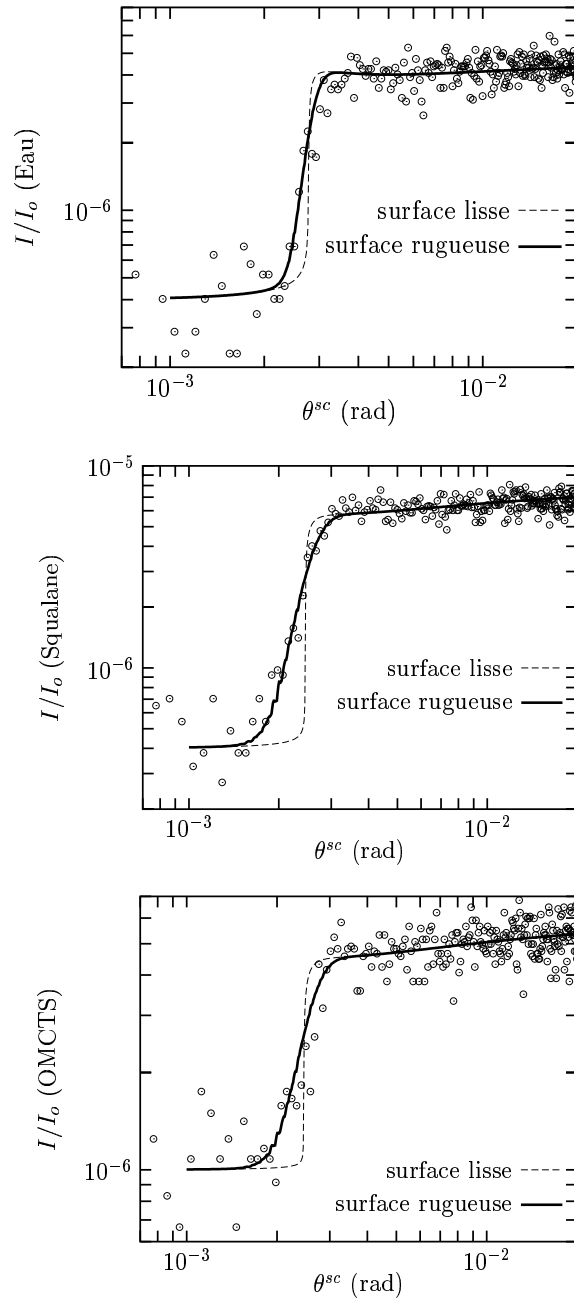
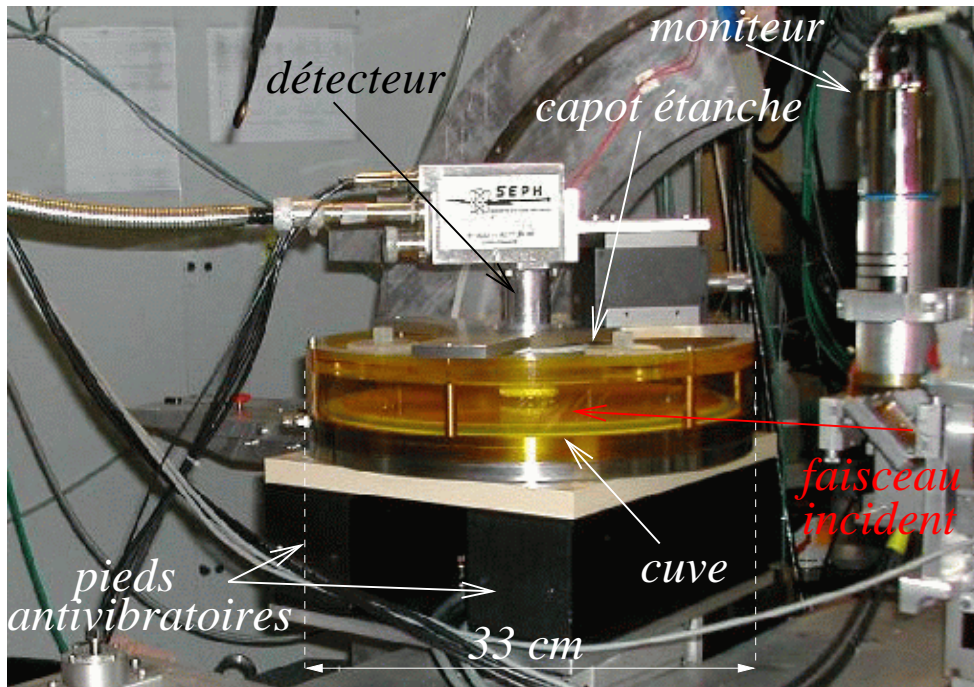
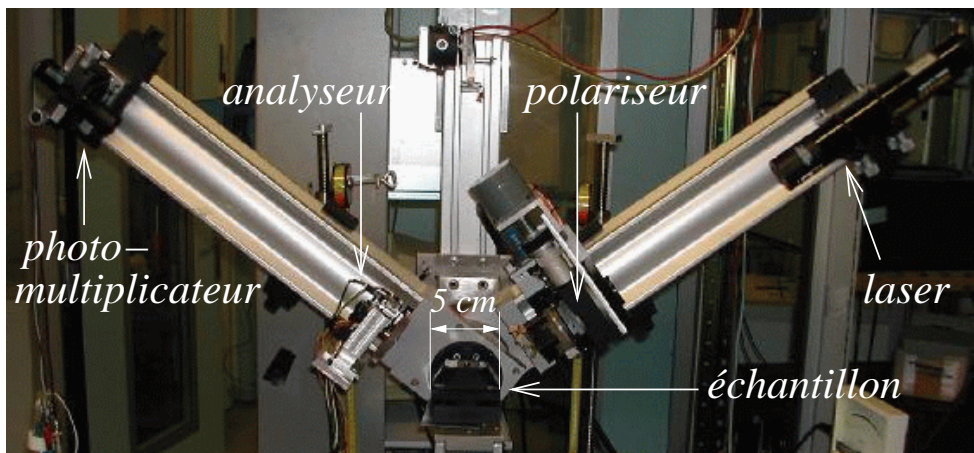


FIG. 6.30 – Comparaisons, pour trois liquides de tensions de surface différentes, du calcul de la diffusion en prenant les profondeurs de pénétration et les coefficients de transmission d’une surface lisse, du calcul de la diffusion en prenant ces paramètres issus de la formule 6.A1, et des mesures expérimentales.



*Expérience de fluorescence sous incidence rasante sur la ligne D41 (LURE, Orsay).*



*Ellipsomètre (SPEC, CEA-Saclay).*



# Conclusion

Nous avons étudié la structure d'interfaces liquide-vapeur dans le but de contribuer à une meilleure compréhension de leurs propriétés. Les surfaces que nous avons choisi d'étudier sont étroitement liées, afin de pouvoir déterminer l'influence des différents types d'interactions moléculaires, et de cerner les mécanismes responsables des propriétés physiques de ces surfaces.

La diffusion diffuse de rayons x nous a permis de mesurer, pour différents liquides, le spectre des fluctuations de hauteur d'une surface nue jusqu'à des transferts de vecteur d'onde de l'ordre de  $q_{\parallel} \sim 10^{10} \text{ m}^{-1}$ . Nous avons constaté que ces mesures ne concordaient plus avec le modèle des ondes capillaires au delà de  $q_{\parallel} \sim 10^8 \text{ m}^{-1}$ . Ceci montre qu'à ces échelles de longueur, la notion de tension de surface n'est pas valable et doit être remplacée par celle d'énergie de surface effective. Les conclusions sont qualitativement les mêmes quel que soit le liquide étudié : l'énergie de déformation de la surface est inférieure à ce que prédirait un calcul basé sur la tension de surface lorsque la longueur d'onde associée est de l'ordre de quelques dizaines de distances moléculaires. Cette énergie est par contre plus grande pour les plus petites longueurs d'onde envisageables. L'accord remarquable avec la théorie proposée par K.Mecke et S.Dietrich permet de conclure sur l'origine physique de ces observations, en terme d'énergie d'interaction moléculaire à courte et à longue portées.

Afin d'approfondir ce résultat, nous avons étendu les mesures de fluctuations de hauteur au cas d'interfaces décorées par un film de molécules tensioactives. Ces molécules interagissent essentiellement entre elles par des forces à courte portée, modifiant ainsi la nature des interactions par rapport à l'interface nue. Nous avons montré que l'énergie de surface effective est correctement décrite par une rigidité de courbure seule que nous avons pu mesurer pour des films dans différentes phases. Nous avons en particulier mis en évidence l'effet de la renormalisation de la rigidité de courbure par l'élasticité lorsque le film s'apparente à un réseau bidimensionnel connecté.

La même expérience réalisée sur des surfaces (nues) de solutions ioniques a permis de mettre en évidence que les forces coulombiennes (à longue portée) ne modifient pas, aux concentrations étudiées ( $c < 0,8 \text{ mole/L}$ ), le spectre des fluctuations de hauteur et donc l'énergie de surface effective.

Ces expériences nous ont donc permis d'obtenir une description, sur des bases purement microscopiques, de l'énergie de surface effective et de la rigidité de courbure de systèmes



différents (surfaces liquides nues, surfaces décorées, surfaces connectées). Des expériences supplémentaires permettraient d'approfondir et d'élargir encore cette étude : mesurer les fluctuations de hauteur de solutions plus concentrées en ions, de films chargés, de films constitués de molécules de différentes longueurs, d'interfaces entre liquides non miscibles sont des sujets captivants et passionnants...

En complément des mesures de fluctuations de surfaces de solutions ioniques, nous avons montré que l'excès de concentration en ions au voisinage de la surface peut être mesuré par des expériences de fluorescence de rayons x et d'ellipsométrie. Cette mesure est essentielle pour comprendre les origines de la variation de la tension de surface, et plus généralement pour expliquer la spécificité des ions de la série de Hofmeister. Ces expériences ouvrent ainsi une voie pour comprendre un phénomène inexpliqué depuis plus d'un siècle.

# Bibliographie

1. C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, D. Smilgies, M. Alba, N. Boudet, K. Mecke, and J. Daillant. Reduction in the surface energy of liquid interfaces at short length scales. *Nature*, 403 :871–874, 2000.
2. J. D. van der Waals. The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density. *Verhandel. Konink. Akad. Wetten. Amsterdam (Sect. 1)*, 1(8), 1893.
3. J. D. van der Waals. *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, 13 :657, 1894.
4. F. P. Buff, R. A. Lovett, and R. H. Stillinger. Interfacial density profile for fluids in the critical region. *Phys. Rev. Lett.*, 15(15) :621–623, 1965.
5. J. S. Rowlinson and B. Widom. *Molecular Theory of Capillarity*. Clarendon Press, 1982.
6. R. F. Kayser. Effect of capillarity waves on surface tension. *Phys. Rev. A*, 33(3) :1948–1956, 1986.
7. P. Canham. *J. Theor. Bio.*, 26 :61, 1970.
8. W. Helfrich. *Z. Naturforsch.*, 28c :693, 1973.
9. J. Meunier. Liquid interfaces : role of the fluctuations and analysis of ellipsometry and reflectivity measurements. *Journal de physique*, 48 :1819–1831, 1987.
10. W. Helfrich. *Elasticity and thermal undulations of fluid films of amphiphiles, in Liquids at interfaces*. Elsevier, 1990.
11. L. Peliti and S. Leibler. *Phys. Rev. Lett*, 54 :1690, 1985.
12. F. David and S. Leibler. Vanishing tension of fluctuating membranes. *J. Phys. II France*, 1 :959–976, 1991.
13. L. Landau and E. Lifschitz. *Théorie de l'élasticité*. Editions Mir, URSS, 1967.
14. F.F Abraham and D.R. Nelson. Fluctuations in the flat and collapsed phases of polymerized membranes. *J.Phys.France*, 51 :2653–2672, 1990.
15. F.F. Abraham and D.R. Nelson. Diffraction from polymerized membranes. *Science*, 249 :393–397, 1990.
16. D.R Nelson and Peliti L. Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order. *J.Physique*, 48 :1085–1092, 1997.

17. J.A. Aronovitz and T.C. Lubensky. Fluctuations of solid membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 60 :2634–2637, 1988.
18. F David and E Guitter. Crumpling transition in elastic membranes ; renormalisation group treatment. *Europhys. Lett.*, 5 :709–713, 1988.
19. P. Le Doussal and L. Radzihovsky. Self-consistent theory of polymerized membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 69 :1209–1212, 1992.
20. E. Gutter, F. David, S. Leibler, and L. Peliti. Thermodynamical behavior of polymerised membranes. *J.Phys. France*, 50 :1787–1819, 1989.
21. F David. page Conversation privée, 2003.
22. J.M. Bowick, S.M Catterall, M Falcioni, G. Thorleifsson, and K.N. Anagnostopoulos. The flat phase of cristalline membranes. *J.Phys. I France*, 1 :1–25, 1996.
23. R. Lipowsky and M. Girardet. Shape fluctuations of polymerized or solidlike membranes. *Phys. Rev. Lett.*, 65 :2893–2896, 1990.
24. K. R. Mecke and S. Dietrich. Effective hamiltonian for liquid-vapor interfaces. *Phys. Rev. E*, 59 :6766–6784, 1999.
25. J. W. Cahn and J. E. Hilliard. Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy. *J. Chem. Phys.*, 28 :258–267, 1958.
26. B. Widom. Surface tension and molecular correlations near the critical point. *J. Chem. Phys.*, 43(11) :3892–3897, 1965.
27. J. D. Weeks, D. Chandler, and H.C. Andersen. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, 54 :5237–5247, 1971.
28. R. Evans. The nature of the liquid-vapour interface and other topics in the statistical mechanics of non-uniform, classical fluids. *Adv. Phys.*, 28(2) :143–200, 1978.
29. B.C. Lu and S.A. Rice. Determination of the density profile in the liquid-vqpor interface near the triple point. *J. Chem. Phys.*, 68 :5558–5567, 1978.
30. L. Bosio and M. Oumezine. Experimental study of the density profile in the liquid-vapor interface of mercury. *J. Chem. Phys.*, 80 :959–960, 1984.
31. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr. Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity. *Phys. Rev. Lett.*, 54(2) :114–117, 1985.
32. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen. Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity. *Phys. Rev. A*, 38(5) :2457–2470, 1988.
33. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, and B. M. Ocko. Thermal diffuse x-ray scattering studies of the water-vapor interface. *Phys. Rev. A*, 41(10) :5687–5690, 1990.
34. M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, and B. M. Ocko. X-ray scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 66(5) :628–631, 1991.

35. P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, and S. Ehrlich. X-ray diffraction studies of organic monolayers on the surface of water. *Phys. Rev. Lett.*, 58(21) :2228–2231, 1987.
36. K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, and H. Möhwald. Ordering in lipid monolayers studied by synchrotron x-ray diffraction and fluorescence microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 58(21) :2224–2228, 1987.
37. S. Grayer Wolf, L. Leiserowitz, M. Lahav, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen. Elucidation of the two-dimensional structure of an  $\alpha$ -amino acid surfactant monolayer on water using synchrotron x-ray diffraction. *Nature*, 328 :63–66, 1987.
38. R. W. James. *The optical principles of the diffraction of x-rays*. Bell and sons, London, 1948.
39. J. Daillant and A. Sentenac. *Diffuse scattering, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, volume m58 of *Lecture notes in physics*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1999. Chapitre 1.
40. L.D. Landau and E.M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*, volume 8 of *Course of theoretical physics*. Pergamon Press, Oxford, 1960.
41. D.W. Oxtoby, F. Novack, and S.A. Rice. The Ewald-Oseen theorem in the x-ray frequency region : A microscopic analysis. *J. Chem. Phys.*, 76 :5278–5284, 1982.
42. S. Dietrich and A. Haase. Scattering of x-rays and neutrons at interfaces. *Physics reports*, 260 :1–138, 1995.
43. J. Daillant and A. Sentenac. *Diffuse scattering, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, volume m58 of *Lecture notes in physics*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1999. Chapitre 1.
44. D. K. G. de Boer. Influence of the roughness profile on the specular reflectivity of x-rays and neutrons. *Phys. Rev. B*, 49 :5817–5820, 1994.
45. D. V. Roschchupkin, M. Brunel, F. de Bergevin, and A. I. Erko. *Nuclear Inst. Meth. B*, 72 :471, 1992.
46. D. K. G. de Boer. X-ray scattering and x-ray fluorescence from materials with rough interfaces. *Phys. Rev. B*, 53(10) :6048–6064, 1996.
47. L Nevot and P. Croce. *Revue de Physique Appliquee*, 15 :761, 1980.
48. P. Croce. Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés et diffusants traitée par la méthode de Green. *J. Optics (Paris)*, 14(4) :213–220, 1983.
49. J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. J. Wiley and sons, seconde edition, 1975.
50. S. K. Sinha, E. B. Ribota, and S. Garoff. X-ray and neutron scattering from rough surfaces. *Phys. Rev. B*, 38(4) :2297–2311, 1988.
51. K. Robinson and D. J. Tweet. Surface x-ray diffraction. *Rep. Prog. Phys.*, 55 :599–651, 1992.
52. B. Jancovici. Infinite susceptibility without long-range order : the two-dimensional harmonic solid. *Phys. Rev. Lett.*, 19(1) :20–22, 1967.

53. L. Gunther, Y. Imry, and J. Lajzerowicz. X-ray scattering in smectic-a liquid crystals. *Phys. Rev. A*, 22(4) :1733–1740, 1980.
54. J. Daillant and M. Alba. High-resolution x-ray scattering measurements : I. surfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 63 :1725–1777, 2000.
55. V. M. Kaganer, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. B. Howes, and K. Kjaer. Positional order in langmuir monolayers. *Phys. Rev. Lett.*, 81(26) :5864–5867, 1998.
56. V. M. Kaganer, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. B. Howes, and K. Kjaer. Positional order in Langmuir monolayers : An x-ray diffraction study. *Phys. Rev. E*, 59(2) :2141–2152, 1999.
57. J. Daillant and O. Bèlorgey. Surface scattering of x rays in thin films. *J. Chem. Phys.*, 97(8) :5837–5843, 1992.
58. S. K. Sinha, M. Tolan, and A. Gibaud. Effects of partial coherence on the scattering of x rays by matter. *Phys. Rev. B*, 57(5) :2740–2758, 1998.
59. M. Fukuto, R. K. Heilmann, P. S. Pershan, J. A. Griffiths, S. M. Yu, and D. A. Tirrel. X-ray measurements of non-capillary spatial fluctuations from a liquid surface. *Phys. Rev. Lett.*, 81(16) :3455–3458, 1998.
60. H. Tostmann, E. DiMasi, P. S. Pershan, B. M. Ocko, O. G. Shpyrko, and M. Deutsch. Surface structure of liquid metals and the effect of capillary waves : x-ray studies on liquid indium. *Phys. Rev. B*, 59(2) :783–791, 1999.
61. I.S. Gradshteyn and I.M. Ryzhik. *Table of integrals, series, and products, corrected and enlarged edition*. Academic Press, 1980.
62. G. F. Knoll. *Radiation detection and measurement*. J. Wiley and sons, 1989.
63. C. Gourier, J. Daillant, A. Braslau, M. Alba, K. Quinn, D. Luzet, C. Blot, D. Chatenay, G. Grübel, J.-F. Legrand, and G. Vignaud. Bending energy of amphiphilic films at the nanometric scale. *Phys. Rev. Lett.*, 78(16) :3157–3160, 1997.
64. C Fradin. *Thèse : Structure et élasticité des interfaces liquides : une étude par diffusion de rayons x sous incidence rasante*. CEA-Saclay, 1999.
65. Y. Yoneda. *Phys. Rev.*, 131 :2010, 1963.
66. S.Mora and J.Daillant. Height and density correlations at liquid surfaces ; application to x-ray scattering. *Eur. Phys. J.*, B 27 :417–428, 2002.
67. M.W Mahoney and W.L. Jorgensen. A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions. *J. Chem. Phys.*, 112(20) :8910–8922, 2000.
68. M. Mondello and G.S. Grest. Molecular dynamics of linear and branched alkanes. *J. Chem. Phys.*, 103(16) :7156, 1995.
69. J.I. Siepmann, S. Karaborni, and S. Smit. Simulating the critical behaviour of complex fluids. *Nature*, 365 :330–332, 1993.
70. R.G. Horn and J. Israelachvili. *J. Chem. Phys.*, 75 :1400, 1981.

71. J.E. Curry. Structure of a model lubricant in a mica slit pore. *J. Chem. Phys.*, 113(6) :2400–2406, 2000.
72. P.W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 7th edition, 1998.
73. A. H. Narten and H. A. Levy. Liquid water : molecular correlation functions from x-ray diffraction. *J. Chem. Phys.*, 55(5) :2263–2269, 1971.
74. J. Jasmin. *Annales de Physique et Chimie*, 31 :165, 1851.
75. J. Stecki. Extended capillary wave theory and the ellipsometric coefficient. *J. Chem. Phys.*, 109(12) :5002–5007, 1998.
76. D Beaglehole. Ellipsometric study of the surface of simple liquids. *Physica*, 100B :163–174, 1980.
77. P. Drude. *Annales de physique*, 43 :126, 1891.
78. B.J.A. Zielinska, D. Bedeaux, and J. Vlieger. *Physica A*, 107 :91, 1981.
79. V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta. Structure and phase transitions in langmuir monolayers. *Rev. of Mod. Phys.*, 71(3) :779–819, 1999.
80. A Pockels. *Nature*, 43 :437, 1891.
81. J Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.*, 39, 1917.
82. C.M. Knobler and R.C. Dessai. *Annu. Rev. Phys.*, 43 :207, 1992.
83. M Losche and H Mohwald. *Rev. Sci. Instrum.*, 55, 1984.
84. V.T. Moy, D.J. Keller, H.E. Gaub, and H.M. McConnell. *J. Chem. Phys.*, 90 :3198, 1986.
85. S. Hénon and J. Meunier. *Rev. Sci. Instrum*, 62 :936, 1991.
86. N.K. Adam. *Proc. R. Soc. London A*, 101 :516, 1922.
87. W. D. Harkins, T. F. Young, and G. E. Boyd. *J. Chem. Phys.*, 8 :954, 1940.
88. E. Perez, F. Pincet, M. Goldmann, C. Mioskowski, and L. Lebeau. Translational order in liquid-expanded lipid monolayers functionalized with nucleosides. *Eur. Phys. J B*, 6 :1–4, 1998.
89. A. M. Bibo and I. R. Peterson. Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids. *Adv. Mater.*, 2(6/7) :309–311, 1990.
90. L. Landau and E. Lifschitz. *Statistical physics*. Pergamon Press, New York, 1980.
91. V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M. C. Shih, M. Durbin and P. Dutta. Tilted phases of fatty acid monolayers. *J. Chem. Phys.*, 102(23) :9412–9422, 1995.
92. I. R. Peterson, R. M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W. G. Bouwman, and K. Kjaer. Chiral herringbone symmetry breaking in water-surface monolayers. *Phys. Rev. E*, 53(1) :667–673, 1996.
93. M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zschack, and Dutta P. *J. Chem. Phys.*, 96 :1556, 1992.

94. R. D. Smith and J. C. Berg. The collapse of surfactant monolayers at the air-water interface. *J. Coll. Int. Sci.*, 74(1) :273–286, 1980.
95. G.M. Bommarito, W.J. Foster, P.S. Pershan, and M.L. Schlossman. *J. Chem. Phys.*, 105 :5265, 1996.
96. J. Kmetko, A. Datta, G. Evmenenko, and P. Dutta. The effects of divalent ions on langmuir monolayer and subphase structure : A grazing-incidence diffracton and bragg rod study. *J.Phys. Chem. B*, 105 :10818–10825, 2001.
97. F. Leveiller, D. Jacquemain, D. Lahav, L. Leiserowitz, M. Deutsch, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen. *Science*, 252 :1532, 1991.
98. F. Leveiller, C. Bohm, D. Jacquemain, H. Mohwald, L. Leiserowitz, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen. *Langmuir*, 10 :819, 1994.
99. J. Kmeto, A. Datta, G. Evmenenko, M.K. Durbin, A. Richter, and P. Dutta. *Langmuir*, 17 :4697, 2001.
100. A. Datta, J. Kmetko, C.J. Yu, A.G. Richter, K.S. Chung, J.M. Bai, and P. Dutta. *J.Phys. Chem. B*, 104 :5797, 2000.
101. V Dupres, S Cantin, F Benhabib, F Perrot, Fontaine, M Goldmann, J Daillant, and O Konovalov. Superlattice formation in fatty acid monolayers on a divalent ion subphase : the role of chain length, temperature and subphase concentration. *Langmuir*, 2003.
102. X. Wen. *Nature*, 355 :426, 1992.
103. T. Hwa, E. Kokufuta, and T. Tanaka. *Phys. Rev. A*, 44 :R2235, 1991.
104. C.F. Schmidt. *Science*, 259 :952, 1993.
105. Y Kantor, M. Kardar, and D.R. Nelson. Statistical mechanics of tethered surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 57 :791–794, 1986.
106. C. Fradin, J. Daillant, A. Braslau, L. Luzet, M. Alba, and M. Goldmann. Microscopic measurement of the linear compressibilities of two dimensional fatty acid mesophases. *Eur. Phys. J. B*, 1 :57–69, 1998.
107. D.R Nelson and B.I. Halperin. Dislocation-mediated melting in two dimensions. *Phys. Rev. B*, 19 :2457–2484, 1979.
108. K.D. Collins and M.W. Washabaugh. The hofmeister effect and the behaviour of water at interfaces. *Quarterly Review of Biophysics*, 18 :323–422, 1985.
109. M.G. Cacace, E.M. Landau, and J.J Ramsden. The hofmeister series : salt and solvent effects on interfacial phenomena. *Quarterly Review of Biophysics*, 30 :241–277, 1997.
110. B.W. Ninham and V. Yaminsky. Ion binding and ion specificity : The hofmeister effect and onsager and lifshitz theories. *Langmuir*, 13 :2097–2108, 1997.
111. P.K. Weissenborn and R. J. Pugh. Surface tension of aqueous solutions of electrolytes : Relationship with ion hydration, oxygen solubility, and bubble coalescence. *J. Colloid and Interface Sc.*, 184 :550–563, 1996.

112. P.K. Weissenborn and R. J. Pugh. Surface tension and bubble coalescence phenomena of aqueous solutions of electrolytes. *Langmuir*, 11 :1422–1426, 1995.
113. A.A Abramzon and R.D. Gaukhberg. Surface tension of salt solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 66 :1139–1146, 1993.
114. A.A Abramzon and R.D. Gaukhberg. Surface tension of salt solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 66 :1315–1320, 1993.
115. A.A Abramzon and R.D. Gaukhberg. Surface tension of salt solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 66 :1473–1480, 1993.
116. L. Onsager and N.N.T Samaras. The surface tension of debye-huckel electrolytes. *Phys. Rev. Lett.*, 2 :228–236, 1934.
117. J Mahanty and B.W. Ninham. *Dispersion Forces*. Academic Press : London, 1976.
118. M. Bostrom, R.M. Willimas, and B.W. Ninham. Surface tension of electrolytes : Specific ion effects explained by dispersion forces. *Langmuir*, 17 :4475–4478, 2001.
119. R.A Stairs. *Can. J. Phys.*, 73 :781, 1995.
120. P Jungwirth and D.J. Tabias. Molecular structure of salt solutions : A new view of the interface with implications for heterogeneous atmospheric chemistry. *J. Phys. Chem. D*, pages 10468–10472, 2001.
121. R.S. Becker, J.A. Golovchenko, and J. R. Paterl. X-ray evanescent-wave absorption and emission. *Phys. Rev. Lett.*, 50 :153–156, 1983.
122. M. Brunel. Fluorescence x en incidence rasante : Application au trace des profils d'implantation. *Acta Crst. A*, 42 :304–309, 1986.
123. M.O. Krause and J.H. Olivier. Natural widths of atomic k and l levels, ka ray lines and several kll auger lines. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 8 :329, 1979.
124. D.K.G. de Boer. Glancing-incidence x-ray fluorescence of layered materials. *Phys. Rev. B*, 44 :498–511, 1991.
125. H.P. Urbach and P.K. de Bokx. Calculation of intensities in grazing-emission x-ray fluorescence. *Phys. Rev. B*, 53 :3752–3563, 1996.
126. H.P. Urbach and P.K. de Bokx. Grazing emission x-ray fluorescence from multilayers. *Phys. Rev. B*, 63 :085408, 2001.