HAL
open science

# Facettage des phases cubiques lyotropes. Elastomères étudiés par RMN. Transition vitreuse dans les polymères en volume et en films minces. Fluage dans un système élastique désordonné

Paul Sotta

## To cite this version:

Paul Sotta. Facettage des phases cubiques lyotropes. Elastomères étudiés par RMN. Transition vitreuse dans les polymères en volume et en films minces. Fluage dans un système élastique désordonné. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2005. tel-00009614

**HAL Id: tel-00009614**

**https://theses.hal.science/tel-00009614**

Submitted on 28 Jun 2005

**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.

Université Paris XI

**Habilitation à diriger des Recherches**

**Paul Sotta**

---

# Facettage des phases cubiques lyotropes
# Élastomères étudiés par RMN
# Transition vitreuse dans les polymères en volume et en film mince
# Fluage dans un système élastique désordonné

---

Soutenance le 27 Juin 2005

**Jury :**

| | |
|---|---|
| Mme. Françoise Lauprêtre | Rapporteur |
| Mme. Liliane Léger | |
| M. Jean-Pierre Cohen-Addad | Rapporteur |
| M. Christian Ligoure | Rapporteur |
| M. Élie Raphael | |

# Table des matières

**Introduction** **7**

**1 Facettage des phases cubiques lyotropes** **11**

Introduction . . . . . 11

1.1 Facettage de bulles incluses dans des monocristaux . . . . . 12

1.2 Facettage de gouttes monocristallines . . . . . 15

1.2.1 Diagramme de phase température/humidité . . . . . 16

1.2.2 Cristaux obtenus par croissance dendritique rapide . . . . . 19

1.2.3 Indexation des facettes . . . . . 21

1.2.4 Escaliers du diable . . . . . 25

1.2.5 Forme des facettes . . . . . 26

1.3 Croissance et morphologie . . . . . 27

1.3.1 Croissance lente à partir d'un germe . . . . . 27

1.3.2 Influence de l'humidité . . . . . 29

1.3.3 Cinétique de croissance en l'absence de phase lamellaire . . . . . 33

1.3.4 Mouvement des surfaces au cours de la croissance . . . . . 35

1.4 Transition rugueuse . . . . . 37

1.4.1 Interactions entre marches en élasticité isotrope . . . . . 38

1.4.2 Élasticité de type smectique . . . . . 40

**2 Élastomères** **41**

Introduction . . . . . 41

2.1 Contexte . . . . . 43

2.1.1 Élasticité caoutchoutique . . . . . 44

2.1.2 Inhomogénéités . . . . . 47

2.2 Généralités sur la RMN . . . . . 48

2.2.1 RMN du deutérium : interaction et hamiltonien . . . . . 48

2.2.2 RMN des protons : couplages dipolaires . . . . . 50

2.2.3 Évolution temporelle . . . . . 50

2.2.4 Effet des mouvements moléculaires . . . . . 51

2.2.5 Échos de spin . . . . . 53

2.2.6 Dynamique dans les polymères. Propriétés pseudo-solides . . . . . 55

2.3 Réseaux modèles et RMN du deutérium . . . . . 56

2.3.1 Systèmes étudiés : réseaux modèles de PDMS. . . . . 56
2.3.2 Propriétés pseudo-solides. . . . . 57
2.3.3 Mesure du $T_{2\text{eff}}$. Élargissement homogène et inhomogène. . . . . 58
2.3.4 Modèle gaussien pour les élastomères . . . . . 60
2.3.5 Analyse des fonctions de relaxation . . . . . 62
2.3.6 Mouvements lents . . . . . 64
2.4 Orientation induite dans un élastomère étiré. . . . . 65
2.4.1 Modèle de champ moyen pour l'orientation induite . . . . . 68
2.4.2 Comparaison aux résultats expérimentaux . . . . . 71
2.4.3 Variation de l'orientation induite en fonction de la concentration. . . . . 73
2.5 Simulations numériques . . . . . 73
2.5.1 Description des simulations . . . . . 74
2.5.2 Résultats . . . . . 75
2.6 Élastomères SBR vulcanisés et RMN des protons . . . . . 79
2.6.1 Propriétés pseudo-solides : expérience d'échange. . . . . 79
2.6.2 Mesure du $T_{2\text{eff}}$ . . . . . 82
2.6.3 Mesure des interactions dipolaires résiduelles . . . . . 83
2.6.4 Relaxation des protons observée après transfert d'aimantation aux $^{13}$C (« $^{13}$C-edited $^{1}$H transverse relaxation »). . . . . 84
2.6.5 Nœuds chimiques et nœuds physiques. . . . . 87
2.6.6 Relaxation transversale des protons obtenue dans une séquence d'échos de spins. . . . . 89
2.6.7 Taux de transfert de l'aimantation longitudinale des protons des groupes CH aux groupes $CH_2$ . . . . . 89
2.6.8 Taux de transfert d'aimantation des protons aux $^{13}$C . . . . . 91
2.7 Conclusion . . . . . 93

**3 Polymères près de la transition vitreuse 95**
Introduction . . . . . 95
3.1 Modèle de Long et Lequeux pour la transition vitreuse . . . . . 97
3.1.1 Équation de WLF . . . . . 97
3.1.2 Transition vitreuse en volume et percolation . . . . . 99
3.1.3 Échelle caractéristique $N_c$ . . . . . 102
3.1.4 Différentes mesures de la distribution des temps de relaxation . . . . . 103
3.1.5 Rôle des seuils de percolation . . . . . 104
3.2 Percolation dans un système d'épaisseur finie . . . . . 105
3.2.1 Rappel de quelques concepts de base sur la percolation . . . . . 105
3.2.2 Description du système et de l'algorithme utilisé . . . . . 110
3.2.3 Seuil de percolation dans le plan d'un film d'épaisseur $h$ . . . . . 111
3.2.4 Corrélation entre les deux faces d'un film d'épaisseur $h$ . . . . . 113
3.2.5 Statistique des amas dans un film d'épaisseur $h$ . . . . . 117
3.3 Transition vitreuse dans les films minces de polymères . . . . . 124

3.3.1 Films minces librement suspendus . . . 125
3.3.2 Films en interaction forte avec leur substrat . . . 126
3.3.3 Film polymère adsorbé . . . 128
3.3.4 Temps de relaxation dominant en fonction de l'énergie d'interaction $\kappa$ . . . 129
3.3.5 Temps de relaxation dominant en fonction de la température . . . 131
3.3.6 Décalage de $T_g$ en fonction de l'épaisseur . . . 131
3.4 Élastomères chargés . . . 133
3.4.1 Systèmes étudiés . . . 133
3.4.2 Structure de la matrice élastomère . . . 133
3.4.3 Couche vitreuse à la surface des particules. . . . 134
3.4.4 Courbe maîtresse pour le renforcement . . . 136
3.4.5 Limitations du principe de superposition temps/température . . . 138

**4 Fluage dans un système élastique désordonné 141**
Introduction . . . 141
4.1 Description du modèle . . . 144
4.1.1 Les forces . . . 144
4.2 Évolution temporelle : dynamique moléculaire dissipative . . . 146
4.2.1 Déformation d'un solide isotrope . . . 147
4.2.2 Préparation du système . . . 148
4.3 Résultats . . . 150
4.3.1 Caractérisation dynamique dans le régime linéaire . . . 151
4.3.2 Mesure macroscopique du fluage . . . 152
4.3.3 Réversibilité de la déformation résiduelle . . . 155
4.3.4 Évolution de l'énergie dans le système . . . 155
4.3.5 Déplacements non affines . . . 156
4.3.6 Relaxation de la contrainte sous cisaillement . . . 162
4.3.7 Mesure du module en fréquence . . . 163
4.4 Conclusion et perspectives . . . 166

**5 Projets 169**
5.1 Élastomères chargés au noir de carbone. Fluage. . . . 170
5.1.1 Introduction . . . 170
5.1.2 Déformation irréversible, fluage . . . 171
5.1.3 Mesures par RMN . . . 171
5.1.4 Déformation non-affine étudiée par diffusion de rayonnement aux petits angles. 172
5.2 Autres systèmes nanocomposites . . . 173
5.2.1 Composites polymères/Nanoparticules inorganiques . . . 173
5.3 Transition vitreuse dans des copolymères blocs . . . 174
5.4 Modélisation. . . . 175
5.4.1 Propriétés non linéaires, plasticité des élastomères chargés . . . 175
5.4.2 Résistance à la déchirure . . . 175

5.4.3 Étirage à froid des polymères vitreux. . . . . 176

**Bibliographie** **176**

# Introduction

J'ai été recruté au Laboratoire de Physique des Solides en 1988, après ma thèse effectuée de 1985 à 1987. Mon travail de thèse portait sur l'étude de l'ordre orientationnel induit sous étirement dans des matériaux élastomères modèles, caractérisés par RMN du deutérium.

Mon activité de recherche s'est ensuite développée autour de plusieurs thématiques principales qui sont illustrées dans les différents chapitres de ce mémoire. Le découpage n'est pas chronologique mais thématique, différentes parties de mon travail de recherche ayant souvent été menées de front.

Tout d'abord (**Chapitre 2**), mon intérêt pour les polymères envisagés à haute température (c'est à dire typiquement au moins 70° au dessus de $T_g$) s'est poursuivi, en tant que systèmes présentant des propriétés intermédiaires entre solide et liquide, selon les échelles spatiales et temporelles auxquelles on les considère. Une des questions générales posées par ces systèmes est la compréhension de leurs propriétés physiques et mécaniques (viscoélasticité, élasticité caoutchoutique dans le cas de systèmes réticulés) au niveau microscopique, c'est à dire en termes de la densité d'énergie élastique stockée dans ces matériaux, à l'échelle des chaînes polymères. La question se pose plus généralement pour des chaînes polymères placées dans différentes situations de confinement. La technique expérimentale principale que j'ai mise en œuvre est la RMN, avec différentes méthodes s'appliquant aux milieux liquides partiellement organisés, polymères et cristaux liquides (ou « fluides complexes »), qui présentent des propriétés intermédiaires entre liquides et solides. En particulier, dans ce cadre, mon séjour de plus d'un an dans le groupe du Prof H.W. Spiess au Max-Planck-Institut für Polymerforschung (Mainz, Allemagne, 1995-1996) m'a permis de travailler dans un environnement où étaient abordés de nombreuses questions, à la fois fondamentales et appliquées sur la physique des polymères, par des techniques diverses. En particulier, j'ai pu étendre ma compétence à un certain nombre de techniques spécifiques à la RMN en milieu solide (RMN multidimensionnelle, rotation à l'angle magique). Parallèlement à ces travaux expérimentaux, j'ai également abordé différentes techniques de simulation numérique, en particulier Monte Carlo sur réseau, pour en approfondir les interprétations.

Parallèlement, l'environnement du Laboratoire de Physique des Solides m'a conduit à m'intéresser à d'autres systèmes de la matière molle présentant des propriétés intermédiaires entre liquides et solides, les cristaux liquides. Mon intérêt pour ces systèmes était motivé au départ par l'étude des liens entre la dynamique locale et la stabilité des différentes phases cristallines liquides. À partir de cette question générale, j'ai abordé différents aspects de la physique des cristaux liquides : changements de phases, défauts topologiques, instabilités, croissance. J'ai été également attiré par la géométrie fascinante de certaines de ces phases, et j'ai initié et joué un rôle actif dans le développement d'une série d'études expérimentales centrées sur le facettage des cristaux liquides

de structure tridimensionnelle (**Chapitre 1**).

Mes travaux plus récents (2001-2004) s'inscrivent pour une bonne part dans la continuité de mes travaux précédents sur les polymères. Partant des polymères à l'état liquide, c'est une évolution naturelle de s'intéresser aux régimes plus basse température et aux systèmes composites. Je prends actuellement une part active dans le développement du « Pôle Polymères » du Laboratoire de Physique des Solides, qui est un groupe expérimental et théorique dont le développement a été initié depuis l'arrivée de D. Long au Laboratoire (2001), autour d'une thématique fédératrice centrée sur l'étude du comportement des polymères près de la transition vitreuse, et l'étude du comportement de systèmes polymères dans lesquels les phénomènes liés à la transition vitreuse jouent un rôle important. Mes contributions à ce jour concernent plus particulièrement la transition vitreuse dans les films minces de polymères et aux interfaces (il s'agit ici d'un travail théorique et numérique en collaboration avec D. Long) (**Chapitre 3**), l'étude du renforcement et de la plasticité dans les élastomères renforcés à la silice et au noir de carbone. Je présente aussi au Chapitre 3 un travail expérimental réalisé en collaboration avec F. Lequeux et H. Montès (ESPCI). Un autre aspect relié à l'étude des élastomères chargés est la modélisation de la plasticité dans les systèmes élastiques désordonnés, que je poursuis en collaboration avec D. Long (**Chapitre 4**).

Au **Chapitre 5**, je présente enfin mes travaux principaux en cours et en projet.

Je souhaite par ailleurs mentionner ici brièvement deux travaux qui ne sont pas développés dans la suite, pour ne pas multiplier le nombre de chapitres.

### Copolymères diblocs en phase lamellaire

Lors de mon séjour au MPI-Polymerforschung, une équipe travaillait sur le comportement non-linéaire des phases lamellaires formées par les copolymères diblocs symétriques, sous cisaillement de grande amplitude [174, 175]. L'orientation macroscopique obtenue dépend de la fréquence et de l'amplitude du cisaillement, ainsi que de la température. Les premières interprétations avancées pour rendre compte de ces effets attribuaient un rôle important aux enchevêtrements.

En liaison avec ces expériences, il m'était apparu important d'observer la conformation des chaînes par RMN, l'idée directrice étant que la présence d'enchevêtrements dans une telle structure orientée pourrait se traduire par un étirement local des chaînes. Pour cela, j'ai utilisé à la fois la RMN du deutérium et la rotation à l'angle magique synchronisée avec la position angulaire du rotor (" rotor synchronized MAS " NMR) [62, 63], qui est une méthode de RMN du 13C à haute résolution en phase solide sensible à l'anisotropie des tenseurs de déplacement chimique, méthode que j'ai également adaptée à l'étude des couplages dipolaires entre protons [149]. Les systèmes étudiés sont des copolymères symétriques poly(styrène)-bloc-poly(isoprène) (PS-PI). Le résultat principal obtenu est qu'on ne détecte pas d'orientation mesurable des chaînes, ni dans le bloc solide (PS) ni dans le bloc mobile (PI), y compris dans les régimes où le comportement viscoélastique sous cisaillement indiquerait la présence d'enchevêtrements. L'anisotropie observée n'est pas liée à l'orientation à l'échelle des chaînes polymères, mais à l'anisotropie de susceptibilité magnétique de la structure lamellaire elle-même. La conformation moyenne des blocs dans la structure lamellaire reste très proche d'une conformation gaussienne isotrope.

Ce résultat illustre la nécessité de combiner plusieurs approches RMN dans les systèmes po-

lymères composites en général, pour distinguer sans ambiguïté les effets magnétiques dus aux structures et les effets qui reflètent réellement le comportement des chaînes polymères. Ces différents effets sont de toute façon ici très fins et d'ordre de grandeur assez comparable.

### Polymères confinés dans un tube, étudiés par Monte Carlo

Le comportement de brosses de polymères neutres greffés sur des surfaces solides a été étudié par RMN au Laboratoire de Physique des Solides (M. Zeghal, B. Deloche, en coll. avec P. Auroy) [171, 172, 173]. Cependant, le lien entre la distribution d'orientation des segments de chaîne (obtenue par RMN) et la conformation de la brosse (prévue théoriquement et/ou obtenue par diffusion des neutrons) n'est pas direct. Il m'avait alors paru intéressant de réaliser des simulations numériques, dans le but de décrire le passage du régime bon solvant (dans lequel les chaînes sont étirées au dessus de la surface) au régime mauvais solvant (dans lequel les chaînes sont « aplaties » sur la surface, avec une orientation moyenne des monomères parallèles à la surface, comme le montrent les expériences de RMN réalisées). Une équipe au Laboratoire de Physique théorique des Liquides (Université Pierre et Marie Curie, Jussieu) (J.M. Victor, A. Lesne) me semblait disposer des outils adéquats, à la fois du point de vue numérique et théorique [71]. Ce problème s'est avéré difficile. Comme un préalable, nous avons étudié numériquement la statistique d'une chaîne auto-évitante confinée dans un pore [147]. J'ai mis au point un algorithme de *Monte-Carlo biaisé* qui permet de forcer le système à échantillonner tout l'espace des phases, y compris des configurations denses, très peu probables. On a ainsi établi numériquement la distribution bidimensionnelle $P(z, m)$, probabilité pour la chaîne d'avoir une longueur $z$ *et* un nombre de contacts $m$. Cette distribution permet d'établir l'expression d'échelle numérique de l'énergie libre de Flory du système, en fonction du paramètre $z$ et de la température $T$ ou, de façon équivalente, du paramètre de Flory $\chi$ [146]. On peut alors étudier la transition coil-globule, qui est ici continue. Le maximum de la distribution de probabilité $P(\rho, \chi)$, exprimée en fonction de $\chi$ et de la densité $\rho$ à l'intérieur de la chaîne, se déplace continûment vers l'état globulaire lorsque $\chi$ augmente (lorsque $T$ diminue), alors que pour des chaînes longues, non confinées, la distribution est bimodale dans un certain intervalle de valeurs de $\chi$ (ou de $T$), ce qui donne lieu à une transition du premier ordre.

# Chapitre 1

# Facettage des phases cubiques lyotropes

## Introduction

Mon intérêt pour les cristaux liquides a été motivé au départ par l'étude des relations entre la dynamique locale et la stabilité des différentes phases cristallines liquides (mésophases). Je me suis également intéressé aux changements dynamiques et topologiques précurseurs des changements de phase et à des questions concernant la topologie de l'arrangement moléculaire dans les phases lyotropes.

Dans ce cadre général, j'ai abordé différentes questions : formation et la stabilité des mésophases hexagonales colonnaires dans des composés à très courtes chaînes [161], topologie des phases cubiques lyotropes [65], phases lamellaires à défauts [70], plus récemment phases cristallines liquides minérales formées par des suspensions aqueuses de pentoxyde de vanadium [113].

En collaboration avec P. Oswald (ENS Lyon), j'ai participé à plusieurs études sur les mécanismes de changements de phase dans les systèmes lyotropes, la question générale étant de savoir par quels processus s'opèrent les changements structuraux et topologiques lors des transitions. J'ai adapté la technique de la croissance directionnelle en gradient de température à l'étude de systèmes lyotropes. Cette technique a permis d'obtenir des monocristaux planaires de la phase hexagonale, et d'étudier l'instabilité de Mullins-Sekerka près du point azéotrope de la transition hexagonale/isotrope dans le système binaire $C_{12}EO_6/H_2O$ (thèse de L. Sallen, ENS Lyon) [111, 131]. J'ai également participé à l'étude de la transition hexagonale/isotrope dans ce même système, par des mesures de coefficients d'autodiffusion, complétées par des simulations numériques [132]. On a en particulier mis en évidence une proliférations de défauts dans la phase hexagonale à l'approche de la transition, défauts qui sont des ponts connectant les cylindres (thèse de D. Constantin, ENS Lyon) [34]. Cela donne une indication très forte sur le caractère bicontinu de la phase fluide isotrope qui surmonte la phase hexagonale, dans le diagramme de phases de ce système.

Enfin, mon attirance pour les questions géométriques posées par la structure des phases cubiques lyotropes m'a également poussé à m'intéresser à partir de 1991 à la possibilité que ces systèmes présentent un facettage, de façon analogue aux cristaux solides. En effet, ces systèmes présentent des conditions a priori favorables pour de telles observations : richesse des diagrammes

de phase, diffusion moléculaire rapide, maille élémentaire de grande taille. Le facettage des phases cubiques s'est effectivement révélé d'une grande richesse, à la fois pour la compréhension des propriétés physiques de ces systèmes, et pour revisiter des questions de physique statistique très fondamentales (transition rugueuse par exemple) [106, 107]. En particulier, le système binaire $C_{12}EO_6/H_2O$ se prête bien à cette étude : il possède à la température ambiante une phase cubique bien caractérisée, qu'on peut atteindre en variant uniquement la température à partir d'une phase hexagonale ou d'une phase lamellaire, et produit facilement de gros monocristaux. Dans ce système, j'ai été le premier à observer et décrire le facettage de bulles incluses dans des monocristaux cubiques macroscopiques [136]. Après cette première observation, des études plus détaillées ont été développées au Laboratoire, en contrôlant très finement les conditions de formation des monocristaux (collaboration avec P. Pieranski, LPS) [118, 117]. Ce sont ces travaux concernant le facettage des phases cubiques lyotropes que je présente dans ce chapitre.

## 1.1 Facettage de bulles incluses dans des monocristaux

Le système étudié est la phase cubique du mélange binaire $C_{12}EO_6/H_2O$ (le $C_{12}EO_6$ est le surfactant non-ionique : hexa-ethyleneglycol mono n-dodecyl ether). Ce mélange a été abondamment étudié, et son diagramme de phase température/concentration est bien connu [102] (Fig. 1.1).

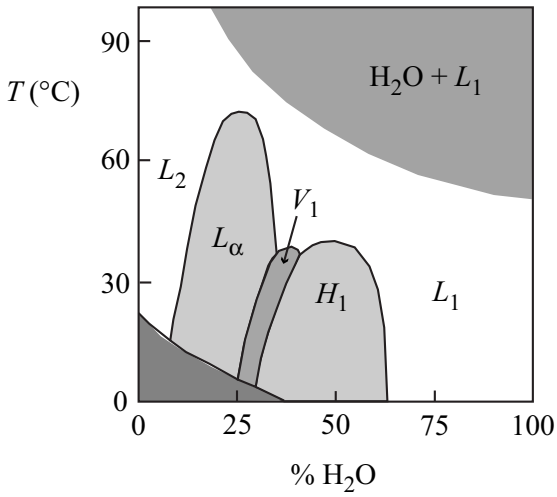


Fig. 1.1 : Diagramme de phase température/concentration en eau du mélange binaire $C_{12}EO_6/H_2O$. $L_\alpha$ : phase lamellaire ; $V_1$ : phase cubique ; $H_1$ : phase hexagonale. Les phases $L_1$ et $L_2$ sont des phases fluides isotropes, désordonnées, de topologie respectivement directe et inverse. Les domaines de coexistence entre les différentes phases ne sont pas indiqués.

La phase cubique notée $V_1$, qui apparaît dans le diagramme de phase entre 64,3 % et 70,2 % $C_{12}EO_6$ en masse à $T = 20^\circ$C, possède le groupe de symétrie Ia3d [92] et peut être représentée par deux labyrinthes bicontinus, imbriqués l'un dans l'autre, séparés par un film d'eau ayant la topologie de la surface minimale infinie périodique G (Fig. 1.2) [27]. En diffraction X, on peut indexer jusqu'à 15 pics de Bragg [122]. Le paramètre de maille est $a = 11,8$ nm à 20 °C. Cette phase cubique forme assez facilement des monocristaux de grande taille, voire de taille macroscopique,

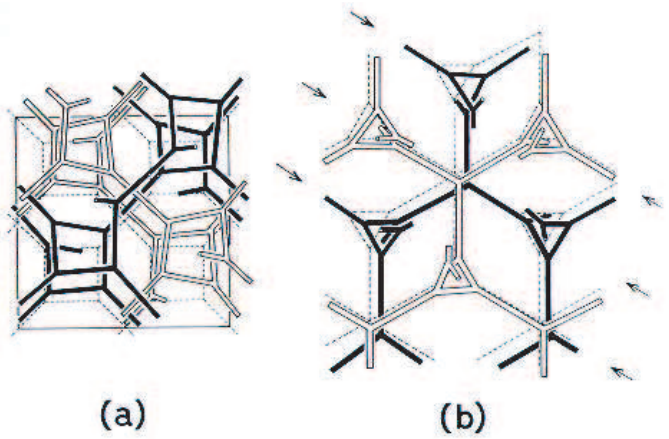


FIG. 1.2 : Modèle de structure de la phase cubique du mélange binaire $C_{12}EO_6/H_2O$ de groupe d'espace Ia3d (voir les références [91, 122]). Les canaux blancs et noirs représentent le cœur de chacun des labyrinthes interpénétrés de surfactant. (**a**) Vue selon un axe $< 100 >$ (axe hélicoïdal d'ordre 4). Le carré en trait plein représente les limites de la maille élémentaire. (**b**) Vue selon un axe $< 111 >$ (axe de symétrie d'ordre 3). Les plans réticulaires $\{211\}$ sont indiqués par des flèches (figure tirée de la référence [122]).

comme cela est montré ici. La phase cubique apparaît entre les phase lamellaire et hexagonale, et il existe un intervalle de concentration dans lequel on passe successivement dans les trois phases hexagonale $\rightarrow$ cubique $\rightarrow$ lamellaire lorsqu'on augmente la température à concentration $c$ donnée.

Les observations présentées ici ont été faites avec un microscope binoculaire (stéréoscopique) sur des échantillons de concentration en masse $66,25$ % $C_{12}EO_6$ placés dans des tubes cylindriques. Les échantillons sont d'abord portés à une température de 45 à 50°C pendant plusieurs jours, puis recuits pendant plusieurs semaines dans la zone de coexistence hexagonal/cubique. Des bulles sont présentes sur les parois, ou peuvent être introduites à l'aide d'une pipette.

La FIG. 1.3 montre un ensemble de bulles de différentes tailles (de 200 à 600 $\mu$m), qui ont une forme polyédrique très symétrique. L'orientation des différentes bulles reste la même sur près d'un cm, ce qui indique que toutes ces bulles sont incluses dans un même monocristal. La FIG. 1.4 montre une bulle de diamètre 3 mm environ, de forme polyédrique très régulière, vue suivant les différents axes de symétrie du polyèdre.

Le polyhèdre observé correspond à un modèle construit avec la famille de plans réticulaires $\{211\}$ (FIG. 1.5). Ces plans réticulaires jouent un rôle particulier dans la structure. Compte tenu des règles d'extinction du groupe d'espace Ia3d, le premier pic de Bragg correspond précisément aux réflexions sur les plans $\{211\}$, qui ont une distance interréticulaire $d = a/\sqrt{6} = 4,8$ nm (avec $a = 11,8$ nm). L'absence du pic de Bragg (200) (qui serait compatible avec une structure centrée) s'explique par exemple par la présence des axes hélicoïdaux d'ordre 4 normaux aux directions $< 100 >$. La distance interréticulaire effective le long des directions $< 100 >$ est donc $a/4 = 2,95$ nm au lieu de $a/2$. De même, la présence de plans de glissement perpendiculaires à $< 110 >$ conduit à une distance $a/2\sqrt{2} = 4,17$ nm au lieu de $a/\sqrt{2}$ dans cette direction. Les pics de Bragg $\{211\}$ sont aussi les pics les plus intenses. Les plans $\{211\}$ sont donc les plans réticulaires les plus denses, avec la plus grande distance interréticulaire. Ce résultat ne dépend pas du modèle adopté pour décrire l'arrangement moléculaire dans la structure, mais est la traduction directe des données

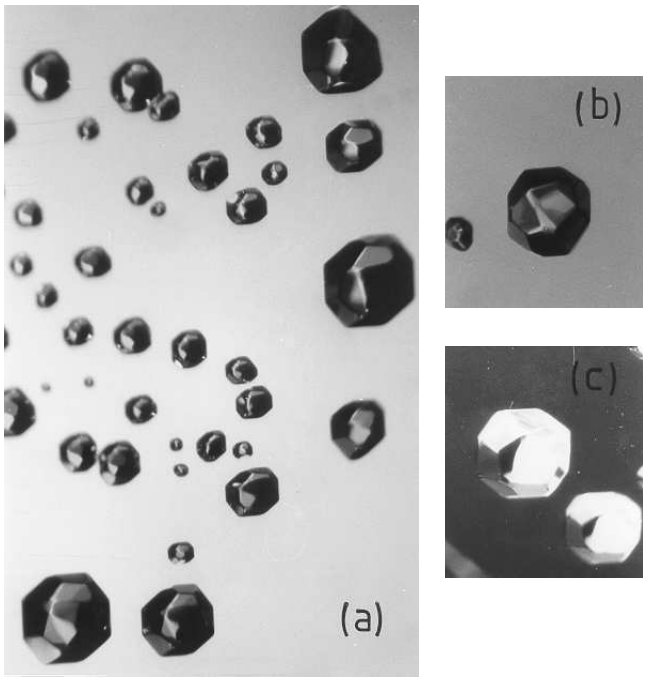


FIG. 1.3 : Bulles d'air incluses dans un monocristal cubique. Les diamètres des bulles facettées vont de 200 à 600 $\mu$m. Les orientations des différentes bulles sont corrélées sur près de 1 cm, ce qui indique qu'elles sont incluses dans le même monocristal.

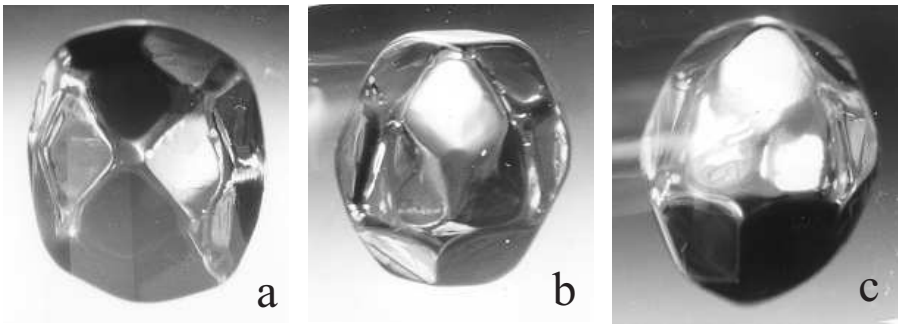


FIG. 1.4 : Bulle de diamètre 3 mm environ : **a** : vue selon un axe d'ordre 4, **b** : vue selon un axe d'ordre 3, **c** : vue selon un axe d'ordre 2. La distorsion apparente de la forme du « cristal négatif » est un artefact dû à la prise de vue. La forme réelle est bien isotrope.

cristallographiques. Par ailleurs, l'analyse des diffusions diffuses ([122]) indique que le module de cisaillement d'un axe de symétrie d'ordre 3 à l'autre est relativement faible. Le cisaillement entre plans {211} devrait donc être relativement facile, puisque les axes de symétrie d'ordre 3 (qui sont les axes $< 111 >$) sont contenus dans les plans {211}. Ces plans sont également ceux qui apparaissent le plus souvent en cryofracture ([37]). Enfin, ces plans jouent un rôle important lors des transitions de phase : ils se transforment dans les plans denses de la structure hexagonale adjacente et dans les bicouches de la structure lamellaire, donnant lieu ainsi à des relations d'épitaxie entre ces phases [123, 124]. Toutes ces observations indiquent que la structure de la phase cubique possède des

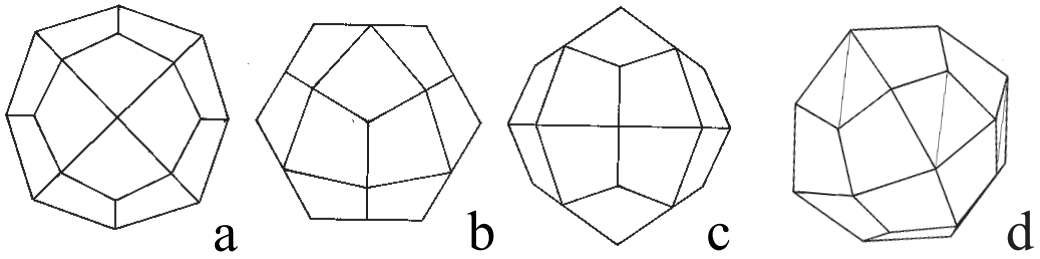


FIG. 1.5 : Polyhèdre modèle construit sur la famille des plans réticulaires {211}, vue selon les différents axes de symétrie. Les vues **a**, **b** et **c** sont à comparer aux vues **a**, **b** et **c** respectivement de la FIG, 1.4, **d** est à comparer à la FIG. 1.3**c**.

réminiscences de la phase lamellaire adjacente, les plans {211} correspondant aux bicouches de la phase lamellaire. On peut alors pousser l'analogie avec la métallurgie des cristaux atomiques « durs » : dans cette analogie, les plans {211} sont les plans atomiques denses, qui correspondent aux plans de fracture facile, avec l'énergie de surface la plus basse.

## 1.2 Facettage de gouttes monocristallines

Les bulles décrites ci-dessus ne sont certainement pas à l'équilibre, en particulier la plus grande (FIG. 1.4), et cela pour au moins trois raisons. Tout d'abord, les bulles sont drainées vers le haut par la poussée d'Archimède. La longueur capillaire $l_c = (2\gamma/\rho g)^{1/2}$, de l'ordre de 2 mm (avec une tension de surface $\gamma \approx 25$ mN/m), est comparable à la taille des bulles considérées, et l'équilibre mécanique n'est donc pas assuré. Ensuite, la courbure de l'interface entraîne une surpression à l'intérieur de la bulle, qui tendra alors à se vider, le cristal liquide étant évidemment perméable à la vapeur d'eau. Enfin, la grande taille des bulles entraîne de très longs temps de mise à l'équilibre par diffusion des molécules de surfactant à l'intérieur du cristal. Avec un coefficient de diffusion $D$ de l'ordre de $10^{-11}$ m$^2$s$^{-1}$ [42, 65], le temps de diffusion sur une distance de l'ordre de 1 mm est $t \approx 10^5$ s.

Une étude plus précise du facettage nécessite donc des conditions permettant à un équilibre de s'établir. Dans les conditions décrites ci-dessous, on observe des gouttes monocristallines de phase cubique lyotrope, en équilibre avec une atmosphère dans laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est contrôlée.

Le montage expérimental (FIG. 1.6) est dérivé d'une cellule étanche qui avait été mise au point par P. Pieranski et al pour étudier des films librement suspendus de cristaux liquides lyotropes.

Des gouttes de surfactant pur sont déposées sur un substrat qui peut être selon le cas une la-

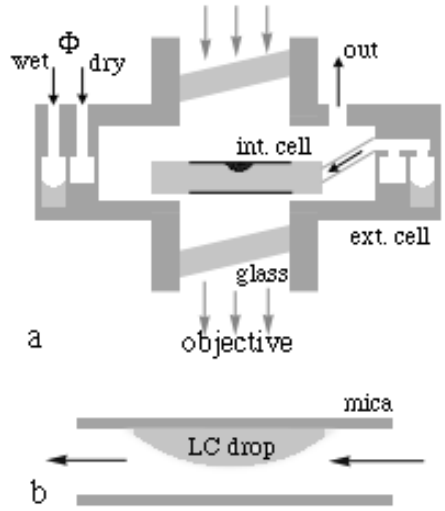


FIG. 1.6 : Schéma du montage expérimental. **a** : Vue générale. **b** : Section de la cellule intérieure.

melle de microscope en verre dégraissée, une lamelle de verre traitée avec une solution hydrofuge pour la rendre non mouillante aux solutions aqueuses, ou encore une feuille de mica fraîchement clivée. Cette lame est fixée sur la partie supérieure d'une cellule en aluminium (cellule interne) de dimensions $3 \times 5 \times 30$ mm munie d'une fenêtre en mica sur sa partie inférieure. Cette cellule interne, qui contient donc l'échantillon, est elle-même placée à l'intérieur d'une cellule étanche en aluminium (cellule externe) dont la température est contrôlée entre l'ambiante et 100°C. L'humidité relative $h$ est définie comme le rapport $h = p/p_s$ de la pression partielle de vapeur d'eau $p$ à la pression de vapeur saturante $p_s$, à la température considérée. Elle est ajustée en amenant au contact de l'échantillon un mélange gazeux de deux flux d'azote, l'un sec (flux $\Phi_{dry}$) et l'autre saturé en vapeur d'eau (flux $\Phi_{sat}$), dont le débit est régulé de façon très précise. L'humidité relative $h = \Phi_{sat}/(\Phi_{sat} + \Phi_{dry})$ est régulée entre 0 et 100 % avec une précision de 0,1 % typiquement. La goutte de surfactant absorbe alors de l'eau jusqu'à ce que l'équilibre entre la solution et la vapeur d'eau soit atteint. Dans le montage à double enceinte, l'équilibre est rétabli en quelques minutes après un changement d'humidité $h$ du mélange gazeux.

L'observation est faite en transmission. Le contour des facettes est le plus visible lorsque la surface observée est un peu en dehors du plan focal du microscope et éclairée par un faisceau légèrement divergent faisant un angle $\psi$ avec l'axe optique, et en utilisant un objectif de faible ouverture. Dans ces conditions, seule une petite zone de la surface de la goutte est illuminée, zone qu'on peut choisir en ajustant l'angle d'incidence du faisceau d'éclairage.

### 1.2.1 Diagramme de phase température/humidité

#### Thermodynamique du système à l'équilibre

L'état d'une goutte du mélange $C_{12}EO_6/H_2O$ est contrôlé par la température $T$ (maintenue constante ici), la pression totale $P_0$, le nombre total de molécules de surfactant $N_s$ et la pression partielle de vapeur d'eau $p$ dans le mélange gazeux $N_2/H_2O$, ou, de façon équivalente, l'humidité

$h = p/p_s$. Le mélange gazeux sert de réservoir de molécules d'eau et fixe le potentiel chimique :

$$\mu_{vap} = \mu(T, p) \approx \mu_0(T) + k_B T \log p \tag{1.1}$$

Le potentiel chimique de l'eau dans la goutte $\mu_{\mathrm{H_2O}}(T, c; i)$ dépend de la composition du mélange $\mathrm{C_{12}EO_6/H_2O}$, décrit par la concentration en eau $c$, et aussi de la structure $i$, c'est à dire de la nature de la phase présente dans la goutte (lamellaire, cubique, ...). $\mu_{\mathrm{H_2O}}(T, c; i)$ doit être une fonction *décroissante* de la concentration en *surfactant* dans le mélange, comme dans n'importe quelle solution ; c'est donc une fonction croissante de $c$. La condition d'équilibre entre la goutte et le mélange gazeux

$$\mu_{\mathrm{H_2O}}(T, c; i) = \mu_{vap}(T, p) \tag{1.2}$$

fixe la concentration en eau dans la goutte. Il en résulte que la concentration $c$ dépend de $p$, $T$ et *de la structure* $i$ de la phase présente dans la goutte (voir FIG. 1.8) :

$$c = c(T, p; i) \tag{1.3}$$

L'état de la goutte est décrit par un potentiel thermodynamique $G(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}, N_s; i)$ qui est une fonction extensive du nombre de molécules de surfactant $N_s$ et s'écrit donc :

$$G = N_s \mu_s(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; i) \tag{1.4}$$

où $\mu_s(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; i)$ peut être considéré comme le potentiel chimique du surfactant (c'est à dire le potentiel thermodynamique rapporté à une molécule de surfactant). $\mu_s$ décroît lorsque $c$ augmente, contrairement au cas de l'eau. Puisque $N_s$ est fixé dans chaque goutte, la phase stable $i$ est celle qui minimise le potentiel chimique $\mu_s$ à $T$, $P_0$ et $\mu_{\mathrm{H_2O}}$ donnés. Lorsque, pour certaines valeurs particulières $(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}})$, on a :

$$\mu_s(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; i) = \mu_s(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; j) \tag{1.5}$$

alors les phases $i$ et $j$ coexistent à l'équilibre et la différence de composition entre ces deux phases est donnée par $\delta c = c(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; i) - c(T, P_0, \mu_{\mathrm{H_2O}}; j)$.

Supposons maintenant que la phase $i$ peut être décrite par une densité d'énergie libre $f(c, T, P_0; i)$. Le potentiel thermodynamique $G$ est relié à $f$ par :

$$G = Vf + P_0 V - \mu_{\mathrm{H_2O}} n_{\mathrm{H_2O}} \tag{1.6}$$

$V$ est le volume total de la goutte, $n_{\mathrm{H_2O}}$ le nombre total de molécules d'eau dans la goutte. Puisque $N_s$ est fixé, il existe une relation entre $V$, $c$ et $n_{\mathrm{H_2O}}$. Le potentiel thermodynamique $G$ est alors une fonction de $n_{\mathrm{H_2O}}$ et la condition d'équilibre (équation (1.2)) s'écrit :

$$\frac{\partial G}{\partial n_{\mathrm{H_2O}}} = 0 \tag{1.7}$$

ce qui fixe le nombre de molécules d'eau à l'équilibre $n^{eq}_{\mathrm{H_2O}}$, ou, de façon équivalente, la concentration $c^{eq}$. Puisque $\partial \mu_s / \partial \mu_{\mathrm{H_2O}} = -n_{\mathrm{H_2O}}/N_s$ (équations (1.4) et (1.6)), une expression plus explicite de la concentration à l'équilibre est :

$$c^{eq} = \frac{n_{\mathrm{H_2O}}}{N_s + n_{\mathrm{H_2O}}} = -\frac{\frac{\partial \mu_s}{\partial \mu_{\mathrm{H_2O}}}}{1 - \frac{\partial \mu_s}{\partial \mu_{\mathrm{H_2O}}}} \tag{1.8}$$

Toutes ces considérations appliquées au cas des phases lamellaire, cubique et hexagonale, sont représentées schématiquement sur les FIG.s 1.7 et 1.8. On note que pour une phase donnée $i$, cette situation est très analogue au problème du gonflement osmotique d'un gel plongé dans un bon solvant [36].

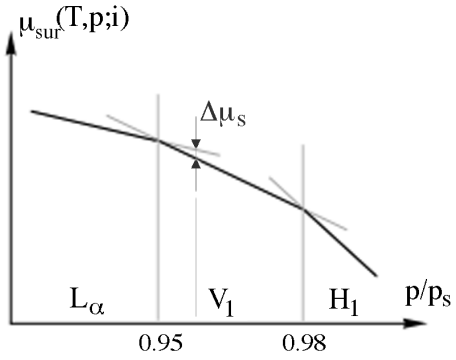


FIG. 1.7 : Variation du potentiel chimique du surfactant $\mu_s(T, p; i)$ en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau, dans chacune des phases.

### Métastabilité et obtension de monocristaux

À $T = 20$ °C, la transition depuis la phase $L_2$ (micellaire inverse) vers la phase $L_\alpha$ (lamellaire) se produit vers $h = 85\%$, et la phase cubique $V_1$ est présente dans l'intervalle d'humidité 95% - 98%. La séquence de phases complète est la suivante : $L_2 - 85\% - L_\alpha - 95\% - V_1 - 98\% - H_1 - 100\% - L_1$, en conformité avec le diagramme de phase de la FIG. 1.1.

Pour trouver les frontières de la phase cubique, il faut tenir compte de la métastabilité des phases lamellaire et hexagonale par rapport à la phase cubique lorsque les gouttes de surfactant ne contiennent pas de poussières et que la surface du substrat est très lisse et hydrophile, comme c'est le cas pour une feuille de mica fraîchement clivée. Une transition directe de la phase lamellaire vers la phase hexagonale se produit à $h = 96,5\%$. À partir du moment où un monocristal cubique apparaît, les limites de la phase cubiques peuvent être déterminées facilement : lorsqu'on abaisse l'humidité en dessous de 95%, on observe que la surface facettée du cristal se détériore, parce qu'elle est envahie par la phase lamellaire. De même, lorsque l'humidité devient supérieure à 98%, la surface du cristal se couvre de phase hexagonale. Ces observations indiquent d'une part que la phase cubique est mouillée par les phases lamellaire et hexagonale, et d'autre part que les barrières de nucléation de la phase cubique à l'intérieur des phases lamellaire ou hexagonale sont bien supérieures à $k_B T$.

La dépendance $c(h)$ de la concentration en eau $c$ en fonction de l'humidité $h$ est différente dans chacune des trois phases $L_\alpha$, $V_1$ et $H_1$, parce que ces phases, considérées comme des solutions d'eau dans du surfactant, ont des structures différentes. Pour une humidité $h$ donnée (qui détermine le

potentiel chimique de l'eau dans le système), la concentration $c$ dépend de la structure de la phase. Dans chaque phase, $c$ est une fonction croissante de $h$. La fonction $c(h)$ est représentée sur la FIG. 1.8. Les courbes noires correspondent au domaine de *stabilité* de chacune des phases, alors

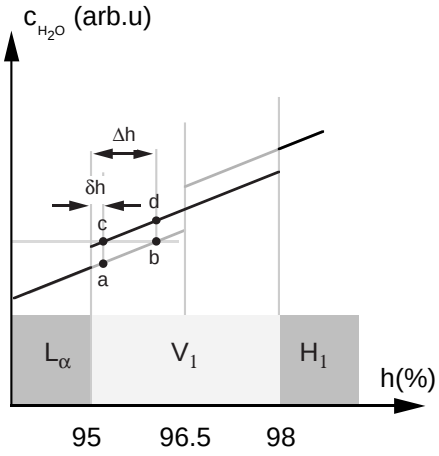


FIG. 1.8 : Concentration en eau $c$ dans la phase en fonction de l'humidité $h$ à température fixée. La transition $L_\alpha \rightarrow V_1$ peut se produire de deux façons distinctes : 1. sur le chemin a → c, la croissance de la phase cubique nécessite l'absorption d'eau parce que la concentration est discontinue. 2. sur le chemin b → c, la concentration $c$ reste constante, de sorte qu'une croissance dendritique rapide a lieu. La limite de métastabilité de la phase lamellaire est $h = 96,5\%$.

que les courbes grises représentent des situations *métastables*. Par exemple, dans l'intervalle 95-98 %, la phase cubique est stable et les phases lamellaire et hexagonale sont métastables. Lors des transitions du premier ordre $L_\alpha \rightarrow V_1$ et $V_1 \rightarrow H_1$, le saut de concentration $\Delta c$ d'une courbe $c(h)$ à l'autre est positif. Dans le diagramme classique température/concentration, ce saut correspond à la largeur du domaine de coexistence. En tirant partie de ce phénomène de métastabilité, des monocristaux de la phase cubique ont été obtenus à partir de gouttes de phase lamellaire par deux méthodes différentes : croissance lente à faible sursaturation à partir d'un germe (chemin a → c sur la FIG. 1.8) ou croissance dendritique rapide à forte sursaturation par nucléation hétérogène (chemin b → c). Un autre paramètre sur lequel on peut jouer est le caractère plus ou moins hydrophile de la surface, qui détermine l'angle de contact de la goutte sur le substrat et donc son rayon de courbure.

### 1.2.2 Cristaux obtenus par croissance dendritique rapide

La première méthode est fondée sur la nucléation hétérogène. Lorsqu'une goutte lamellaire est soumise à une humidité $h$ supérieure à 95%, sa concentration en eau suit la courbe $c(h)$, par exemple jusqu'au point b (chemin a → b sur la FIG. 1.8). Lorsque la sursaturation $\Delta h$ devient assez grande, la phase cubique peut nucléer sur un défaut (poussière ou défaut à la surface du substrat) et on observe alors la croissance dendritique rapide d'un monocristal qui envahit tout le volume de la goutte (voir FIG. 1.9**a**). Ce processus correspond donc au chemin a → b → c sur la FIG. 1.8. Pendant ce processus de croissance rapide, qui dure quelques secondes, la concentration en eau de la goutte reste constante, de sorte que le système commence par sauter du point $b$ au point $c$, le long de l'horizontale b → c. Après la transition, la concentration $c$ de la phase cubique

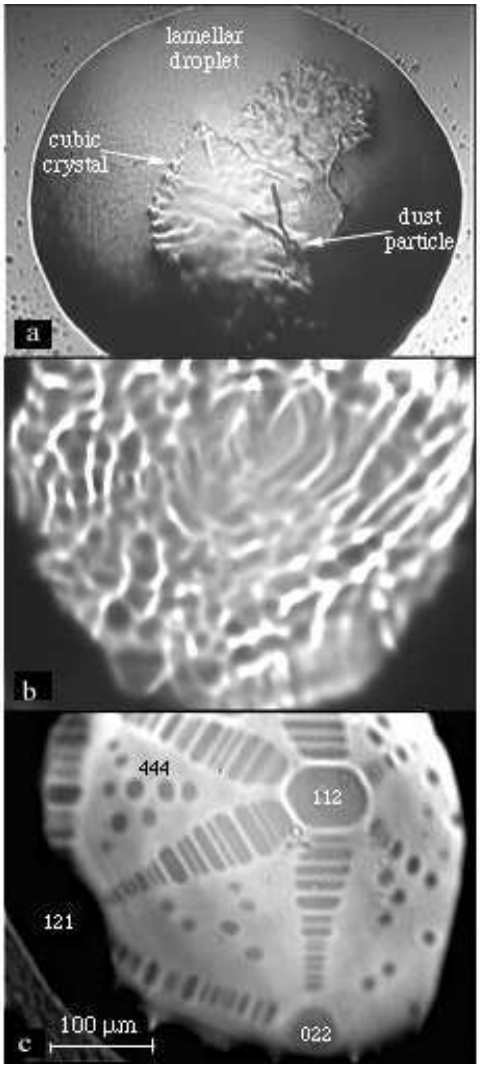


FIG. 1.9 : Facettage d'un monocristal obtenu par croissance dendritique rapide, sur un substrat de verre hydrophobe ($h = 96\%$). **a**. Croissance dendritique rapide de la phase cubique à l'intérieur d'une goutte lamellaire. Le centre de nucléation est une particule de poussière. **b**. Immédiatement après la croissance, la surface du cristal est très irrégulière et ne montre pas de facettes. **c**. Après relaxation à humidité fixée pendant environ 1 heure, un grand nombre de facettes d'indices de Miller différents se forment, en coexistence avec des zones rugueuses.

s'équilibre en augmentant de nouveau jusqu'au point d. Après un temps de relaxation de l'ordre de 15 min, la surface des monocristaux, au début très irrégulière (Fig. 1.9**b**), redevient lisse et des facettes commencent à se former (Fig. 1.9**c**).

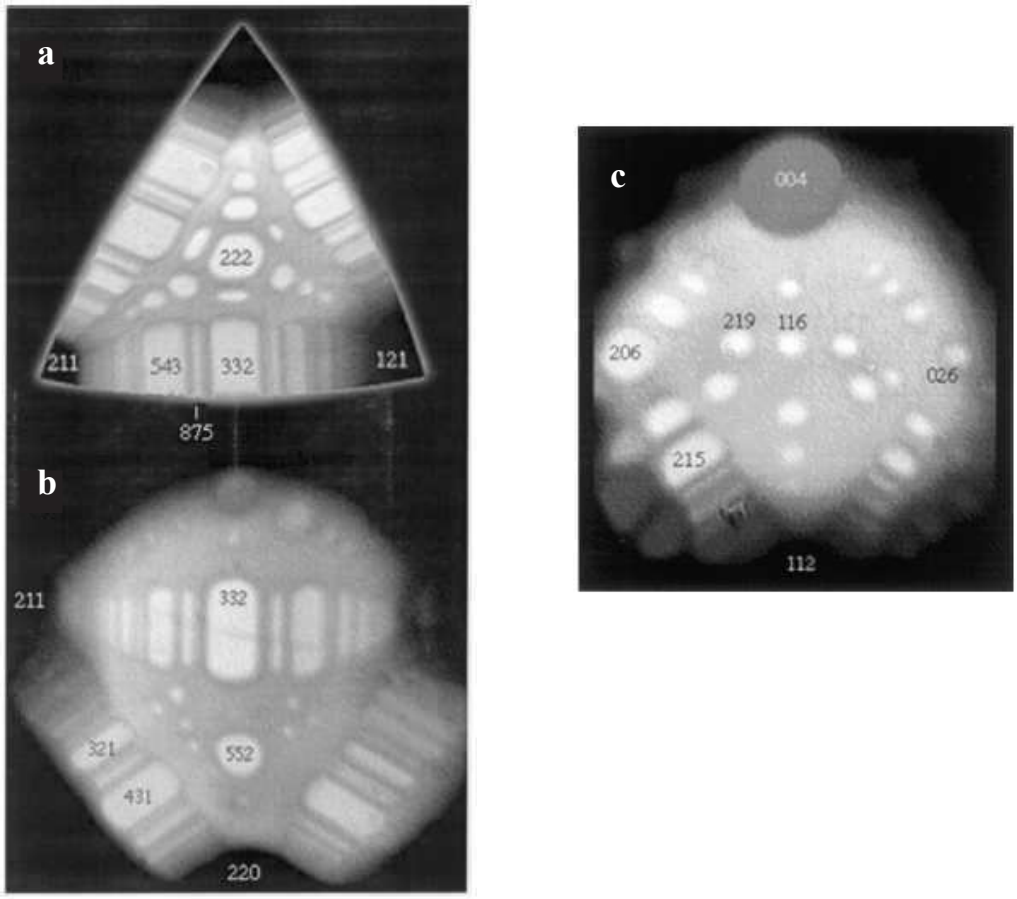


Fig. 1.10 : Vues d'un monocristal facetté sur substrat de verre hydrophobe L'angle de contact est de l'ordre de 30°. **a** : au voisinage d'une facette principale (222) ; **b** : dans l'espace angulaire compris entre les facettes (220), (211) et (121). On note la présence de chemins faits d'une succession de facettes à arêtes parallèles, reliant les facettes (211) et (121) en **a** et (211) et (220) en **b**. **c** : dans la région comprise entre les facettes (004) et (112). On note que les facettes (206) et (026) n'ont pas la même extension.

Sur un substrat traité avec une solution hydrofuge, l'angle de contact des cristaux est de l'ordre de 30°. On obtient donc de cette façon une goutte hémisphérique de diamètre apparent de l'ordre de 1 mm, avec un angle de contact assez grand, de l'ordre de $\theta \approx 30^{\circ}$C, ce qui permet d'observer une surface dont les normales couvrent une large fraction de l'espace angulaire. Le rayon de courbure de la goutte est donc aussi de l'ordre de 1mm. Un ou deux jours de recuit sont nécessaires pour obtenir le facettage montré sur la Fig. 1.10. Les facettes coexistent avec des régions rugueuses, et restent stables tant que la température et l'humidité sont maintenues constantes.

### 1.2.3 Indexation des facettes

Le point le plus frappant sur les Fig.s 1.9 et 1.10 est le très grand nombre de facettes d'indices de Miller différents, qui forment un arrangement très symétrique, similaire à un diagramme de

Laue.

Sur la FIG. 1.9**c**, la facette située au sommet du cristal est la facette (112). Cette orientation cristalline est la plus fréquente. Elle s'explique par les règles d'ancrage et d'épitaxie qui ont été déduites d'études par diffraction des rayons X [123, 124]. En effet, la phase lamellaire est toujours orientée avec les lamelles parallèles au substrat et il a été montré qu'au cours de la croissance de la phase cubique, les plans réticulaires (112) sont parallèles aux lamelles [123, 124]. À gauche de la facette (112), la facette (444), dans la direction d'un axe de symétrie d'ordre 3, peut être identifiée facilement. En utilisant cet élément de symétrie, on peut en déduire la présence de la facette (121), qui apparaît sombre à cause d'un angle d'incidence trop grand du faisceau d'éclairage. Sur le bord inférieur de la goutte, la facette (022), perpendiculaire à un axe d'ordre 2, est visible également.

Pour indexer toutes les facettes, c'est à dire identifier leurs indices de Miller, nous avons construit un diagramme polaire dans lequel toutes les directions $[h, k, l]$ (avec $h, k, l = 0, ..., 12$) sont indiquées par des points sur une sphère. L'ensemble de la sphère est construit par la répétition de 48 triangles élémentaires identiques obtenus par tous les éléments de symétrie $O_h$ de la structure cubique. Il suffit donc d'indexer un triangle élémentaire (FIG. 1.11). Les facettes présentes dans le

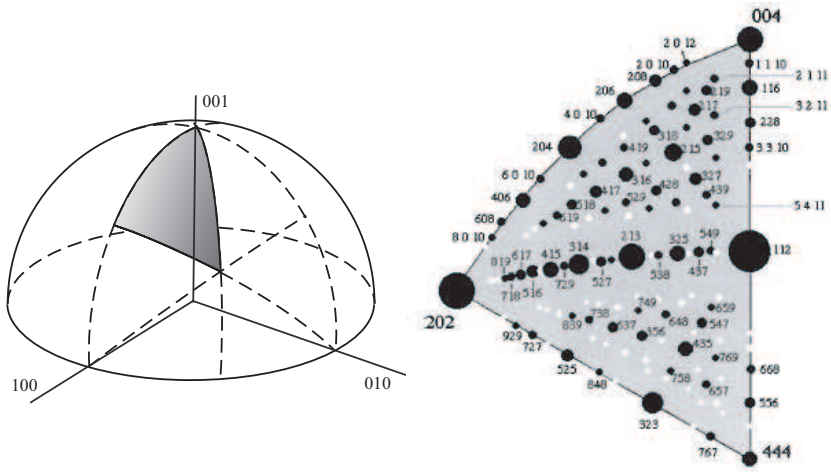


FIG. 1.11 : Diagramme polaire contenant toutes les directions $[h, k, l]$ avec $h, k, l = 0, ..., 12$, en tenant compte des règles d'extinction du groupe d'espace Ia3d.

diagramme obéissent aux règles d'extinction associée à la structure Ia3d : a) $hkl : h+k+l = 2n$ ; b) $hk0 : h, k = 2n$ ; c) $hhl : 2h+l = 4n$ ; d) $h00 : h = 4n$, où $n$ est un entier. Les cercles ont été tracés en noir ou en blanc selon que la somme $h^2 + k^2 + l^2$ est respectivement inférieure ou supérieure à 170. Ce choix est guidé par les observations. Enfin, l'extension relative d'une facette $[h, k, l]$ est reliée à la distance interréticulaire dans la direction $[h, k, l]$ ([115, 87]). Dans le diagramme, le diamètre des points est pris proportionnel à la distance interréticulaire dans la direction $[h, k, l]$ $d_{hkl} = a/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$. Les facettes observées ont donc été identifiées en comparant les images obtenues (FIG. 1.10) avec les zones correspondantes du triangle élémentaire construit sur la FIG. 1.11.

Par ailleurs, les indexations obtenues ont été vérifiées en mesurant l'angle d'inclinaison des facettes par interférométrie. On utilise dans ce cas un substrat hydrophile (mica), sur lequel l'angle

de contact est beaucoup plus faible que précédemment, de l'ordre de 15° (FIG. 1.12). Toutes les facettes observées peuvent être considérées comme des facettes vicinales de la facette centrale (112), c'est à dire faiblement inclinées par rapport à elle.

FIG. 1.12 : Monocristal facetté obtenu par croissance dendritique rapide sur du mica. On observe un grand nombre de facettes vicinales de la facette centrale (211). Les indices de Miller ont été déterminés par la méthode interférométrique décrite dans le texte.

Le microscope est utilisé ici en réflexion avec une lumière monochromatique (laser He-Ne, $\lambda = 0.6328\ \mu$m), de façon à former des franges d'égale épaisseur (FIG. 1.13). La FIG. 1.13 correspond à une portion du cristal de la FIG. 1.12, observée avec un grossissement plus fort. L'interfrange change de façon discrète. Les zones constituées de franges rectilignes et équidistantes correspondent à des facettes. L'interfrange $i$ est relié directement à l'angle $\theta$ de la facette considérée par rapport au plan horizontal (qui correspond ici au plan (112)) par la relation $\mathrm{tg}\,\theta = \lambda/2ni$, où $n$ est l'indice de réfraction de l'échantillon. Pour une concentration en eau $c$, on suppose que $n$ est la moyenne $n = (1-c)n_{\mathrm{surf}} + c\,n_{\mathrm{H_2O}}$, ce qui donne $n = 1,4$ pour $c = 0,35$ (avec $n_{\mathrm{surf}} = 1,452$ et $n_{\mathrm{H_2O}} = 1,33$). Chaque frange correspond donc à une différence d'épaisseur $\delta h = 0,224\ \mu$m. Les interfranges sont mesurées en faisant la transformée de Fourier du système de franges à l'intérieur de la zone correspondant à chaque facette, et en comparant les spectres de Fourier avec celui de l'échelle de calibration ( FIG. 1.13). Les angles de 11 facettes vicinales différentes ont été mesurés de cette façon (FIG. 1.13b). On choisit alors les indices de Miller $(h,k,l)$ donnant les angles les plus proches possibles des valeurs mesurées, en respectant les règles d'extinction de la structure Ia3d. Les angles mesurés $\theta_{exp}$ sont tracés en fonction des angles théoriques (correspondant aux indices de Miller choisis) sur la FIG. 1.14. Pour une facette $(h,k,l)$, l'angle $\theta_{th}$ est donné par $\cos\theta_{th} = (h+k+2l)/\sqrt{6(h^2+k^2+l^2)}$. L'accord entre les deux valeurs est excellent. Les indices de Miller déterminés de cette façon sont indiqués sur la FIG. 1.12. L'orientation de certaines facettes n'a pas pu être déterminée, parce que leur extension est comparable ou inférieure à l'interfrange. Les indices de Miller les plus vraisemblables pour ces facettes sont indiqués sur la FIG. 1.12 avec

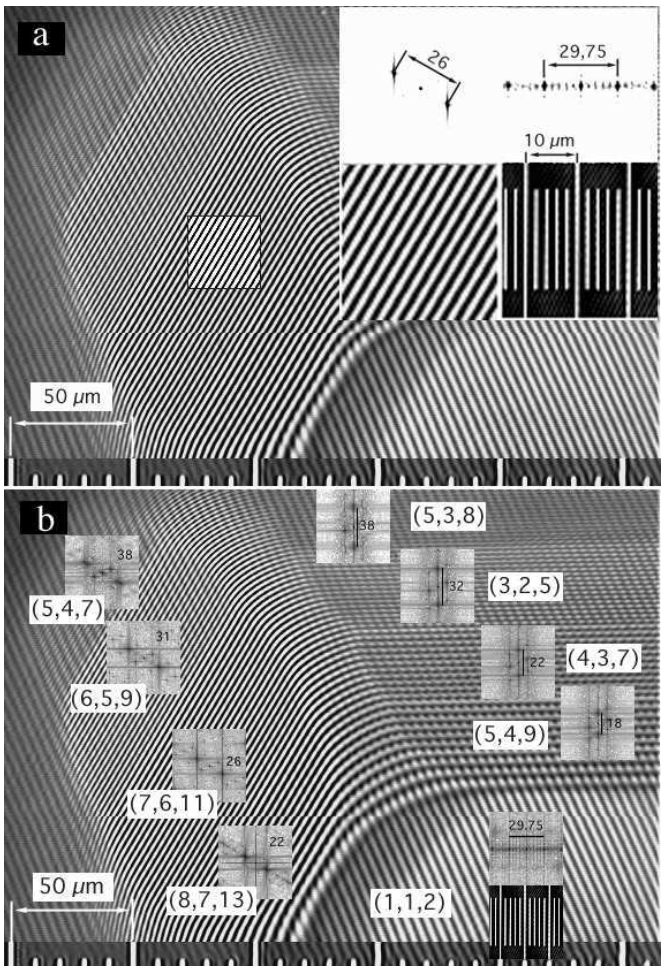


FIG. 1.13 : Une portion du monocristal de la figure 1.12 (tourné de 90°), observé en réflexion sous lumière monochromatique et avec un plus fort grossissement. La normale au plan (112) est perpendiculaire au plan de la figure. Les facettes correspondent aux régions avec des franges d'égale épaisseur rectilignes et régulièrement espacées. Les interfranges sont mesurées en faisant la transformée de Fourier du réseau d'interférence dans des carrés correspondant à chacune des facettes (un exemple est montré en **a**). Le spectre de Fourier correspondant à chaque facette est montré en **b**. Le système de lignes obliques (bien visible sur la facette centrale (112)) est un artefact dû à la caméra.

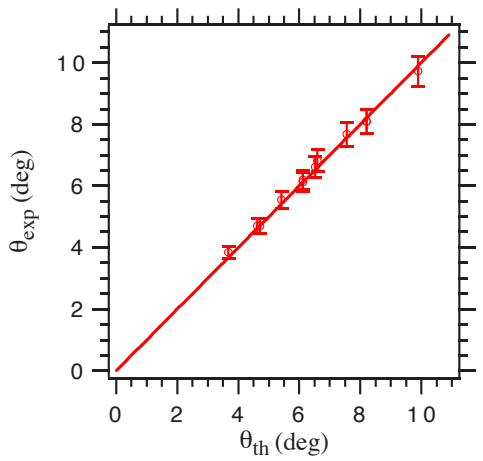


FIG. 1.14 : L'angle mesuré $\theta$ entre la normale à une facette et la normale au plan (112), déterminé à partir de la mesure de l'interfrange et tracé en fonction de l'angle théorique $\theta_{th}$ correspondant à des indices de Miller bien choisis.

des points d'interrogation.

Il résulte des deux procédures décrites ci-dessus qu'environ 60 facettes avec des indices de Miller différents ont été identifiées. Les aires relatives des facettes diminuent avec la distance interréticulaire $d_{hkl}$, avec cependant un certain nombre d'écarts notables. Par exemple, selon ce modèle, la facette (321) devrait être plus grande que la facette (431), alors que l'inverse se produit (voir FIG. 1.10b). Cette différence peut être reliée aux propriétés structurales de la phase : les minima de l'énergie de surface sont fixés à des niveaux discrets par un potentiel effectif de périodicité $d_{hkl}$. Dans les cristaux liquides lyotropes, l'amplitude de la modulation de ce potentiel est reliée à la distribution de densité du surfactant $\rho(\mathbf{r})$ à l'intérieur du cristal, ou plus précisément à l'amplitude $\rho_{hkl}$ de sa modulation dans la direction $[hkl]$. Cette dernière quantité est le facteur de structure qui est directement mesuré en diffraction des rayons X. Dans le cas considéré ici par exemple, on observe effectivement que le pic de Bragg 431 est beaucoup plus intense que le 321, aussi bien dans le mélange binaire $C_{12}EO_6/H_2O$ ([122, 27]) que dans d'autres systèmes lyotropes possédant la même structure cubique ([92]). Des calculs numériques du facteur de structure de la surface minimale G décorée par un film d'eau ([26]) ont confirmé ce résultat, ce qui indique qu'il s'agit bien là d'une propriété liée aux symétries de la structure, plutôt qu'à l'arrangement moléculaire dans un système particulier.

### 1.2.4 Escaliers du diable

Une autre propriété remarquable du facettage observé est la présence de « chemins » le long desquels un grand nombre de facettes d'arêtes parallèles et de largeur variable se succèdent. Cela suggère évidemment un arrangement de facettes en « escalier du diable », correspondant à l'apparition de facettes d'indices de Miller arbitrairement élevés sous l'effet d'interactions à longue portée entre marches parallèles sur la surface. Expérimentalement, dans tous les systèmes étudiés jusqu'aux années 1990, comme par exemple, certains métaux [67, 68], l'hélium4 [170] ou les phases bleues [116], seules des facettes de bas indices de Miller avaient été observées. Cependant, le facettage en escalier du diable avait été prédit théoriquement, tout d'abord par Landau [87, 17]. En

particulier, Landau a montré ([87]) qu'à $T = 0$, n'importe quelle facette peut être créée par un arrangement périodique de marches commensurable avec le cristal sous-jacent, et rendue stable par une interaction répulsive entre marches. À $T = 0$, le seul facteur limitant la possibilité d'apparition d'une facette quelconque $(mn)$ est géométrique et dû à la taille finie $R$ du cristal.

Considérons (à deux dimensions) une facette principale d'indices $(0, 1)$, et une facette adjacente d'indices $(p, 1)$. Sur un réseau carré simple, la facette $(p, 1)$ peut être considérée comme une phase formée de l'arrangement ordonné de marches élémentaires de hauteur $a$, distantes de $pa$. Lorsque l'indice $p$ est grand, on parle de facette « vicinale ». La distance entre marches $pa$ est alors grande, et l'angle entre la facette principale et la facette $(p, 1)$ est faible. Pour qu'une telle facette vicinale soit stable, c'est à dire pour que les marches s'ordonnent, il faut qu'elles aient une interaction répulsive assez forte et de portée au moins égale à $pa$.

Deux types de chemins sont observés : les uns reliant les différentes facettes de type $\{211\}$ (voir les Figs. 1.9**c** et 1.10**a**), et les autres reliant les facettes de type $\{211\}$ aux facettes de type $\{220\}$ (Fig. 1.10**b**). Considérons par exemple le chemin $(211) \leftrightarrow (121)$. En prenant les vecteurs $\vec{a} = [2, 1, 1]/6$ et $\vec{b} = [1, 2, 1]/6$ comme base $[\vec{a}, \vec{b}]$ (non orthonormée) dans le plan contenant le chemin considéré, les facettes $(hkl)$ le long de ce chemin peuvent être indexées dans cette base $[\vec{a}, \vec{b}]$ de la façon suivante :

$$(hkl) = m(211) + n(121) \tag{1.9}$$

Par exemple, la facette (332) au milieu du chemin correspond à une facette (11) dans la base $[\vec{a}, \vec{b}]$, la facette (543) correspond à (21), (754) à (31), (965) à (41), (875) à (32), (453) à (12), etc. De même, pour le chemin $(211) \leftrightarrow (220)$, les facettes s'indexent avec les indices $(mn)$ tels que $(hkl) = m(211) + n(220)$, soit par exemple (431) correspondant à (11), (642) à (21), etc. Cette indexation montre que la facette (321) doit s'indexer en fait en (642), c'est à dire que la distance entre plans équivalents dans cette direction est en fait $a/\sqrt{56}$ et non $a/\sqrt{14}$, ce qui explique pourquoi cette facette est moins étendue que la facette (431), comme on l'a noté précédemment.

### 1.2.5 Forme des facettes

Lorsque les facettes sont formées, leur contour peut être courbe ou formé de segments rectilignes. Il est intéressant de discuter la forme du contour des facettes de la Fig. 1.12. La direction normale à la facette (112) ne correspond pas à une direction de symétrie de la structure cubique. Elle contient seulement un plan miroir. C'est la raison pour laquelle le cristal de la Fig. 1.12 n'a pas de plan de symétrie (horizontal sur la figure). La structure périodique dans le plan de la facette centrale (112) est un réseau rectangulaire simple de vecteurs de base $\vec{a}' = 1/2(\vec{a} + \vec{b} + \vec{c})$ et $\vec{b}' = -\vec{a} + \vec{b}$ ($\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ sont les vecteurs de base de la structure cubique centrée), ce qui donne $|\vec{a}'| = \sqrt{3}/2 = 0,866\,a$ et $\left|\vec{b}'\right| = \sqrt{2} = 1,414\,a$. Les lignes les plus denses à l'intérieur du plan (112) (équivalents à deux dimensions des plans de plus grande distance interréticulaire) sont le long de $\vec{a}'$. Ces lignes correspondent aux arêtes rectilignes les plus développées, c'est à dire les arêtes séparant la facette (112) des facettes (549) et autres facettes dans cette direction (ces arêtes sont verticales sur la Fig. 1.12). Ensuite, dans l'ordre, les lignes les plus denses suivantes dans le plan (112) sont le long du vecteur $\vec{a}' + \vec{b}'$. Ces lignes correspondent aux arêtes entre (112) et (8 7 13) (et autres facettes dans cette direction), qui sont les secondes arêtes rectilignes les plus développées sur le

contour de la facette (112). Le contour de la facette (112) est donc lui même facetté, avec les lignes les plus développées (qui sont l'analogues de facettes unidimensionnelles) le long des lignes denses du plan (112).

Les arêtes parallèles au vecteur $\vec{a}'$ sont également celles qui séparent les facettes vicinales le long des chemins facettés en escaliers du diable. Le long de ces chemins, les arêtes sont approximativement de même longueur. Toutes ces observations sont qualitativement en accord avec la description théorique de Burkov ([17]) de la forme d'un cristal à température nulle.

## 1.3 Croissance et morphologie

Une question essentielle est de savoir si les formes facettées qu'on observe sont des formes d'équilibre thermodynamique, telles qu'on les considère dans les théories sur le facettage et la transition rugueuse, ou si elles dépendent des conditions dans lesquelles les cristaux ont été préparés. Si les conditions de préparation ou de croissance ont un effet sur les formes observées, comment ces conditions affectent-elles la morphologie du facettage ? Pour cela, nous avons comparé les cristaux obtenus par croissance dendritique rapide et les cristaux obtenus par croissance lente à partir d'un germe macroscopique introduit dans la phase lamellaire, à très faible sursaturation. À la fin du processus de croissance, lorsque toute la phase lamellaire a transité en phase cubique, la forme des cristaux est sensible à de très faibles variations des paramètres de contrôle, en l'occurrence ici, l'humidité, ce qui pourrait peut-être permettre d'approcher progressivement l'équilibre thermodynamique.

### 1.3.1 Croissance lente à partir d'un germe

À une température donnée $T$, la croissance lente d'un cristal cubique à l'intérieur de la phase lamellaire a lieu à faible sursaturation (chemin a $\rightarrow$ c sur la Fig. 1.8). Le système des phases en coexistence est placé légèrement hors de l'équilibre de l'équation (1.5), par exemple en augmentant de $0,1\,\%$ la pression partielle de vapeur d'eau $p$. Le processus de croissance est piloté par la différence *positive* de potentiel chimique du surfactant entre les phases cubique et lamellaire $\Delta\mu_s = \mu_s(T,p;\mathrm{lam}) - \mu_s(T,p;\mathrm{cub})$ (voir la Fig. 1.7).

#### Plans (112) parallèles au substrat

La présence d'un germe macroscopique de phase cubique est nécessaire. Une première méthode consiste à faire glisser un petit cristal cubique jusqu'à l'intérieur d'une goutte plus grande de phase lamellaire en légère sursaturation, sur un substrat de mica. Le petit cristal est orienté avec les plans (112) parallèles à la surface du mica. Il glisse très facilement à la surface du mica comme si celle-ci était lubrifiée, ce qui s'explique sans doute par le fait que la surface du mica, très hydrophile, se couvre d'une couche d'eau en présence de l'atmosphère très humide ($h \approx 95\%$). Il faut noter que cette couche d'eau en contact avec les gouttes doit aussi contenir une certaine quantité de surfactant.

Une fois introduit dans la goutte lamellaire, le germe commence à croître, de façon très anisotrope. Le cristal s'allonge de plus en plus (Fig. 1.15), la croissance latérale étant initialement

bloquée par des facettes $(\bar{2}20)$ et $(2\bar{2}0)$ orthogonales à la facette centrale (112).

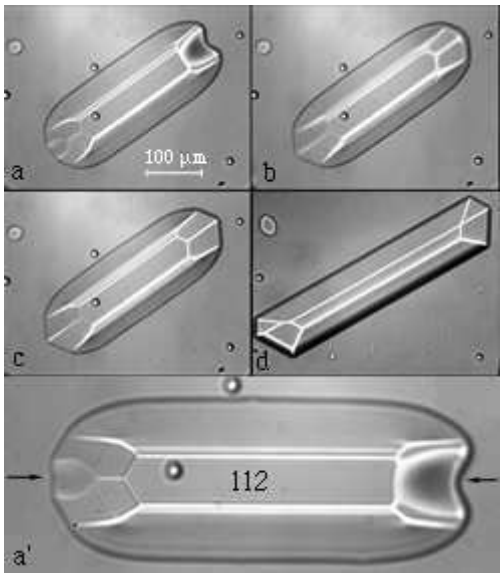


FIG. 1.15 : Croissance anisotrope d'un cristal cubique dans une goutte de phase lamellaire, sur un substrat de mica. Le cristal est orienté avec ses plans (112) parallèles au plan du substrat et aux bicouches de la phase lamellaire. **a** à **c** : un réservoir de phase lamellaire est toujours présent de chaque coté du cristal. En **a'**, des flèches indiquent de petites zones avec une courbure moyenne négative. **d** : À la fin du processus de croissance, la surface du cristal est constituée de facettes se rencontrant en des arêtes et des sommets anguleux à l'échelle d'observation.

De la matière est transférée par diffusion depuis les réservoirs de phase lamellaire situés de part et d'autre du cristal, jusqu'aux extrémités du cristal cubique en train de croître. Ces extrémités sont au départ rugueuses, avec une courbure moyenne *négative* (FIG. 1.15**a**), parce que la diffusion dans la phase cubique est lente, puis se facettent (FIGS. 1.15**b** et **c**). Le plan $(11\bar{1})$ perpendiculaire à l'axe long du cristal en train de croître n'est pas un plan de symétrie, et les extrémités ne sont pas symétriques. Vers la fin du processus de croissance, le cristal commence à croître latéralement, et on observe la formation de facettes $(\bar{1}32)$ et $(3\bar{1}2)$ obliques par rapport à la facette centrale (112) et aux facettes $(\bar{2}20)$ et $(2\bar{2}0)$, qui finissent par la relier à la surface du mica.

À cause de la différence de potentiel chimique $\Delta\mu_s$ du surfactant de part et d'autre de ces facettes, il y a un flux de molécules de surfactant à travers elles (FIG. 1.16). La concentration en eau $c$ *augmente* donc dans la phase lamellaire et *diminue* dans la phase cubique. Comme $\mu_{H_2O}$ augmente avec $c$, il y aura alors un flux de molécules d'eau de la phase lamellaire vers la phase cubique à travers les facettes latérales et via le mélange gazeux. Finalement, la différence de concentration en eau entre les deux phases sera comblée par un flux additionnel d'eau venant du mélange gazeux. Les molécules (eau et surfactant) absorbées par la phase cubique doivent ensuite se répartir dans la phase, et de nouvelles mailles sont créées sur les surfaces du cristal.

La forme très anisotrope obtenue à la fin du processus (FIG. 1.15**d**), constituée de quelques facettes se rencontrant en des arêtes et des sommets anguleux à l'échelle d'observation, est très stable et persiste tant que l'humidité est maintenue constante.

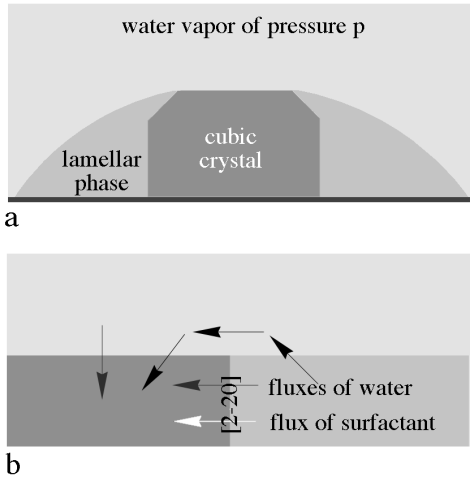


FIG. 1.16 : Croissance lente d'un monocristal cubique à l'intérieur d'une goutte de phase lamellaire. **a** : Section de la goutte en phase lamellaire, avec le cristal cubique à l'intérieur. **b** : Flux de surfactant (flèche blanche) et d'eau (flèches noires) à travers les différentes interfaces.

#### Plans (220) parallèles au substrat

Une seconde méthode utilisée pour introduire un petit germe de phase cubique dans la phase lamellaire consiste à faire fondre lentement un cristal cubique. Pour cela, on fixe l'humidité en la contrôlant très finement à 0.1% environ en dessous de la limite inférieure $h_{lam/cub}$ de la phase cubique (voir FIG. 1.8). Le germe obtenu de cette façon a le plus souvent l'orientation habituelle (112)//mica. Cependant, lorsqu'on réussit à stabiliser sa taille pendant environ une heure, il a tendance à tomber vers la surface libre de la goutte (qui est en bas, la goutte étant *suspendue* sur le substrat), parce que sa densité est légèrement supérieure à celle de la phase lamellaire. Le germe peut alors se réorienter au cours de sa chute et conserve ensuite sa nouvelle orientation au cours de sa croissance ultérieure. La FIG. 1.17 montre un cristal d'orientation (220) parallèle à la surface du substrat, qui croît donc avec les plans (220) parallèles aux bicouches de la phase lamellaire. La normale aux plans (220) coïncide avec un axe de symétrie d'ordre 2, ce qui correspond bien à la symétrie observée sur la FIG. 1.17. Des facettes de type {651}, vicinales à la facette centrale, se forment d'abord (FIG. 1.17**e**) puis disparaissent (FIG. 1.17**h-i**). La forme finale est constituée de la facette centrale (220) et de 4 facettes de type {431} se raccordant de façon anguleuse (FIG. 1.17**j**). Le cristal obtenu ne contient pas de zones rugueuses. Ici aussi, la forme finale obtenue reste stable tant que l'humidité est maintenue constante.

### 1.3.2 Influence de l'humidité

La forme des monocristaux de phase cubique formés évolue sous l'influence de l'humidité. L'évolution au cours de cycles illustre la difficulté à atteindre une position d'équilibre des facettes, difficulté qui est due au piégeage fort des facettes dans un plan réticulaire donné [106].

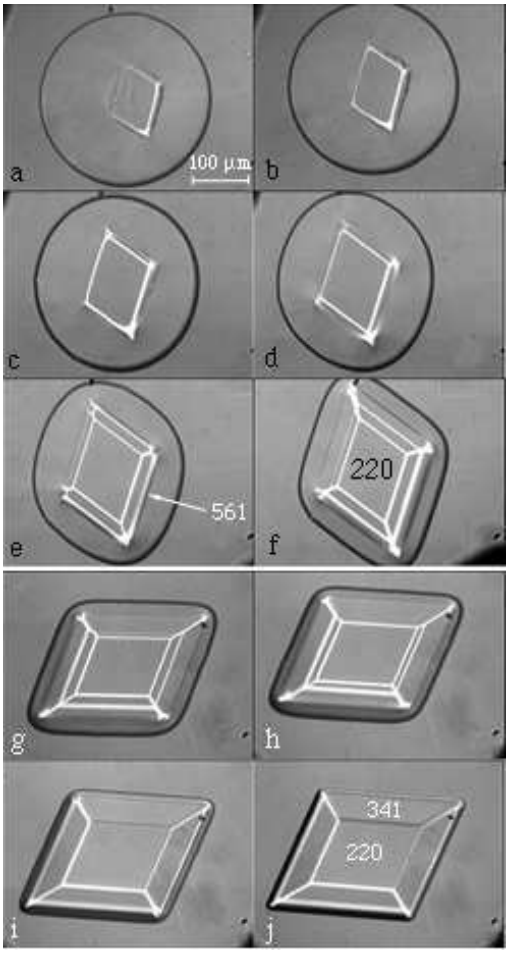


FIG. 1.17 : Croissance d'un cristal cubique dans une goutte de phase lamellaire, sur substrat de mica, avec les plans (220) parallèles au substrat. **e** : formation de facettes du type {651} vicinales à la facette centrale. **h-i** : disparition des facettes {651}. **j** : forme finale constituée de la facette centrale (220) et de 4 facettes de type {431} se raccordant de façon anguleuse.

### Cristaux obtenus par croissance dendritique

Dans ce cas, de petits changements de l'humidité $h$ à l'intérieur du domaine de stabilité de la phase cubique ne modifient pas la forme globale sphérique des cristaux, mais l'extension relative des facettes et des zones rugueuses est modifiée. Sur la Fig. 1.18 par exemple, la facette (444) (normale à un axe d'ordre 3) est située au centre d'un triangle formé par des chemins constitués de facettes d'arêtes parallèles connectant les facettes (112), (211) et (121). À l'intérieur de ce triangle, 13 facettes disjointes coexistent avec la surface rugueuse. Lorsque $h$ décroît de 1%, l'extension des facettes augmente jusqu'à ce qu'elles se rencontrent le long d'arêtes anguleuses (Fig. 1.18**c**). Ce phénomène est partiellement réversible : au cours de plusieurs cycles, l'extension des facettes augmente progressivement au détriment des zones rugueuses.

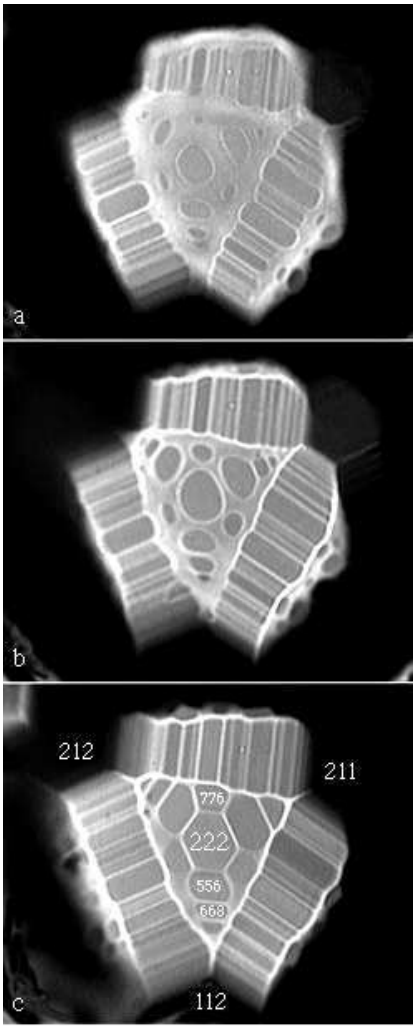


Fig. 1.18 : Monocristal cubique sur un substrat de verre traité hydrophobe, obtenu par croissance dendritique à forte sursaturation. La photo montre le voisinage d'un axe d'ordre 3 du cristal. **a** : au départ, les facettes sont disjointes, **b-c** : après une diminution de l'humidité de 1%, les facettes s'étendent jusqu'à se rencontrer le long d'arêtes anguleuses.

Pieranski et al ont étudié la variation de l'extension des facettes lors de cycles de température de faible amplitude, dans la phase cubique de structure Pn3m du mélange binaire $C_{12}EO_2/H_2O$