



HAL
open science

AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNETIQUES DANS UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE : VERS UN NOUVEAU TYPE DE COMPOSITE ADAPTATIF

Céline Noel

► **To cite this version:**

Céline Noel. AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNETIQUES DANS UN CRISTAL LIQUIDE NEMATIQUE : VERS UN NOUVEAU TYPE DE COMPOSITE ADAPTATIF. Matériaux. Université Nice Sophia Antipolis, 2005. Français. NNT : . tel-00011071

HAL Id: tel-00011071

<https://theses.hal.science/tel-00011071>

Submitted on 21 Nov 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 DE NICE SOPHIA-ANTIPOLIS - UFR SCIENCES
ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUÉES

THÈSE

PRÉSENTÉE POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR EN SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE NICE SOPHIA-ANTIPOLIS

SPÉCIALITÉ CHIMIE

PAR

CÉLINE NOEL

*AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNÉTIQUES
DANS UN CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE :
VERS UN NOUVEAU TYPE DE COMPOSITE ADAPTATIF*

SCOUTENUE LE 30 SEPTEMBRE 2005 DEVANT LE JURY COMPOSÉ DE :

<i>PIERRE SIXOU</i>	<i>(PRÉSIDENT)</i>
<i>PHILIPPE POULIN</i>	<i>(RAPPORTEUR)</i>
<i>MICHEL GOLDMANN</i>	<i>(RAPPORTEUR)</i>
<i>GEORGES BOSSIS</i>	<i>(DIRECTEUR)</i>
<i>ANNE-MARIE CHAZE</i>	<i>(DIRECTEUR)</i>
<i>FRANÇOISE GIULIERI</i>	<i>(EXAMINATEUR)</i>

A mes grand-parents

*« Tout art tire son origine
d'un défaut exceptionnel »*

Maurice Blanchot

REMERCIEMENTS

J'exprime, en premier lieu, mes remerciements à Monsieur Pierre SIXOU, directeur de l'entreprise POLYMAGE pour l'honneur qu'il me fait en présidant mon jury. Je remercie également Messieurs Philippe DOULIN et Michel GOLDMANN, respectivement chargé de recherche au Centre de Recherche Paul Pascal à Bordeaux et professeur de physique à l'université de Paris 5, d'avoir bien voulu juger cette thèse en acceptant la charge de rapporteurs.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes directeurs de thèse, Monsieur Georges BOSSIS qui m'a fait confiance et m'a offert ce projet passionnant et Madame Anne-Marie CHAZE qui m'a accueillie au sein de sa chaleureuse équipe.

Je tiens à remercier tout particulièrement Madame Françoise GIULIERI qui a encadré mon travail au quotidien. Toujours disponible, enthousiaste et souriante, j'ai eu le plaisir d'apprendre à ses côtés et je tiens à souligner que ces qualités scientifiques et humaines ont rendu ces quatre années très enrichissantes.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur Sandris LACIS qui m'a permis d'utiliser son logiciel de calcul de forces magnétiques par éléments finis, je le remercie pour son aide et pour le temps qu'il m'a consacré.

Je remercie chaleureusement Messieurs André AUDOLY et Christophe PTTOT, mécaniciens à l'atelier du LPMC pour leur savoir-faire et leur bonne humeur. Merci également à Madame Catherine LAYE et à Monsieur Bernard GAY-PARA pour leur gentillesse et tous les services qu'ils m'ont rendus.

Mes sincères remerciements s'adressent à présent au CEMEF qui m'a autorisé à utiliser ses appareillages et en particulier à Monsieur Robert COMBARIEU, pour l'XPS, et Monsieur Gabriel MONGE, pour la diffraction de rayons X sous incidence rasante.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué à l'ambiance des laboratoires dans lesquels j'ai évolué. Je pense en particulier à Cyrille, tes grandes qualités humaines m'ont été d'une aide précieuse lorsque je suis arrivée, puis ton aide et ton soutien ont eu raison de mes moments de découragement et tes « Cyrillades », ah, ces « Cyrillades », ..., je te taquine! Rira bien, qui châtie bien! Merci à toi, Laurent de m'avoir fait partager un peu de ta culture avec une telle faconde, à toi, Michaël pour nos discussions hautement existentielles, à toi aussi, Jérôme pour nos débats enflammés sur la société, et puis dans le désordre à Greg, Olivier, Sorin, Nicolas, Matthieu, Oliver, ... J'ai une pensée particulière pour François et ces discussions toujours très instructives autour d'un bon café. Je pense également à Laetitia, quand tu es arrivée, j'ai « rêvé » que tu allais me piquer ma maman sans imaginer que tu deviendrais comme une petite sœur! Et bien sûr à Basile, ah Basile, le meilleur homme du monde, que te dire, tu sais bien que depuis toi...

Parce que nous ne sommes efficaces dans notre travail qu'à la condition de pouvoir se

détendre, je fais un clin d'oeil à tous ceux qui ont contribué à mon bien être pendant ces quatre années : Franck et les comédiens en herbe, mais non moins talentueux, de l'atelier théâtre de Valrose, mes amis de Nice, qui se reconnaîtront, et ceux de Grenoble qui malgré la distance m'ont toujours témoigné leur attachement.

Je dédie ce mémoire à mes grand-parents, Maud et Paul, je sais que vous auriez été très fiers de moi aujourd'hui, comme vous l'avez toujours été d'ailleurs. Vous aurez toujours une place particulière dans mon coeur. Je pourrais tout aussi bien le dédier à mes parents, Marylène et Gérard, et à mon frère, Frédéric, qui m'ont toujours soutenu dans tout ce que j'ai entrepris et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. J'embrasse également Marylène, Daniel et Jean-François.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	9
---------------------------	---

CHAPITRE A : LES MATÉRIAUX	13
---	----

I - Les cristaux liquides	15
I.1. Historique	15
I.2. Définitions	16
I.3. Quel type de molécules sont les mésogènes ?	17
I.4. Différents types d'ordre cristal liquide	18
I.5. Les propriétés physiques des cristaux liquides	20
I.6. Les cristaux liquides utilisés	29
II - Le fer	30
II.1. La surface	30
II.2. Les propriétés magnétiques	31
II.3. Le fer utilisé	40
III - Le composite	51

CHAPITRE B : ANCRAGE DU CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE SUR PLAQUES DE FER	53
---	----

I - L'ancrage	55
I.1. Problématique	55
I.2. Caractérisation de l'ancrage	57
II - Influence des traitements de surface sur la nature de l'ancrage	59
II.1. Traitement acido-basique et thermique de la surface	59
II.2. Traitement par adsorption de molécules organiques	62

CHAPITRE C : AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNÉTIQUES DANS UNE MATRICE CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE	95
---	----

I - État de l'art concernant les particules sphériques en suspension dans un cristal liquide nématique	97
I.1. Émulsion multiple eau/cristal liquide nématique	98
I.2. Modèle théorique d'une particule en suspension dans un cristal liquide nématique	99
I.3. Interactions colloïdales et structuration	104
II - Auto-structuration des particules magnétiques dans une matrice cristal liquide nématique	107
II.1. Élaboration des cellules	107
II.2. Traitements de surface des particules magnétiques	109

CHAPITRE D : CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES INTERACTIONS

PARTICULAIRES	125
I - Nature des interactions régissant la structuration	127
II - Présentation des différents couples de particules étudiées	129
III - Force attractive à longue distance	130
III.1. Dispositif expérimental	131
III.2. Nature dipolaire de la force	132
III.3. Mesure sous champ magnétique perpendiculaire	134
III.4. Comparaison des deux méthodes sur les couples de particules n°1 et 2 .	141
III.5. Origine élastique de la force attractive à longue portée	143
IV - Force répulsive à courte portée	145
IV.1. Dispositif expérimental	145
IV.2. Mesure sous champ magnétique parallèle	147
IV.3. Retour élastique	152
V - Potentiel d'interaction	160
CONCLUSION	163
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	167

INTRODUCTION

Certains matériaux sont dits « intelligents » ou « adaptatifs » en ce sens qu'ils sont capables de modifier spontanément leurs formes ou leurs propriétés physiques (conductivité électrique, couleur, viscoélasticité...) en réponse à des sollicitations naturelles ou provoquées (variation de température, de champ électrique ou magnétique, de contrainte...). C'est à dire que le matériau réagit à un stimulus détecté à l'extérieur et adapte sa réponse. Un tel matériau est donc défini comme présentant des fonctions intrinsèques qui lui permettent de se comporter comme un capteur (capable de détecter les signaux), un actionneur (capable d'effectuer une action sur son environnement) ou parfois comme un processeur (capable de traiter, de comparer et de stocker les informations).

On peut, par quelques exemples, illustrer ce que l'on entend par matériau adaptatif et l'intérêt qu'ils peuvent présenter dans des secteurs très divers [de Rosnay 2000] :

1. Les matériaux à mémoire de forme : il existe des filtres à mémoire de forme, capables de piéger les caillots sanguins dans les vaisseaux. En arrivant dans le cœur, les poumons ou le cerveau, ces caillots tuent des centaines de milliers de personnes chaque année. Les anticoagulants classiques peuvent avoir des effets secondaires, tandis que les filtres implantés nécessitent des opérations délicates. Pour réduire ces problèmes, on utilise un minuscule faisceau en alliage à mémoire de forme. Quant on le refroidit en dessous de la température ambiante, il entre facilement dans un cathéter. Mais placé sans chirurgie dans une grosse veine, il se réchauffe, se déploie et devient un filtre en forme de pomme d'arrosoir, solidement maintenu en place. Les caillots ainsi retenus finissent par se dissoudre au bout de quelques semaines.
2. Les matériaux piezo-électriques : un système permettant de contrôler la déformation d'une pale d'hélicoptère peut être réalisé à l'aide d'un composite adaptatif. Dans ce composite, une couche sensible à base de céramique piézo-électrique enregistre une déformation, le signal électrique amplifié sera adressé à la partie active du composite contenant des fibres piézo-électriques qui, sollicitées par le signal, vont provoquer une réaction opposée à la déformation due au mouvement de la pale.
3. Les matériaux électro-chromes : noyée dans un vitrage, une électrode électrochrome peut provoquer un changement de couleur. Les matériaux électrochromes se transforment sous l'action d'un courant : celui-ci transporte des ions (hydrogène ou lithium) entre deux fines couches d'oxydes métalliques jouant le rôle d'électrodes, et ces ions apportent ou enlèvent la teinte selon la polarité...
4. Les fluides électro-rhéologiques : des dispersions isotropes de particules dans un liquide isolant s'orientent sous l'effet d'un champ électrique provoquant un brusque changement de viscosité du fluide.

5. Les matériaux magnétostrictifs : les matériaux magnétostrictifs peuvent se déformer sous l'action d'un champ magnétique. Il en est de même des matériaux électrostrictifs qui vont subir le même type de déformation, laquelle sera proportionnelle au carré de la puissance des champs appliqués. Ces matériaux vont être capables de s'adapter automatiquement à l'environnement en prenant des formes utiles en réaction à des sollicitations extérieures d'ordre acoustique vibratoire, mécanique ou thermique.

Les matériaux adaptatifs représentent la forme la plus évoluée de systèmes non vivants et l'on en attend des développements dans des secteurs économiques très différents. Nous pouvons par exemple citer les secteurs de l'automobile, des travaux publics, de l'aéronautique, du génie électrique, du biomédical ...

Le recherche fondamentale et appliquée consacrée aux matériaux magnétostrictifs a été fortement stimulée par la découverte, il y a une quarantaine d'année, de deux nouveaux matériaux aux propriétés spectaculaires bien que profondément différentes : le Metaglas 2605SC ([Duwez 1960 (a)], [Duwez 1960 (b)], [Duwez 1960 (c)]) et le Terfenol-D ([Clark 1971], [Clark 1973]). Le premier est un alliage amorphe commercialisé sous forme de ruban qui est utilisé depuis 1985 comme capteur ultra-sensible de contraintes. Le Terfenol-D, quant à lui, appartient à la famille des phases de Laves cubiques de type RFe_2 , où R désigne une terre rare. Ses propriétés le destinent plus particulièrement aux applications de puissance, notamment en environnement sévère et aux applications de type actionneurs fonctionnant sous très basse tension. La recherche de nouveaux matériaux se poursuit activement dans le monde dans le domaine des matériaux en couches minces et multicouches. L'objectif visé est de réaliser des microactionneurs intégrés sur plaquette de silicium. L'élément actif sera alors constitué d'un bilame formé d'une lame en silice sur laquelle est déposée une couche d'alliage magnétostrictif. Sous champ magnétique, l'alliage tendra à se déformer, ce qui déformera le bilame : on pourra ainsi réaliser des microvannes, des micromoteurs à reptation, etc...

A ce jour, on peut distinguer trois voies de recherche concernant les matériaux magnétostrictifs [du Tremolet de Lacheisserie 1998] :

- les alliages 3d-4f amorphes, c'est-à-dire les alliages amorphes entre des métaux de transition et des terres rares (par exemple R-(Fe/Co)), qui présentent en principe une anisotropie magnétique très faible favorisant une saturation sous des champs magnétiques faibles [Quandt 1994].
- les alliages nano-structurés, qui devraient permettre de conserver les belles propriétés magnéto-élastiques des matériaux massifs (par exemple du Terfenol-D) tout en réduisant l'effet néfaste de l'anisotropie [Tiercelin 2003].
- des systèmes multicouches dans lesquels l'abaissement de symétrie aux interfaces favorise des phénomènes nouveaux de déformations très brutales sous champ magnétique très faible [Quandt 1997].

L'aspect le plus prometteur de ces recherches est la réalisation de micro-actionneurs

sans contacts et pilotés à distance, puisque le bilame réagira à un champ magnétique qui pourra être engendré à l'extérieur du microsystème.

Dans le but d'ouvrir la voie à l'élaboration d'un nouveau type de matériau ayant des effets magnétostrictifs géants et pourquoi pas à de nouvelles applications, nous avons réalisé l'alignement de particules magnétiques de taille micrométrique dans un cristal liquide nématique sans l'aide d'un champ externe. Le contrôle de la distance interparticulaire lors de l'organisation des particules est un élément déterminant pour de nombreuses applications. L'application d'un champ électrique ou magnétique induit en général des structures où les particules viennent en contact les unes avec les autres. Ce n'est pas le cas si on utilise un cristal liquide nématique comme élément de structuration des particules.

Il est aujourd'hui bien établi qu'une surface induit une orientation des molécules de cristal liquide en contact avec elle (planaire, perpendiculaire ou oblique). C'est ce que l'on appelle le phénomène d'ancrage. P. Poulin [Poulin 1997 (b)] a montré qu'un ancrage perpendiculaire fort des molécules de cristal liquide sur la surface de particules sphériques permettait de mettre à profit les propriétés élastiques anisotropes de la matrice cristal liquide afin de contrôler l'organisation spatiale des particules. Le travail rapporté ici a donc consisté à obtenir un ancrage perpendiculaire fort des molécules de cristal liquide nématique sur une surface de fer afin d'obtenir l'auto-alignement des particules de fer dans une matrice cristal liquide. La force élastique régissant la structuration des particules au sein de la matrice a ensuite été quantifiée.

Avant de disperser les particules au sein de la matrice cristal liquide, nous nous sommes intéressés aux propriétés des matériaux de base pris séparément. Vous trouverez donc dans un premier chapitre les caractéristiques physiques et chimiques des cristaux liquides d'une part et des particules de fer d'autre part.

Le succès de cette étude passe tout d'abord par un contrôle précis de la chimie de la surface. Il a donc fallu, dans un premier temps, déterminer quels traitements de surface étaient capables d'orienter de façon homéotrope les molécules de cristal liquide nématique sur la surface du fer. Nous avons ainsi travaillé sur des plaques de fer et étudié plusieurs type de traitements (traitements acido-basiques et thermiques, adsorption de molécules amphiphiles, de molécules greffantes polymérisables ou non et ayant des chaînes hydrocarbonées de différentes longueurs). Cette étude, consignée dans le second chapitre, nous a permis de déterminer les traitements prometteurs et transposables aux particules de fer.

Dans le troisième chapitre, après avoir rappelé les bases théoriques concernant la dispersion de particules dans un cristal liquide nématique, nous avons montré qu'il était possible de contrôler l'organisation spatiale des particules de fer sans avoir recours à l'application d'un champ externe, mais simplement en les dispersant dans un solvant anisotrope tel un cristal liquide. Pour réaliser ceci, il nous a fallu adapté le traitement de surface aux particules de fer et déterminer si l'ancrage obtenu était suffisamment fort pour induire une auto-structuration en chaîne linéaire des particules une fois dispersées dans la

matrice cristal liquide.

Une fois les auto-alignements obtenus, nous avons cherché à caractériser de manière physique le composite ainsi élaboré. Les auto-alignements sont régis par la force élastique orientationnelle du fluide anisotrope. Cette force élastique possède une contribution attractive à longue portée qui génère l'alignement des particules et une contribution répulsive à courte portée qui empêche le contact entre particules voisines. Nous avons donc mis en place deux procédés expérimentaux permettant via un logiciel de calcul par éléments finis de quantifier les deux contributions à la force élastique, l'un sous champ magnétique perpendiculaire à l'axe reliant les centres de deux particules, l'autre sous champ magnétique parallèle à ce même axe. Les résultats de cette étude sont rapportés dans le quatrième chapitre.

CHAPITRE A : LES MATÉRIAUX

Avant de combiner deux matériaux afin d'obtenir un composite ayant de nouvelles propriétés, il est essentiel de s'intéresser aux propriétés de chacun des matériaux pris séparément. C'est ce que nous avons souhaité faire dans ce chapitre en décrivant les propriétés physiques et chimiques des cristaux liquides nématiques, qui nous serviront de matrice, et des particules magnétiques qui y seront aléatoirement dispersées ... à moins que la matrice cristal liquide, de part ses propriétés étonnantes choisisse de les organiser ...

I - Les cristaux liquides	15
I.1. Historique	15
I.2. Définitions	16
I.3. Quel type de molécules sont les mésogènes ?	17
I.4. Différents types d'ordre cristal liquide	18
I.5. Les propriétés physiques des cristaux liquides	20
I.5.a) Les influences externes	20
I.5.a.i-Influence des champs électriques et magnétiques	21
I.5.a.ii-Influence des surfaces	22
I.5.b) Les propriétés élastiques	24
I.5.c) Défauts et textures	25
I.5.d) Les propriétés optiques : la biréfringence	27
I.6. Les cristaux liquides utilisés	29
II - Le fer	30
II.1. La surface	30
II.1.a) La charge de surface	30
II.1.b) L'hydratation	31
II.2. Les propriétés magnétiques	31
II.2.a) Le champ magnétique	31
II.2.b) Le magnétisme dans la matière	33
II.2.b.i-Les origines électroniques du magnétisme dans la matière	33
II.2.b.ii-Les différentes classes de matériaux magnétiques	34
II.2.c) Interactions entre particules magnétiques sous champ	38
II.2.d) Les systèmes d'unités en magnétostatique	39
II.3. Le fer utilisé	40
II.3.a) Les particules utilisées	40
II.3.a.i-Étude morphologique des particules	40
II.3.a.ii-La surface des particules	42
II.3.a.ii.1. La sonification	42
II.3.a.ii.2. Procédure de préparation de surface	43
II.3.b) Les plaques de fer	44
II.3.c) Comparaison des états de surface des plaques et des particules de fer 99,5% après pré-traitement	45
II.3.d) Les propriétés magnétiques des particules de fer 99,5%	50
III - Le composite	51

I - Les cristaux liquides

L'état de la matière appelé cristal liquide ou état mésomorphe possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un cristal solide et celles d'un liquide. L'originalité des cristaux liquides tient du fait qu'il est très facile d'agir sur leur structure, par des agents physiques extérieurs.

Découverts, il y a plus d'un siècle, les cristaux liquides ont présenté pendant longtemps un intérêt purement académique. Mais à la suite de longs travaux et de la mise en évidence de nouveaux effets d'une importance technologique considérable, l'étude de ces composés connaît, depuis les années soixante dix, un développement rapide. En effet, le développement exponentiel des produits mobiles issus des nouvelles technologies est fortement lié à la qualité et au coût des afficheurs à cristaux liquides (LCD). Cette technologie est depuis la moins onéreuse en matière d'affichage à écran plat mais elle présente toujours certains défauts que la science ne cesse de vouloir corriger.

1.1. Historique

L'étude des cristaux liquides a commencé entre 1850 et 1880 avec l'observation de substances étranges, d'origine biologique pour la plupart, présentant plusieurs points de fusion. Leur véritable découverte est toutefois attribuée au botaniste autrichien F. Reinitzer [Reinitzer 1888] qui fut le premier, en 1888, à remarquer l'opacité optique et les couleurs iridescentes qui apparaissaient dans les esters du cholestérol lorsqu'ils fondaient à partir de la phase cristalline ou lorsqu'ils refroidissaient à partir du liquide isotrope. Reinitzer savait par ailleurs que les propriétés optiques des matériaux intéressaient certains physiciens de son époque. En particulier, il connaissait le physicien allemand O. Lehmann, concepteur du premier microscope polarisant à platine chauffante, à qui il adressa en 1888 une lettre de 16 pages dans laquelle il rapportait ses surprenantes observations sur les propriétés des esters du cholestérol. Voici un extrait de cette lettre :

« La substance possède deux points de fusion, si l'on peut s'exprimer ainsi. Vers 145.5°C elle fond et forme un liquide trouble mais complètement fluide, lequel vers 178.5°C devient soudainement complètement transparent. »

Après avoir confirmé les trouvailles de Reinitzer par ses propres observations, Lehmann [Lehmann 1889] publia en 1889 un article intitulé « Über Flussende Kristalle », forgeant ainsi le nom de « Cristaux Liquides ». Pour lui, le fait le plus surprenant était que la substance, tout en étant fluide, était biréfringente – une des caractéristiques des cristaux solides. Dans les années qui suivirent, le volume d'observations semblables augmenta considérablement et il devint urgent de comprendre quelle était la véritable structure moléculaire des cristaux liquides. De vives polémiques opposèrent ceux qui considéraient

qu'il s'agissait de phases chimiquement et physiquement homogènes à ceux qui pensaient que le trouble optique était dû à la démixtion de substances chimiquement impures ou bien à une fusion incomplète de la phase cristalline. C'est dans cet état de confusion que Georges Friedel, célèbre cristallographe français du début du XX^e siècle, intervint, proposant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et celles des liquides. Il franchit ce pas décisif et décrivit cette découverte dans un traité maintenant célèbre intitulé « Etats mésomorphes de la matière » publié aux Annales de physique en 1922 [Friedel 1922]. En voici un extrait :

« Ce qui caractérise les corps de Lehmann, ce n'est pas leur état plus ou moins fluide. Ce sont leurs structures, extrêmement particulières, d'un petit nombre toujours les mêmes. Tout ce qui va suivre mettra en évidence, je l'espère, que les corps signalés par Lehmann constituent deux formes entièrement nouvelles de la matière, séparées sans aucune exception de la forme cristalline et de la forme amorphe (liquide isotrope) par des discontinuités, de même que la forme cristalline et la forme amorphe sont séparées entre elles, sans exception, par une discontinuité. »

Simultanément, il proposa une classification des états mésomorphes encore en vigueur aujourd'hui : nématique, cholestérique et smectique.

Très active jusqu'en 1930, la recherche sur les cristaux liquides connut un relatif sommeil de près d'un demi-siècle. Ce n'est qu'au début des années 70, et notamment sous l'impulsion de P.-G. de Gennes, que la physique des cristaux liquides connut son plein essor, qui n'est d'ailleurs pas terminé de nos jours. Cet essor est dû d'une part, à l'apparition de nouveaux cristaux liquides de synthèse et de nouvelles techniques de caractérisation tel que la diffraction des rayons X en rayonnement synchrotron ([Lacaze 2001], [Lacaze 2004]), et, d'autre part, à l'intérêt théorique suscité par leurs propriétés critiques et structurales variées et surtout à leurs applications technologiques parmi lesquelles les plus réussies sont les affichages.

1.2. Définitions

La physique de base nous enseigne que la matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est en fait incomplète : de nombreuses substances organiques ne présentent pas une transition de phase unique entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases.

Un cristal se caractérise par un empilement régulier d'unités de base (atomes, ions ou molécules) sur un réseau périodique dans les trois dimensions de l'espace. La définition du motif de base (ou maille) suffit à déterminer la position de tous les atomes, ions ou molécules

d'un cristal parfait : les corrélations de positions sont dites à longue portée

Dans un liquide au contraire, de possibles corrélations de positions s'amortissent exponentiellement avec une portée finie ξ appelée longueur de corrélation.

Les cristaux liquides sont les états intermédiaires possédant un ordre de position ou d'orientation à longue portée, mais pour lesquels le désordre de type liquide subsiste dans une direction spatiale au moins. Les transitions de phases peuvent être dues soit à une variation de la température - cristaux liquides thermotropes, soit à une variation de la concentration dans l'eau - cristaux liquides lyotropes ([Radley 1978], [Holmes 1984]) (Figure 1).

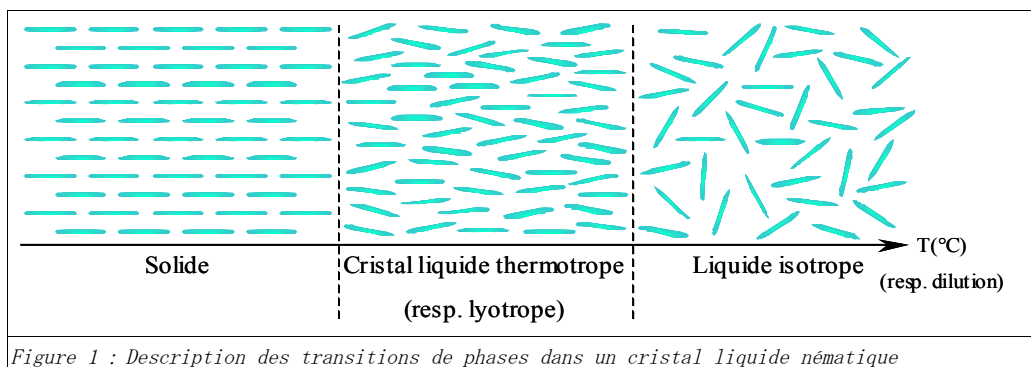


Figure 1 : Description des transitions de phases dans un cristal liquide nématique

Une conséquence immédiate est l'anisotropie des propriétés tensorielles des cristaux liquides (optiques, diélectriques, magnétiques, mécaniques...). L'existence d'un désordre liquide garantit par ailleurs le caractère fluide des mésophases et dans une certaine mesure le basculement faiblement énergétique des axes optiques. Cette propriété est évidemment essentielle pour l'application aux affichages et plus généralement aux dispositifs électrooptiques.

1.3. Quel type de molécules sont les mésogènes ?

Toutes les molécules ne présentent pas une phase cristal liquide. Des années d'expérimentation ont été nécessaires pour révéler que seuls certains types de matériaux, dont les molécules ou les particules constitutives correspondent à des critères de formes bien définis, possédaient une phase cristal liquide. Ces entités ont en commun une forte anisotropie géométrique. Les molécules organiques classiquement rencontrées sont soit de forme allongée (molécules calamitiques) soit en forme de disques (molécules discoïdes). Les molécules organiques ne sont pas les seules à avoir le privilège de présenter des mésophases. En effet, en 1925 déjà, Zocher observa que des suspensions aqueuses de particules de V_2O_5 présentaient une mésophase nématique tandis que des particules de β -FeOOH en suspension aqueuse s'organisaient en une phase smectique [Zocher 1925]. Depuis quelques années, les matériaux cristal liquide constitués de particules minérales colloïdales sont en pleine émergence ([Davidson 1997], [Gabriel 2000], [van Bruggen 2002], [Meyer 2003]).

Nous focaliserons notre présentation sur les molécules calamitiques, celles que nous

utilisons au cours de cette étude. Voici les principales caractéristiques des molécules organiques de type calamitiques, c'est-à-dire en forme de bâtonnets, qui sont de loin les plus étudiées :

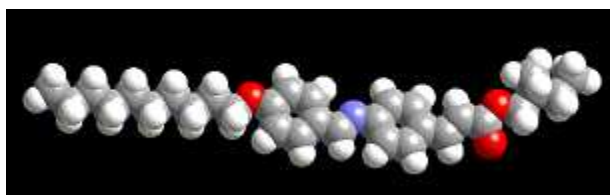


Figure 2 : Exemple de molécule de type mésogène

La molécule doit être de forme allongée. Elle doit être beaucoup plus longue que large. Elle doit être rigide en son centre, et il est favorable qu'elle soit flexible en ses extrémités (Figures 2 et 3).

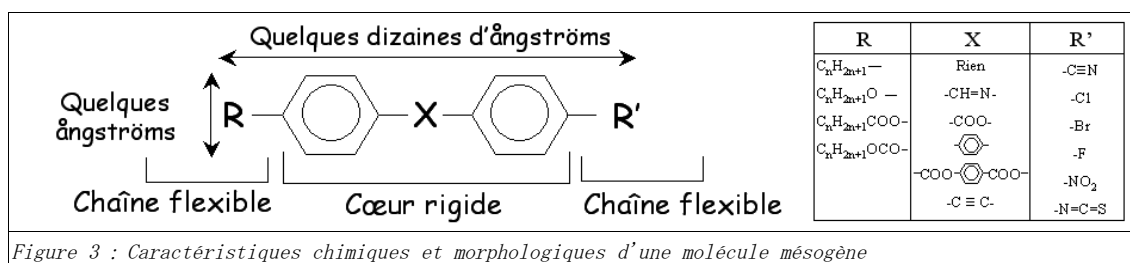


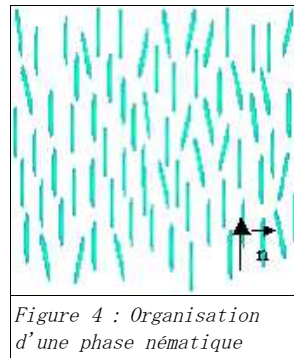
Figure 3 : Caractéristiques chimiques et morphologiques d'une molécule mésogène

Dans le tableau (Figure 3), nous avons réuni quelques exemples de molécules présentant au moins une phase cristal liquide dans certaines conditions de température et de concentration. La longueur de ces molécules induit des forces d'attraction fortes lorsque celles-ci sont alignées parallèlement. De plus, les molécules se rencontrent moins lorsque celles-ci tendent toutes vers la même direction. Cela permet de stabiliser les phases alignées. L'extrémité flexible semble donner plus de liberté à la molécule. Ainsi, elle peut se positionner plus facilement entre les autres molécules qui se déplacent de manière chaotique. Malgré le grand nombre de molécules calamitiques étudiées à ce jour, il reste difficile d'établir et de généraliser des relations entre la structure moléculaire et les propriétés mésomorphes des cristaux liquides.

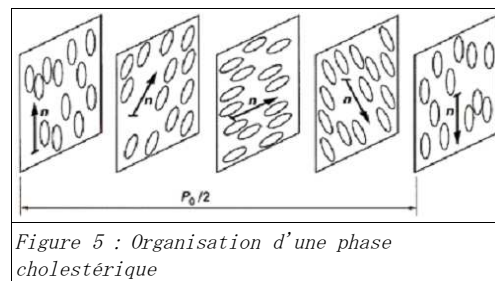
1.4. Différents types d'ordre cristal liquide

Les structures mésomorphes se caractérisent par l'ordre d'orientation et de position des unités qui les composent, les mésogènes. On distingue trois types de mésophases :

- la mésophase nématique (Figure 4), dans laquelle les entités mésogènes (de nature organique ou minérale) s'alignent, en moyenne, parallèlement à une direction préférentielle noté \vec{n} et appelée champ directeur nématique et ce, même si leurs centres de gravité sont distribués au hasard. On dit alors qu'il existe un ordre d'orientation à longue distance mais pas d'ordre de position des unités mésogènes à longue distance.



- la mésophase cholestérique (Figure 5), qui n'est qu'un type particulier de mésophase nématique. En présence de chiralité, un ordre nématique acquiert une torsion spontanée de pas P_0 et d'axe perpendiculaire au champ directeur \vec{n} . Les deux énantiomères (R) et (S) d'un produit chiral donnent des hélices de sens opposé (droite et gauche). L'ordre nématique chiral torsadé est appelé cholestérique, du nom des esters de cholestérol, naturellement chiraux où il fut observé pour la première fois. Le pas P_0 d'une structure cholestérique, qui est défini comme la distance nécessaire pour que le champ directeur \vec{n} pivote d'un angle 2π c'est-à-dire d'un tour complet, est d'un ordre de grandeur bien supérieur aux dimensions moléculaires, typiquement de l'ordre du micromètre (de 0,1 à 10 μm et plus) ce qui confère à la structure cholestérique des propriétés optiques remarquables.



- les mésophases smectiques (les plus visqueuses) (Figure 6), dans lesquelles l'organisation est la plus proche du solide. En plus de l'ordre orientationnel présent, on a aussi un ordre positionnel : les mésogènes tendent vers la même direction (le directeur) et s'arrangent en couches. L'épaisseur entre ces couches est de l'ordre de 20 à 30 *Angströms* (soit la dimension d'une molécule). Cette définition ne précise pas l'organisation des molécules à l'intérieur des couches, pas plus que le type d'empilement ou la forme des couches, celles-ci n'étant pas forcément planes. Il existe ainsi un très grand nombre de phases smectiques différentes.



Bien que beaucoup de matériaux ne possèdent qu'une phase cristal liquide, il n'est pas

rare qu'une substance unique soit pourvue de plus d'une de ces phases. Dans ce cas, lors d'une élévation progressive de la température, le cristal liquide dans sa forme solide va passer dans deux états différents avant de devenir liquide. Et ceci dépend de la nature de l'entité mésogène qui compose le cristal. Si le mésogène est non chiral, le solide passe par la phase smectique, puis nématique. Si le mésogène est chiral, le solide passe par la phase smectique, puis cholestérique.

1.5. Les propriétés physiques des cristaux liquides

Des architectures moléculaires anisotropes donnent naissance à des propriétés physiques (propriétés optiques, élastiques...) elles-même anisotropes. Grâce à un ensemble de propriétés originales, les matériaux mésomorphes ont trouvé des applications dans des domaines aussi différents que :

- Les capteurs de températures basés par exemple sur la forte variation du pas d'hélice de la phase cholestérique avec la température (certains thermomètres bon marché).
- Les arts décoratifs, mettant à profit les propriétés optiques spécifiques des cristaux liquides. La réflexion sélective de la lumière sur des lames de cristaux liquides cholestériques en texture de Granjean et l'évolution des propriétés optiques en fonction de l'angle de vue étant les effets les plus exploités dans ce domaine (c'est le cas de certaines peintures pour carrosserie automobile).
- L'optique non linéaire quadratique et cubique.
- Les composants optiques.
- Les matériaux chromogènes (électrochromes, thermochromes, piezochromes, chronochromes).
- La visualisation, allant des petits afficheurs utilisés dans les montres et les calculettes jusqu'aux écrans de télévision haute définition. C'est bien entendu dans le domaine de la visualisation que les efforts de recherche et de développement sont les plus intenses. Parmi tous les effets électro-optiques proposés depuis un peu plus de trente ans, l'effet nématique torsadé s'est imposé par sa simplicité et sa très faible tension de seuil.

Les propriétés originales des matériaux cristaux liquides permettront dans l'avenir d'imaginer encore certainement beaucoup d'autres applications. D'ailleurs, vous trouverez dans ce manuscrit des perspectives d'applications tout à fait innovantes. Mais pour l'heure, attardons nous sur cet ensemble de propriétés physiques uniques qui font des cristaux liquides nématiques un matériau de choix pour des applications si diverses.

1.5.a) Les influences externes

L'ordre cristal liquide peut être influencé par des paramètres externes. En effet, les

cristaux liquides sont, par exemple, capables de répondre à des sollicitations électriques, ce qui a conduit à de nombreuses applications dont les écrans plats qui a suscité beaucoup d'efforts de recherche et développement. La visualisation et le renouvellement d'une information sur un écran à cristaux liquides repose non seulement sur la modulation par un champ électrique de l'état optique de cellules contenant un cristal liquide, mais aussi sur la capacité de la cellule à orienter le cristal liquide. En effet, outre le fait de constituer une boîte, les surfaces possèdent la capacité de modifier l'orientation des molécules. Les recherches sur les relations existant au sein du couple surface/cristal liquide demeurent très actives.

1.5.a.i-Influence des champs électriques et magnétiques

La réponse d'un cristal liquide à un champ électrique est probablement l'illustration la plus éclatante de ses propriétés anisotropes. En effet, un cristal liquide présente des changements de structure spectaculaires pour des excitations électriques faibles (environ 2 V pour un échantillon de 100 μm d'épaisseur).

La plupart des cristaux liquides sont composés de molécules neutres. Cependant, suivant la nature des atomes qui compose la molécule, cette dernière peut être chargée positivement à une extrémité et négativement à l'autre. Cette séparation de charge permet d'assimiler la molécule à un dipôle électrique permanent. La molécule peut également ne présenter aucune séparation de charge permanente. La séparation de charge peut dans ce cas être induite en présence d'un champ électrique par des forces de Coulomb s'exerçant sur les charges (noyau et électrons) des atomes constituant la molécule. Il en résulte alors un déplacement des charges positives dans une direction et négatives dans l'autre au sein de chaque molécule. La molécule peut alors être assimilée à un dipôle électrique induit. Dans les deux cas, en présence d'un champ électrique \vec{E} , les parties chargées d'une molécule subissent des forces de Coulomb \vec{F} opposées du type $\vec{F}=q\vec{E}$ où q représente la charge globale à une extrémité de la molécule. \vec{F} et \vec{E} sont dans le même sens si $q>0$ et en sens inverse si $q<0$. La molécule est donc soumise à un couple de force qui entraîne sa rotation jusqu'à ce que le dipôle s'aligne suivant la direction du champ électrique. Par conséquent, la molécule s'oriente parallèlement ou perpendiculairement au champ électrique selon la manière dont s'est opérée la séparation de charge au sein de la molécule (Figure 7).

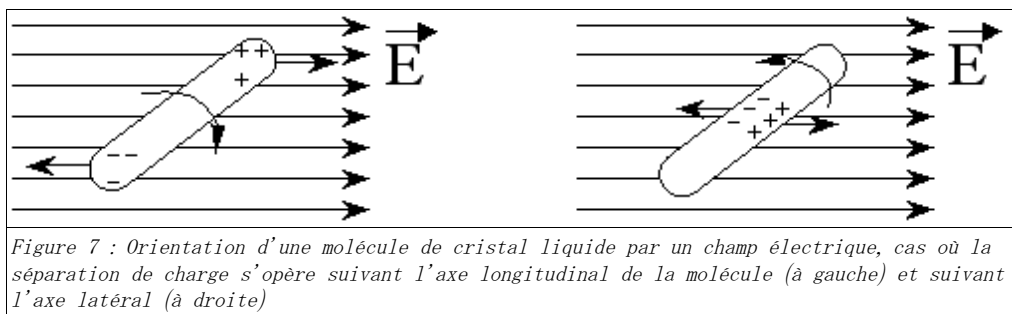


Figure 7 : Orientation d'une molécule de cristal liquide par un champ électrique, cas où la séparation de charge s'opère suivant l'axe longitudinal de la molécule (à gauche) et suivant l'axe latéral (à droite)

L'orientation préférentielle de la molécule par rapport à la direction du champ électrique est déterminée par le signe de son anisotropie diélectrique $\Delta \epsilon$, qui est fonction des

permittivités diélectriques mesurées suivant une direction parallèle (ϵ_{\perp}) ou perpendiculaire (ϵ_{\parallel}) au grand axe de la molécule suivant la relation :

$$\Delta\epsilon = \epsilon_{\perp} - \epsilon_{\parallel} \quad (1)$$

La permittivité diélectrique ϵ étant un paramètre physique reflétant la facilité pour un champ électrique à induire une polarisation dans un milieu, le grand axe d'une molécule de cristal liquide s'orientera parallèlement au champ si la permittivité diélectrique mesurée suivant le grand axe est plus grande que celle mesurée suivant le petit axe donc si $\Delta\epsilon > 0$ et perpendiculairement si $\Delta\epsilon < 0$. D'autre part, plus $|\Delta\epsilon|$ est grand, plus faible sera le champ électrique nécessaire pour orienter le cristal liquide.

Un cristal liquide peut tout aussi bien être orienté par un champ magnétique suivant le signe et la valeur de l'anisotropie magnétique $\Delta\chi$. χ est la susceptibilité magnétique, grandeur physique mesurant la réponse du milieu à un champ magnétique. Tous les effets dus à un champ magnétique appliqué à un cristal liquide ont leurs analogues électriques. Toutefois, précisons que l'orientation d'un échantillon de cristal liquide de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur nécessite un champ magnétique d'environ 1000 G , ce qui rend l'utilisation d'un champ magnétique inadaptée pour de nombreuses applications.

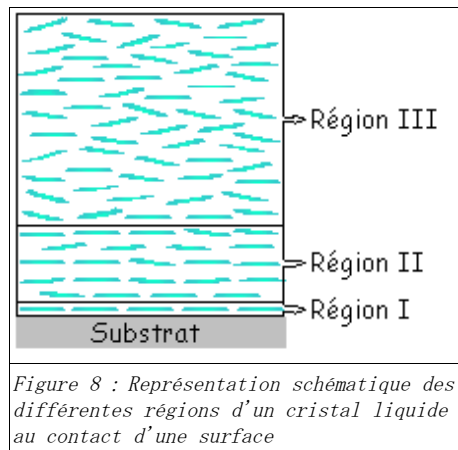
1.5.a.ii-Influence des surfaces

Il est bien connu que l'orientation du champ directeur dans un cristal liquide est fortement influencée par les surfaces en contact avec celui-ci ([Kahn 1973 (a)], [Kahn 1973 (b)], [Jérôme 1991], [de Gennes 1993]). L'orientation des molécules de cristal liquide à la surface d'un substrat solide est reliée :

- aux interactions à courte distance entre le substrat et le fluide anisotrope qui conduisent à une altération de la structure et des propriétés de la couche de molécules immédiatement adjacente, qui en d'autres termes fixent l'orientation de la monocouche de surface ;
- aux interactions à longue distance au sein du fluide anisotrope résultant des propriétés intrinsèques du cristal liquide nématique qui transfèrent l'orientation aux couches supérieures via les forces élastiques.

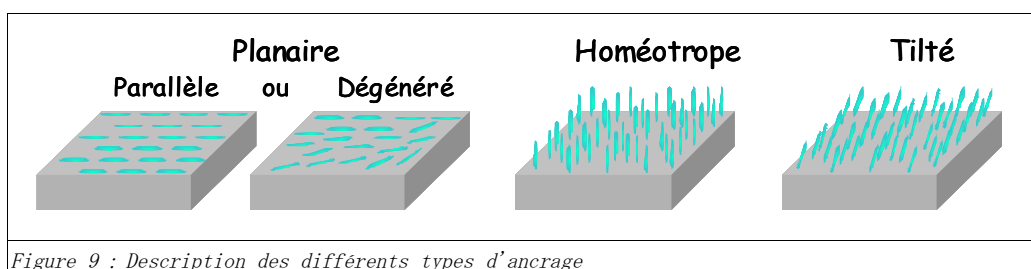
Il y a donc compétition entre l'orientation moléculaire induite par les conditions limites de surface et la tendance des molécules à s'aligner entre elles, la nature des interactions en surface pouvant influencer l'épaisseur de l'interface.

Ainsi si nous considérons un nématique au contact d'une surface, nous pouvons distinguer trois régions (Figure 8) :



- ◆ Au voisinage immédiat de la surface, à l'échelle moléculaire l , les molécules du nématique sont en interaction directe avec le substrat : c'est la couche de surface (région I). La distribution de l'orientation moléculaire est déterminée par cette interaction. On distingue arbitrairement cette région du reste du cristal liquide car on la conçoit relativement figée, plutôt gouvernée par les forces de surface que par les forces élastiques du cristal liquide.
- ◆ Loin de la surface, l'orientation volumique du nématique n'est nullement influencée par l'existence de la surface : c'est la région volumique (région III).
- ◆ Entre ces deux régions existe une région intermédiaire (région II), souvent appelée interface bien qu'à trois dimensions, au sein de laquelle l'ordre moléculaire évolue de l'ordre en surface à celui en volume. Cette région s'étend sur l'épaisseur L de quelques couches de molécules. Dans le cas d'un cristal liquide pris en sandwich entre deux surfaces, l'effet du confinement est d'autant plus important que l'épaisseur de la cellule est faible et s'approche de $2L$.

Ainsi, toute surface au contact d'un nématique influence son champ directeur. C'est le phénomène d'ancrage. L'ancrage est dit fort lorsqu'il fixe une fois pour toutes l'orientation des molécules et faible dans le cas contraire. L'énergie d'ancrage (W) représente les interactions locales entre les nématogènes et la surface. Si cette énergie est forte, alors la direction nématique a un angle bien défini avec la surface. Différentes orientations peuvent être rencontrées : l'ancrage est dit planaire (parallèle ou dégénéré) si les molécules sont parallèles au plan de la surface, homéotrope lorsqu'elles y sont perpendiculaires et tilté (ou oblique) lorsque le directeur nématique fait un angle de quelques degrés avec la normale au plan de la surface (Figure 9).



Ces différentes orientations peuvent être induites par des traitements de surface particuliers. Par exemple, l'adsorption de molécules de surfactant peut induire un ancrage homéotrope des nématogènes sur la surface ainsi traitée. La qualité de l'orientation homéotrope obtenue dépend alors de la longueur des molécules adsorbées et de leur concentration ([Kahn 1973 (a)], [Kahn 1973 (b)]). Outre les traitements chimiques, une orientation particulière peut être obtenue par un traitement mécanique. En effet, en frottant une lame de verre sur du papier, on obtient une surface qui assure un ancrage planaire parallèle au sens du frottement. C'est Châtelain qui découvre ce phénomène dès 1941 ([Châtelain 1941], [Châtelain 1944]). Cette méthode fut ensuite considérablement améliorée sous la pression des exigences industrielles de la fabrication des cellules d'affichage.

1.5.b) Les propriétés élastiques

Lorsque nous avons présenté l'organisation des molécules dans une phase nématique, nous avons supposé que celles-ci s'alignaient parallèlement à une direction fixe. Cette configuration idéale est celle d'énergie minimale qui serait observée si le nématique n'était soumis à aucune contrainte extérieure. La réalité est bien évidemment tout autre. En effet, les influences externes peuvent être nombreuses et sont parfois inévitables. Par exemple, l'échantillon cristal liquide est toujours contenu dans une boîte et celle-ci lui impose des conditions aux limites qui ne sont pas forcément compatibles avec un alignement parfait. C'est le cas lorsque le nématique est entre deux plaques de verre sur lesquelles les conditions d'ancrage moléculaire sont différentes, par exemple planaire sur la face inférieure et homéotrope sur la face supérieure (Figure 10). Il apparaît alors une distorsion en volume du champ des directeurs. Cette frustration s'accompagne d'un accroissement de l'énergie libre du système.

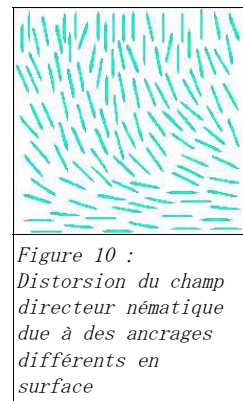
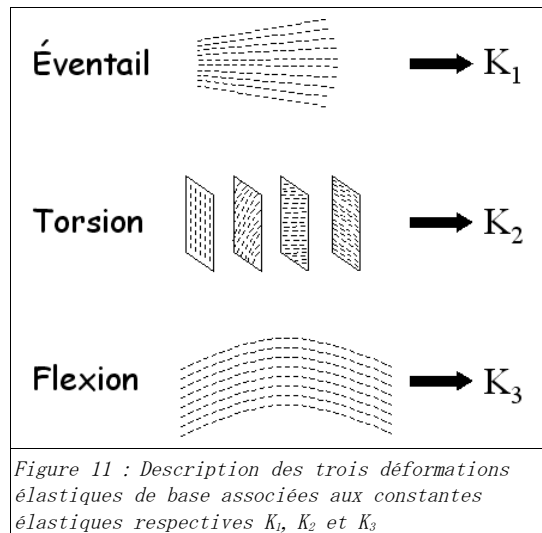


Figure 10 :
 Distorsion du champ
 directeur nématique
 due à des ancrages
 différents en
 surface

L'expression générale simplifiée de l'énergie libre f de distorsion élastique en volume pour un nématique uniaxe est donné par la formule de Frank, dans laquelle les contributions des termes de surface ont été négligées :

$$f = \frac{1}{2} \left[K_1 (\text{Div } \vec{n})^2 + K_2 (\vec{n} \cdot \vec{Rot} \vec{n})^2 + K_3 (\vec{n} * \vec{Rot} \vec{n})^2 \right] \quad (2)$$

Dans cette expression, les termes K_1 , K_2 et K_3 correspondent aux constantes élastiques de distorsion associées aux trois modes de déformation de base. En effet, K_1 correspond à une déformation en éventail, K_2 est associé au mode de torsion et K_3 décrit la flexion des lignes de champ du directeur (Figure 11). Tous les cas de déformation pouvant survenir dans une mésophase peuvent être décrits à partir de ces déformations de base. Ainsi, des déformations plus complexes font appel à la décomposition de plusieurs de ces cas de figures, comme des déformations éventail et flexion dans un même plan.



Une analogie de l'élasticité d'un cristal liquide avec notre monde macroscopique peut être tentée avec un ressort. Une contrainte extérieure est nécessaire pour comprimer un ressort, tout comme une force extérieure déformera la structure du cristal liquide. Lorsque la force est supprimée, le ressort retourne à sa forme initiale, tout comme le cristal liquide revient à sa structure originelle. Enfin, un ressort est de plus en plus comprimé au fur et à mesure que l'intensité de la force appliquée croît. Il en va de même pour la déformation d'un cristal liquide.

Les variations d'orientation du directeur \vec{n} des molécules ne sont significatives que sur des distances l grandes devant les longueurs moléculaires a : typiquement $l \geq 1\mu\text{m} \gg a \approx 20\text{\AA}$. Ces variations sont décrites par la théorie du continuum qui aboutit à l'équation (2) [de Gennes 1993].

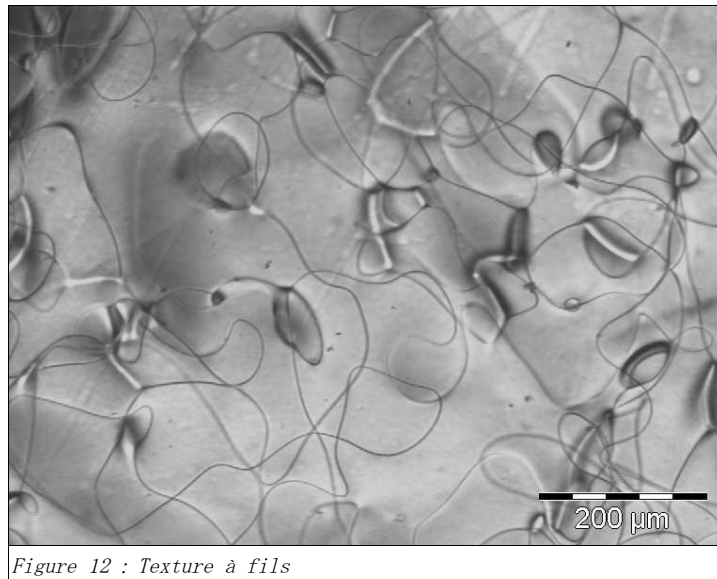
1.5.c) Défauts et textures

Dans une première approche, nous avons décrit le cristal liquide comme un réseau parfaitement régulier de molécules. Cependant dans la réalité, un cristal liquide, comme un cristal solide, n'est jamais parfait et il existe des fautes dans l'arrangement moléculaire. Contrairement aux dislocations qui brisent l'ordre translationnel d'un cristal, les défauts dans les cristaux liquides brisent les symétries de rotation du nématique. Ces dislocations de rotation, quasi inexistantes dans les solides cristallins, sont très fréquentes dans les cristaux liquides et sont communément appelées disinclinaisons.

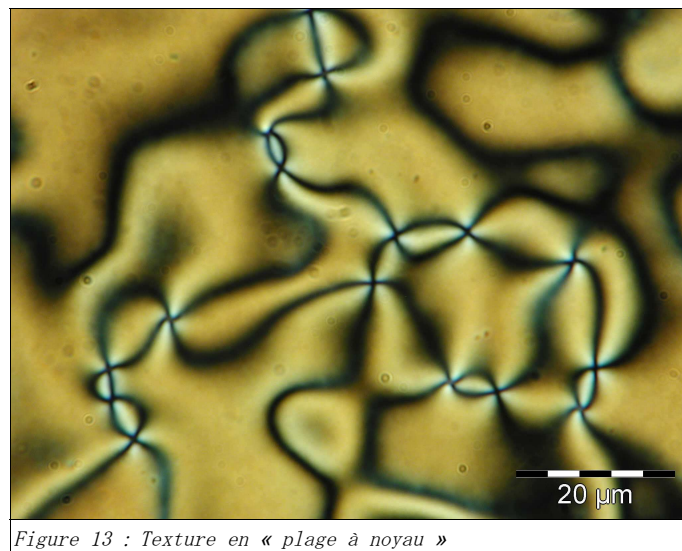
L'étude des défauts joue un rôle essentiel dans la compréhension des propriétés structurales des cristaux liquides et permettent de reconnaître une phase cristal liquide au premier coup d'oeil. En effet, dans le cas d'un échantillon de cristal liquide nématique confiné entre deux surfaces, nous pouvons rencontrer deux types de texture, la texture étant l'ensemble des caractéristiques de forme, de couleur et de contraste de l'échantillon :

- ♦ texture à fils (Figure 12), que l'on observe tout de suite après avoir déposé le cristal liquide sur une lame de verre traitée en ancrage homéotrope, où deux types

de fils sont rencontrés, des fils épais peu mobiles et des fils fins qui semblent flotter dans le fluide et qui se réarrangent pour finir par disparaître. Ces fils correspondent à deux types topologiquement distincts de disinclinaisons lignes.



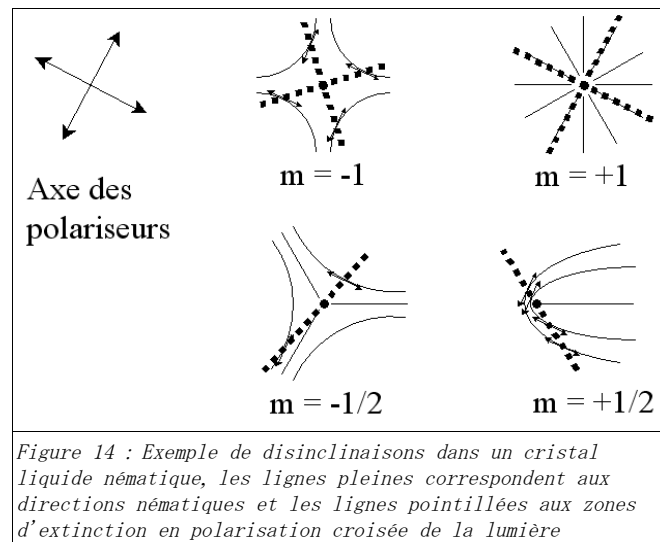
- ♦ texture en « plage à noyau » (Figure 13), que l'on observe lorsque le cristal liquide est pris en sandwich entre deux lames de verres non traitées sur lesquelles se développent un ancrage planaire faible, présente, en polarisation croisée de la lumière, des points connectés par des branches noires qui donnent localement les directions des lignes neutres de l'échantillon (c'est-à-dire l'orientation de l'axe optique, tangent au directeur).



F. Grandjean [Grandjean 1916], puis G. Friedel [Friedel 1922] montrèrent que ce phénomène n'était pas dû à la présence d'impuretés qui perturberaient l'ordre mais à l'existence de lignes de singularité dans l'alignement moléculaire, c'est-à-dire à l'existence de défauts topologiques.

Un défaut topologique est défini de la façon suivante : un milieu ordonné peut être considéré comme une région de l'espace décrite par une fonction $f(r)$ qui attribue à chaque point de cette région un paramètre d'ordre décrivant l'état du système. Dans un milieu uniforme, le paramètre d'ordre a la même valeur en tout point de l'espace, alors que dans un milieu non uniforme, il varie de manière continue dans l'espace sauf aux endroits où se trouvent d'éventuelles singularités, c'est-à-dire d'éventuels défauts (points, lignes). Chaque fois qu'un défaut ne peut pas être éliminé par une variation continue du paramètre d'ordre, on dit qu'il est topologiquement stable et on l'appelle défaut topologique.

Voici quatre exemples de lignes de singularité dans un nématique (Figure 14). Ces lignes ont été nommées disinclinaisons par F. C. Frank [Frank 1958]. Il est conventionnel d'associer à chaque disinclinaison, un nombre m appelé rang topologique. Sur la figure 14, le point au centre des figures représente le site de la ligne de défauts (perpendiculaire au plan de la figure). Les lignes noires pointillées correspondent aux régions d'extinction en polarisation croisée de la lumière.



Notons que des défauts $m = \pm 1$ correspondent aux fils épais et que les défauts $\pm 1/2$ correspondent aux fils fins. Ces fils sont, dans la structure « plage à noyau », perpendiculaires aux plaques et donc observés suivant leur axe, alors qu'ils sont, dans la texture à fils, parallèles au plan d'observation.

En plus des disinclinaisons, qui sont des lignes de singularité, il existe des défauts topologiques ponctuels caractérisés par leur charge topologique. Si l'échantillon de cristal liquide nématique est parfait à l'infini, les défauts topologiques doivent se compenser afin d'aboutir à une charge topologique totale nulle. Notons que ces défauts ont également été mis en évidence expérimentalement dans des polymères cristal liquide [Hu 2000].

1.5.d) Les propriétés optiques : la biréfringence

Les substances cristal liquide (tout comme la plupart des substances cristallines) sont optiquement anisotropes. Ces corps présentent la propriété de dédoubler tout rayon incident.

Cette propriété est appelée biréfringence optique ou double réfraction. Ainsi, deux ondes polarisées perpendiculairement se propagent à des vitesses différentes à travers le milieu. Une onde polarisée parallèlement au champ directeur nématique possède un indice de réfraction différent de celui associé à une onde polarisée perpendiculairement au directeur. Ainsi, lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu biréfringent, celle-ci est séparée en une composante rapide (le rayon ordinaire) et en une composante lente (le rayon extraordinaire). Ces deux rayons se propagent à des vitesses différentes, ce qui engendre un décalage de phase. Lorsque ces rayons sont recombinaés à la sortie du matériau biréfringent, l'état de polarisation a donc changé. La biréfringence d'un matériau est caractérisée par la différence, Δn , d'indice de réfraction associé à chacun des rayons ordinaires (n_o) et extraordinaire (n_e). L'indice de réfraction d'un matériau est défini par le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide à celle dans le matériau. Dans le cas d'un matériau biréfringent nous avons donc :

$$n_e = \frac{c}{v_{\perp}} \quad (3)$$

et

$$n_o = \frac{c}{v_{\parallel}} \quad (4)$$

v_{\perp} et v_{\parallel} étant les vitesses des ondes se propageant perpendiculairement au champ directeur nématique et étant polarisées respectivement parallèlement et perpendiculairement au directeur. Selon la structure chimique de la molécule, la biréfringence Δn peut varier de 0.05 à 0.46.

La propriété de biréfringence optique des substances cristal liquide est extrêmement utile à leur étude. En effet, une simple observation d'un échantillon cristal liquide grâce à un microscope optique en polarisation croisée de la lumière nous permet d'accéder à une quantité d'informations quant à l'orientation du champ directeur nématique à l'intérieur de l'échantillon. De façon très synthétique, il faut noter que le cristal liquide apparaît noir si la direction nématique est parallèle ou perpendiculaire à l'axe des polariseurs, alors que des régions lumineuses et colorées apparaissent dans les cas intermédiaires (Figure 15).

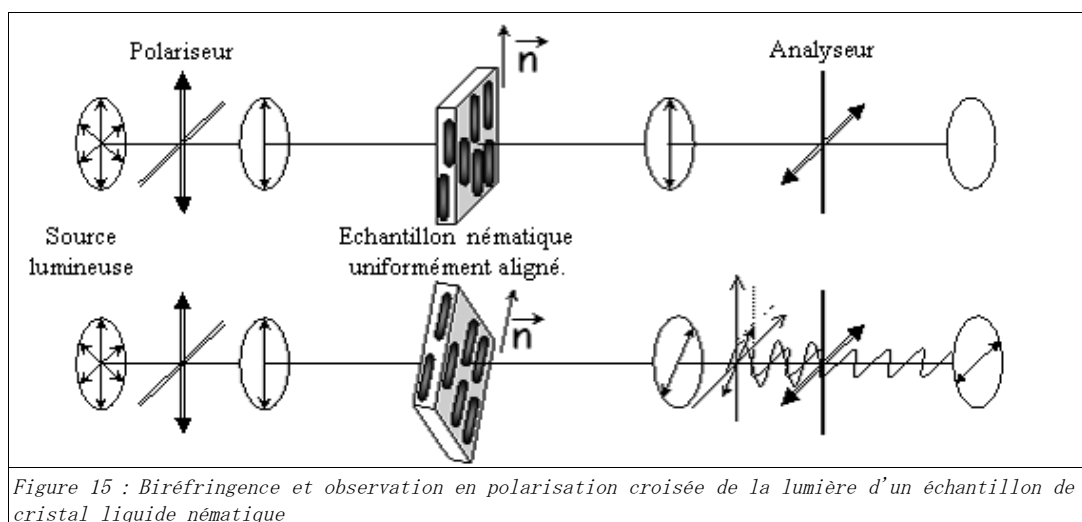


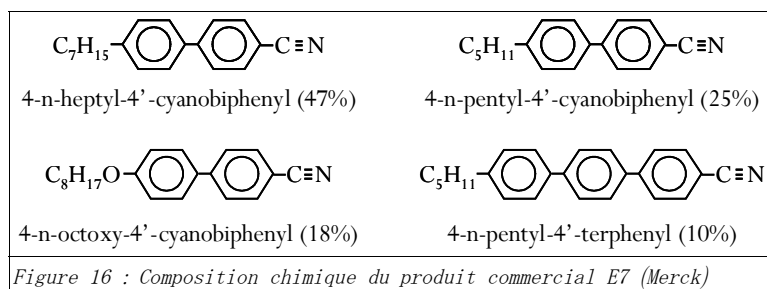
Figure 15 : Biréfringence et observation en polarisation croisée de la lumière d'un échantillon de cristal liquide nématique

Nous verrons dans la suite de ce manuscrit un certain nombre d'exemples mettant à profit la biréfringence des matériaux de type cristal liquide nématique. Cette propriété nous a permis notamment d'étudier l'orientation des molécules de cristal liquide induite par la surface des plaques de fer (ancrage) afin de sélectionner les traitements les mieux adaptés à notre application. C'est également grâce aux propriétés optiques qu'il a été possible de rendre compte de la qualité des cellules que nous avons préparées. Enfin, les défauts de l'ordre nématique autour des particules qui permettent l'auto-alignement de ces dernières ont pu être identifiés grâce à cette même propriété.

I.6. Les cristaux liquides utilisés

- ◆ Le E7 fourni par Merck :

Ce composé cristal liquide est en réalité un mélange eutectique de 4 composés cristaux liquides polaires de type cyanobiphényle et triphényle dont voici la composition (Figure 16) :



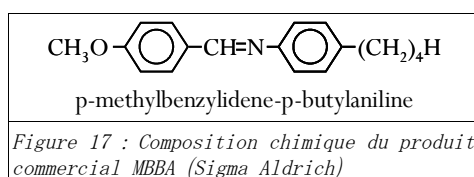
Ces molécules ont un rapport longueur/diamètre de l'ordre de 3-4 et leurs dipôles moléculaires sont orientés le long de l'axe longitudinal des molécules.

Ce composé présente une unique phase cristal liquide. Ce mélange est un cristal au dessous de $-30^{\circ}C$ et fond en un liquide isotrope à une température bien définie de $58^{\circ}C$. Entre ces deux températures, le mélange présente une phase cristal liquide nématique. Nous avons choisi ce composé car il présente une large plage nématique à température ambiante, ce qui offre des avantages indéniables pour notre étude.

Notons également que ce composé possède une anisotropie diélectrique positive, le grand axe d'une molécule de cristal liquide E7 aura donc tendance à s'orienter parallèlement à un champ électrique.

- ◆ Le MBBA fourni par Sigma Aldrich :

Le MBBA est le nom commercial du N-(4-méthoxybenzylidène)-4-butylaniline dont la formule chimique est présentée ci-dessous (Figure 17) :



Ce composé apolaire présente une phase cristal liquide nématique dans une plage de température relativement étroite : entre 21 et 42°C. L'anisotropie diélectrique de ce composé est, contrairement au composé E7, négative. Sous un champ électrique, c'est le petit axe des molécules de MBBA qui s'alignera sur le champ.

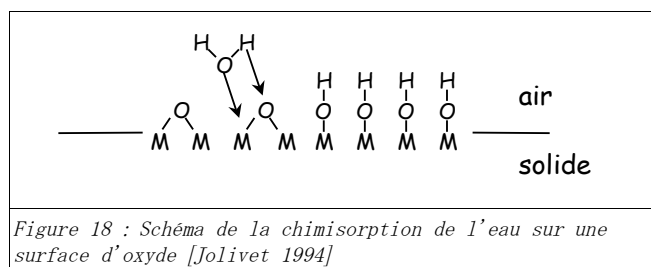
II - Le fer

II.1. La surface

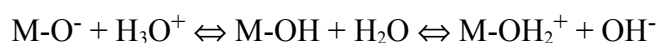
La surface est un lieu où se concentre la réactivité chimique des solides, un lieu de discontinuité des propriétés physiques. Deux points essentiels caractérisent la surface des oxydes métalliques présents à la surface du fer et dominant ses propriétés physico-chimiques : dans les conditions ambiantes de température et de pression, elle est porteuse de charges électrostatiques et fortement hydratée [Jolivet 1994].

II.1.a) La charge de surface

D'un point de vue structural, la coordinence des cations exposés à la surface d'un oxyde formé par voie sèche (CVD, arc électrique, réaction à l'état solide) est nécessairement plus faible que celle de leurs homologues volumiques. Ainsi, à l'humidité atmosphérique, l'adsorption d'eau et la dissociation des molécules adsorbées permet de satisfaire la coordinence des ions de surface. Ceci entraîne la présence de groupes hydroxylés sur la surface (Figure 18).



Lorsque les particules de fer sont en solution, les groupes d'hydroxyde ou d'oxyde de surface s'ionisent au contact de l'eau :



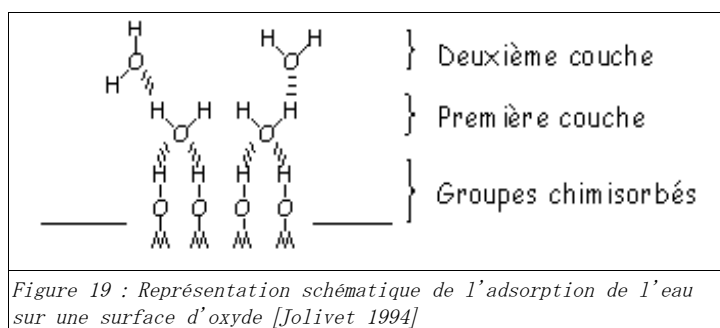
La charge de surface d'un oxyde métallique résulte donc de l'ionisation, au contact de l'eau, des groupes hydroxylés qui forment une monocouche plus ou moins complète à leur surface. Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques négatives, positives ou nulles et confèrent à la surface un caractère basique, acide ou neutre respectivement.

La charge de surface d'un oxyde résulte d'équilibres acido-basiques. Elle dépend donc du pH et de la force ionique de la solution. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (PCN). Il définit le pH du milieu pour lequel la surface est globalement

électriquement neutre. Le PCN, qui est directement lié à la nature de l'oxyde, caractérise donc l'acidité de la surface. Ainsi, à $\text{pH} < \text{PCN}$, la charge est positive et à $\text{pH} > \text{PCN}$, elle est négative.

II.1.b) L'hydratation

Les groupes polarisés de surface (M-O^- , M-OH , M-OH_2^+) développent de très fortes interactions avec l'eau et exercent un effet structurant très marqué sur le liquide. Il est connu que les deux ou trois couches d'eau physisorbées, adjacentes à la première couche d'eau chimisorbée, responsable de l'hydroxylation de la surface, sont immobilisées par des couples de liaisons hydrogène [Jolivet 1994]. Cet arrangement disparaît progressivement avec la distance à la surface. L'épaisseur de la couche d'eau physisorbée est d'autant plus grande que la surface est polaire et que la densité de charge est importante. Cette couche d'hydratation constitue la « couche compacte de Stern » (Figure 19).



Il nous sera possible de modifier chimiquement les propriétés de la surface dans l'espoir de contrôler l'orientation que celle-ci impose aux molécules de cristal liquide. Nous verrons, d'une part, comment le caractère acido-basique et le niveau d'hydratation de la surface peuvent influencer la nature d'ancrage. La réactivité des surfaces d'oxydes métalliques nous permet d'envisager, d'autre part, l'adsorption de molécules tensioactives et de générer ainsi une nouvelle interface ayant des propriétés d'orientation sur les nématogènes. Reste à noter que si les oxydes de surface n'ont pas les mêmes propriétés magnétiques que le volume, les propriétés magnétiques globales de la particule de fer peuvent être légèrement modifiées.

II.2. Les propriétés magnétiques

Les particules de fer sont des particules magnétiques et nous allons utiliser cette propriété au cours de l'étude des forces régissant le système colloïdal. De plus, dans la perspective d'un matériau adaptatif, l'application d'un champ magnétique est un facteur permettant de moduler les propriétés du matériau. Il est donc indispensable d'avoir quelques notions fondamentales sur le champ magnétique et l'aimantation de la matière ([Saint-Jean 2002], [Carletto 2001], [Verite 2002], [du Tremolet de Lacheisserie 1999]).

II.2.a) Le champ magnétique

Chacun connaît la propriété des aimants d'attirer de petits objets en fer doux. Un clou

en fer doux en contact avec un aimant devient à son tour capable d'attirer un second clou, mais cette propriété cesse dès que le premier clou est éloigné de l'aimant : on dit qu'il s'agit de magnétisme induit. Au contraire, l'aimant conserve ses propriétés quasi indéfiniment : il s'agit de magnétisme permanent. De la même manière, on constate qu'une aiguille aimantée située au voisinage d'un fil parcouru par un champ électrique continu s'oriente perpendiculairement au fil. C'est l'expérience que réalisa Oersted en 1819 qui fut le premier à découvrir qu'un champ magnétique est produit à chaque fois que des charges électriques se déplacent dans un conducteur. Le champ magnétique qui règne dans la région de l'espace où s'exercent les forces magnétiques est noté \vec{B} . Il est associé à un champ dit auxiliaire \vec{H} par la relation :

$$\vec{B} = \mu_0 \cdot \vec{H} \quad (5)$$

où μ_0 est la perméabilité magnétique du vide.

La magnétostatique repose sur les lois qu'Ampère déduisit d'une série d'expériences simples, qu'il réalisa dès qu'il eut connaissance des travaux d'Oersted. Elles se résument aux propositions suivantes :

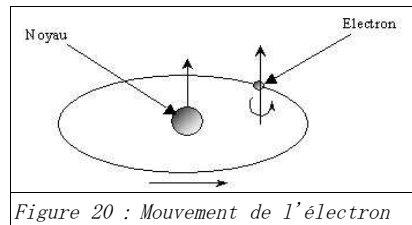
- ◆ deux fils parallèles parcourus par des courants de même sens s'attirent ;
- ◆ si les courants sont en sens contraire, ils se repoussent ;
- ◆ la force est proportionnelle aux courants et inversement proportionnelle à la distance entre les fils.

A partir de là, Ampère déduisit que la circulation d'un courant dans un conducteur s'accompagne de l'apparition autour du conducteur d'un champ magnétique identique de nature à celui que créent les aimants permanents. Il émit d'ailleurs l'hypothèse que dans un aimant circulent de façon permanente, à une échelle microscopique, des courants responsables de l'aimantation et du champ magnétique de l'aimant. En effet, si on coupe un barreau aimanté en deux, il apparaît, de part et d'autre de la coupure, des régions aimantées se comportant comme des pôles de noms opposés, de telle sorte qu'on a obtenu deux aimants ayant chacun un pôle nord et un pôle sud. Si, par la pensée, on poursuit l'expérience indéfiniment, on arrive à la conclusion que le magnétisme est dû à des groupements « pôle nord-pôle sud » ou dipôles magnétiques, à l'échelle de l'atome, caractérisés par leur moment dipolaire \vec{m} . Le champ de l'aimant résulte alors de la superposition de l'ensemble des champs dipolaires des dipôles élémentaires dont il est formé. Ayant démontré que chaque dipôle magnétique m est strictement équivalent à une spire conductrice de surface S parcourue par un courant d'intensité I , suivant la relation $m = SI$, Ampère voyait là l'origine des courants ampériens. Les théories modernes du magnétisme dans la matière ont donné un sens à ces courants ampériens.

II.2.b) Le magnétisme dans la matière

II.2.b.i- Les origines électroniques du magnétisme dans la matière

On considère (Figure 20), à l'intérieur d'un atome, un électron qui tourne autour du noyau. A partir de là on peut définir deux notions élémentaires qui sont : le moment orbital et le moment de spin.



- ◆ Le moment magnétique orbital :

L'électron (charge e) décrit une orbite circulaire à raison de f rotations par seconde. Il est donc équivalent à un courant qui peut s'écrire sous la forme :

$$i = -e.f \quad (6)$$

Ce courant, circulant dans une spire confondue avec l'orbite, crée, d'après la loi d'Ampère, un moment magnétique :

$$\vec{\mu}_L = \Pi r^2 * i * \vec{n} \quad (7)$$

où \vec{n} est le vecteur normale à la surface de la spire et r le rayon de l'orbite.

Le moment $\vec{\mu}_L$ est appelé le moment orbital. Ce moment est quantifié : il doit être un multiple du magnéton de Bohr défini par :

$$\mu_B = \frac{e}{2m} * \frac{h}{2\Pi} = 9,274.10^{-24} \text{ A.m}^2 \quad (8)$$

où $e = -1,607.10^{-19} \text{ C}$ est la charge de l'électron, $m = 9,107.10^{-31} \text{ kg}$ est la masse de l'électron et $h = 6,62.10^{-34} \text{ J.s}$ est la constante de Planck.

- ◆ Le moment de spin :

Nous savons que l'électron tourne aussi sur lui-même (spin) et présente donc un moment magnétique dit moment de spin ($\vec{\mu}_S$). Ce dernier est une propriété purement quantique des électrons et n'est autre que le magnéton de Bohr décrit précédemment.

Ainsi, le moment magnétique total de l'atome est la somme des moments orbitaux et des moments de spin de ses électrons périphériques. La norme de ce moment peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$\mu = J_q g \mu_B \quad (9)$$

Où J_q est un nombre quantique et g un facteur dit facteur de Landé.

En réalité, la théorie est beaucoup plus complexe que cela puisqu'elle fait intervenir les quatre nombres quantiques que sont les indices de la fonction d'onde attaché à l'électron (n, l, m et s).

Le comportement magnétique, à notre échelle, des divers matériaux va dépendre en premier lieu de la façon dont ces dipôles élémentaires vont s'additionner au niveau interatomique, et ensuite de la manière dont les moments résultants vont s'orienter les uns par rapport aux autres pour donner l'effet magnétique macroscopique.

II.2.b.ii-Les différentes classes de matériaux magnétiques

Présentons à présent les différentes classes de matériaux ainsi que les relations décrivant un matériau magnétique soumis à un champ magnétique extérieur (\vec{H}_0). A l'intérieur de la matière, il s'ajoute à l'induction magnétique \vec{B} une densité d'aimantation \vec{M} (la densité volumique de moments magnétiques dans la matière), de sorte que :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (10)$$

Où μ_0 représente la perméabilité magnétique du vide. Le champ \vec{H} à l'intérieur de l'échantillon est différent du champ appliqué \vec{H}_0 . Le champ externe induit l'aimantation de la matière \vec{M} . Cette aimantation aboutit à la création d'un champ \vec{H}_d qui s'oppose au champ externe, de sorte que le champ moyen total est égal à :

$$\vec{H} = \vec{H}_0 + \vec{H}_d \quad (11)$$

Le champ \vec{H}_d , appelé champ démagnétisant, dépend essentiellement de la géométrie de l'échantillon :

$$\vec{H}_d = -N_d \vec{M} \quad (12)$$

N_d , le facteur démagnétisant est un opérateur tensoriel sans dimension :

$$N_d = \begin{bmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{bmatrix} \text{ et } N_x + N_y + N_z = 1 \quad (13)$$

Notons simplement que, dans le cas des géométries simples avec $\vec{H}_0 = H_0 \vec{z}$, on a :

- pour un cylindre infiniment long d'axe parallèle à la direction du champ, $N_x = N_y = 1/2$ et $N_z = 0$ soit $\vec{H}_d = 0$
- pour un sphéroïde prolata ($a > b = c$) orienté suivant l'axe x, d'excentricité $e = \sqrt{(1 - b^2/a^2)}$:

$$N_x = \frac{1 - e^2}{2e^3} \left[\ln\left(\frac{1+e}{1-e}\right) - 2e \right] \text{ et } N_y = N_z = 1/2 (1 - N_x) \quad (14)$$

Par définition, un milieu magnétique placé dans un champ magnétique acquiert un vecteur aimantation \vec{M} tel que :

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (15)$$

χ étant la susceptibilité magnétique du milieu. Il existe alors entre \vec{B} et \vec{H} une relation de proportionnalité qui s'écrit :

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu_0 \mu_r \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (16)$$

Avec μ la perméabilité magnétique du matériau et $\mu_r = 1 + \chi$, la perméabilité magnétique relative du matériau.

A partir des valeurs du paramètre χ , il est possible de définir les grands groupes de matériaux magnétiques :

- ♦ diamagnétiques : $\chi < 0$, de l'ordre de -10^{-6}

Dans les milieux diamagnétiques, la contribution globale des moments magnétiques individuels est nulle. L'introduction d'un champ exciteur perturbe les mouvements électroniques par la force de Lorentz et modifie le moment magnétique de chaque électron, ce qui fait apparaître au niveau de la structure de l'atome un moment résultant non nul spontanément aligné sur la direction du champ appliqué. A l'échelle de l'échantillon on observe un moment macroscopique colinéaire mais de sens opposé au champ exciteur. En effet, l'électron voit sa trajectoire grossièrement circulaire perturbée par le champ. Les lois de l'induction électromagnétique devant être respectées, le courant apparu dans cette spire crée un champ magnétique opposé à celui du champ appliqué. Il disparaît lorsque l'excitation est annulée. Tous les corps sont diamagnétiques, mais ce phénomène est peu important et n'est visible que si les atomes ne possèdent pas de moment individuel intrinsèque, dont la présence masquerait l'effet du diamagnétisme.

- ♦ Paramagnétiques : $\chi > 0$, très dispersé et inférieur à 10^{-3}

Le paramagnétisme est un processus d'aimantation par passage d'un état désordonné à un état ordonné. Considérons un milieu contenant N atomes par unité de volume, chaque atome ayant un moment magnétique $\vec{\mu}$. Si aucun champ directeur ne vient aligner les moments, ceux-ci sont dirigés au hasard et leur résultante sera nulle. Par contre, si un champ magnétique est appliqué dans le milieu, il va tendre à orienter les moments parallèlement à lui-même. Cette orientation est contrebalancée par l'agitation thermique qui disperse l'orientation des moments. Le moment résultant des N atomes est donc fonction du rapport $\frac{\vec{H}}{T}$ du champ à la température absolue T.

- ♦ Ferromagnétiques : existence d'une aimantation spontanée ou rémanente très grande et χ est très grand et varie avec \vec{H}

Dans une substance ferromagnétique, les moments magnétiques d'atomes voisins sont parallèles entre eux. Cet alignement des moments est dû au fait qu'il existe une interaction interne appelée champ d'échange ou champ moléculaire. Ce champ d'échange peut être

considéré comme l'équivalent d'une induction magnétique (\vec{B}_E). Son intensité peut atteindre 10^3 Tesla . Dans l'approximation du champ moyen, chaque atome est donc soumis à un champ proportionnel à l'aimantation :

$$\vec{B}_E = \lambda \vec{M} \quad (17)$$

Où λ est une constante indépendante de la température et où l'aimantation \vec{M} est, par définition, le moment magnétique par unité de volume. Donc, d'après (17) chaque spin subit l'aimantation moyenne due à tous les autres. En fait, il ne peut subir que l'influence de ses plus proches voisins.

Le phénomène mis en jeu est, en réalité, bien plus complexe que cela. En effet, le champ moléculaire est une approximation de l'interaction d'échange de la mécanique quantique. On montre que l'énergie d'interaction des atomes i , j portant les spins S_i et S_j possède un terme :

$$E = -2 J_e S_i S_j \quad (18)$$

L'équation (18) est appelée modèle d'Heisenberg. Cette énergie d'échange est due à l'interaction spin-spin des couches non saturées responsables des moments. Elle peut être positive, négative ou nulle, et elle dépend :

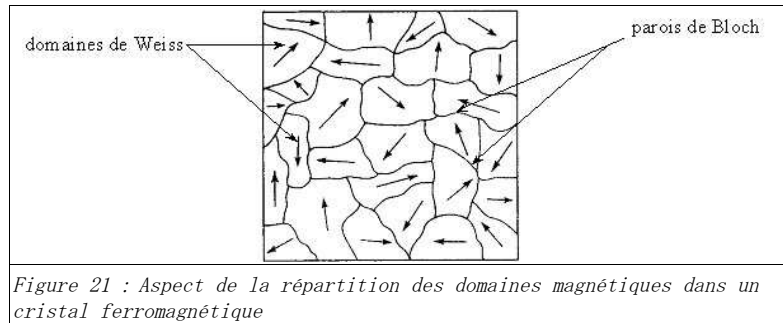
- de la distance entre les atomes voisins comparée au diamètre de la couche électronique responsable du moment de spin ;
- de l'angle entre les moments des deux atomes.

Dans l'expression (18), J_e représente l'intégrale d'échange qui est liée au recouvrement des distributions de charge des atomes i , j . C'est en fait J_e qui est responsable de l'orientation des moments de spin. Ce terme est très sensible à la distance interatomique.

Parmi les corps simples, très peu sont ferromagnétiques. Citons par exemple le fer, le cobalt, le nickel et quelques composés de la famille des lanthanides. Par contre, il existe toute une série de corps composés ferromagnétiques, comme Fe_2O_3 ou CrO_2 . Enfin, on sait réaliser de nombreux alliages ferromagnétiques, qui font toujours l'objet de recherches pour améliorer leurs performances. Citons les alliages du type *alnico* (51,5% Fe, 13,5% Ni, 24% Co, 8% Al, 3% Cu) et les alliages du type *ticonal* qui contiennent en plus du titane.

Il est important de noter que les corps ferromagnétiques deviennent paramagnétiques au-delà d'une certaine température dite température de Curie. Ce dernier point peut s'expliquer par le fait que lorsqu'on augmente la température on augmente aussi l'agitation thermique des atomes : ils deviennent plus mobiles et moins stables. Ainsi, dans les corps ferromagnétiques, les fluctuations des moments magnétiques atomiques sont telles, au delà de la température de Curie, que le corps perd toute organisation magnétique et devient aussi désordonné qu'un matériau paramagnétique.

Un échantillon de matériau ferromagnétique n'est pas toujours spontanément aimanté : il peut présenter un moment magnétique nul. En effet, le matériau est divisé en domaines magnétiques appelés domaines de Weiss qui sont spontanément aimantés et qui sont séparés par des parois appelées parois de Bloch (Figure 21) :

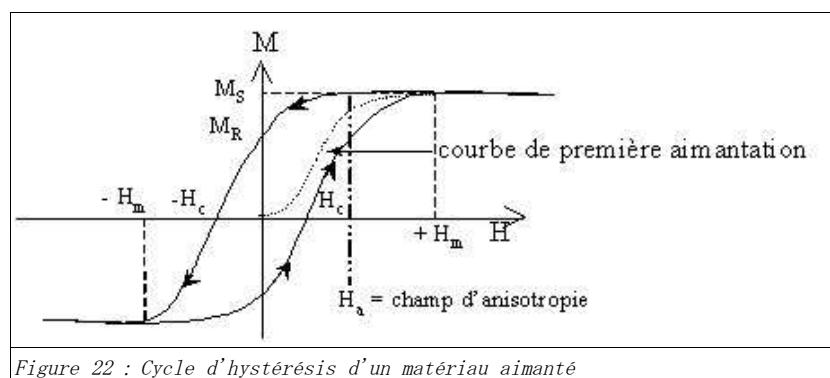


D'un domaine à l'autre la direction de l'aimantation spontanée locale varie de telle sorte que le moment magnétique total de l'échantillon est nul.

Attardons nous à présent sur deux caractéristiques importantes des substances ferromagnétiques que sont la courbe de première aimantation et le cycle d'hystérésis. En effet, la plupart des applications technologiques sont basées sur l'existence de ce cycle. Par définition, le cycle d'hystérésis d'un matériau magnétique est le tracé de l'induction en fonction du champ \vec{H} extérieur appliqué :

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (19)$$

Souvent on se contente de représenter \vec{M} en fonction de \vec{H} . La figure 22 donne un exemple de cycle d'hystérésis pour un matériau aimanté.



Si on applique un champ \vec{H} à un matériau, on modifie la répartition des domaines par déplacement des parois de Bloch et il en résulte une variation de l'aimantation. Les domaines magnétiques dont l'orientation est voisine de \vec{H} croissent au dépend des domaines dont l'orientation est opposé à \vec{H} . La variation de l'aimantation est représentée en pointillé sur la figure 22 et est appelée courbe de première aimantation. Cette courbe présente aux forts champs une décroissance de sa pente qui finit par s'annuler. La valeur de l'aimantation à saturation (M_s) est obtenue lorsque tous les dipôles magnétiques atomiques ont la même orientation. Il n'y a plus dans le matériau qu'un seul domaine ferromagnétique. La pente à

l'origine de cette courbe s'appelle la perméabilité initiale du matériau (μ_i). Si le champ varie entre deux valeurs extrêmes ($-H_m$, $+H_m$) la variation de l'aimantation n'est plus réversible et décrit un cycle d'hystérésis. Lorsque l'on diminue le champ à partir de la saturation, on observe que l'aimantation ne parcourt pas la courbe de première aimantation. On remarque en particulier que pour une excitation nulle, il subsiste une aimantation rémanente et qu'il faut une excitation négative pour annuler cette aimantation. Cette valeur de \vec{H}_C est appelée champ coercitif. Grâce à celui-ci on peut définir deux catégories de matériaux :

- ◆ les matériaux à grand champ coercitif (plusieurs centaines de kA/m) s'appellent des matériaux durs. Ils sont utilisés pour la réalisation d'aimants permanents ou d'éléments de mémoire ;
- ◆ par opposition, les matériaux possédant une faible valeur du champ coercitif (quelques A/m) sont dits doux. Ils constituent des circuits magnétiques pour transformateurs ou des pièces de blindage magnétique.

II.2.c) Interactions entre particules magnétiques sous champ

L'approximation dipolaire assimile les particules à des charges ponctuelles. Considérons l'énergie d'interaction magnétique entre deux particules dont les centres sont séparés d'une distance r , assimilées à des dipôles de perméabilité μ_p , dans un milieu de perméabilité μ_L :

$$E_M = \frac{m_1 \cdot m_2 - 3(m_1 \cdot \hat{r})(m_2 \cdot \hat{r})}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (20)$$

m_1 et m_2 sont les moments magnétiques m_p des particules 1 et 2 avec :

$$m_p = 4\pi\mu_0\mu_L \frac{\mu_p - \mu_L}{\mu_p + 2\mu_L} a^3 H_0 \quad (21)$$

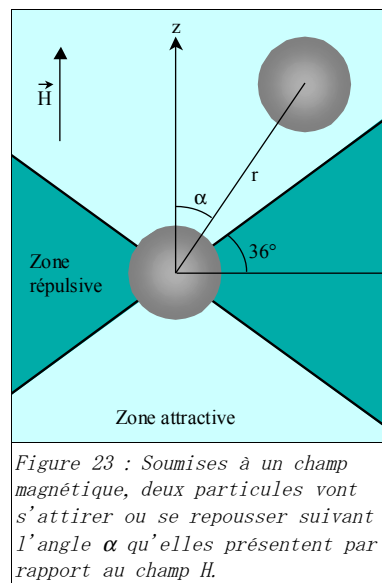
Ici, a est le rayon de la particule et H_0 le champ magnétique auquel elle est soumise.

En présence du champ magnétique, les moments dipolaires moyens induits des particules s'orientent selon la direction du champ, ainsi l'équation (20) se simplifie et peut s'écrire :

$$E_M = \frac{m_1 \cdot m_2 (1 - 3\cos^2 \alpha)}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (22)$$

Il apparaît alors que le signe de E_M est gouverné par la valeur d'un angle α , correspondant à l'angle entre la direction du champ appliqué et l'axe reliant les centres des deux particules. Il existe donc, suivant la direction du champ appliqué, une zone où les particules s'attirent et une zone, moins vaste, où elles se repoussent (Figure 23). L'attraction est la plus forte lorsque l'axe reliant les centres des particules est parallèle à la direction du champ. Ainsi, nous choisirons d'appliquer un champ parallèle à l'axe reliant les centres des particules si nous voulons voir celles-ci se rapprocher. Et inversement, la répulsion étant la

plus intense lorsque cet axe est perpendiculaire au champ, nous appliquerons un champ perpendiculaire à l'axe reliant les centres des particules lorsque nous voudrons les voir s'éloigner l'une de l'autre.



Pour des particules de même nature et de même taille soumises à un champ parallèle à l'axe reliant leurs centres, on peut estimer l'interaction maximale en considérant les particules accolées. Les dipôles sont alors séparés par une distance égale au diamètre des particules $2a$. Dans ce cas, l'interaction maximale s'écrit :

$$E_M = \frac{-2m^2}{4\pi\mu_0(2a)^3} \quad (23)$$

Le domaine de validité de l'approximation dipolaire se situe pour des particules éloignées ou de perméabilité proche de celle du milieu suspendant. Des simulations par éléments finis permettent d'obtenir des solutions numériques très précises, tenant compte de la réponse non-linéaire des matériaux magnétiques au champ et de la saturation de leur aimantation.

II.2.d) Les systèmes d'unités en magnétostatique

Il existe deux principaux systèmes d'unité en magnétisme : le système C.G.S. et le système M.K.S.A. (Figure 24).

		Unité SI (M.K.S.A.)	Unité EMU (C.G.S.)	Facteurs de conversion
Champ	\vec{H}	$A.m^{-1}$	$Oe(Oersted)$	$1Oe = (1000/4\pi) A.m^{-1}$
Induction	\vec{B}	$T(Tesla)$	$G(Gauss)$	$1G = 10^{-4} T$
Aimantation	\vec{M}	$A.m^{-1}$	$Emu.cm^{-3}$	$1Emu.cm^{-3} = 1000A.m^{-1}$
Perméabilité du vide	μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} H.m^{-1}$	1	
Equations reliant les grandeurs		$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$	$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{M}$	
		$\mu = \mu_0(1 + \chi)$	$\mu = \mu_0(1 + 4\pi\chi)$	

Figure 24 : Les deux principaux systèmes d'unités en magnétostatique

Dans ces deux systèmes, les grandeurs magnétiques ont des unités différentes et les relations qui lient ces grandeurs diffèrent entre elles, à des constantes multiplicatives près. Pour éviter toute confusion, nous avons consigné dans le tableau ci-dessous les unités, dans les deux systèmes, des principales grandeurs utilisées en magnétisme, ainsi que les relations permettant de convertir ces grandeurs d'un système d'unité à l'autre. Par la suite, nous utiliserons aussi bien le système C.G.S. que le système M.K.S.A..

II.3. Le fer utilisé

II.3.a) Les particules utilisées

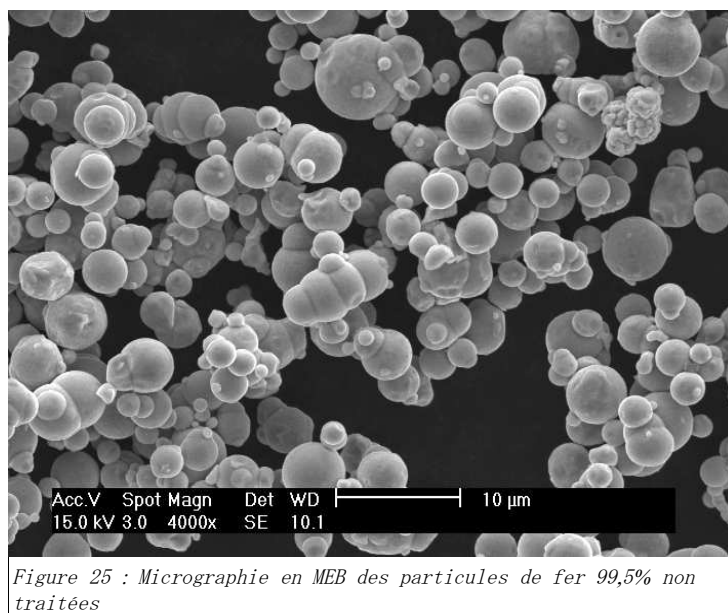
Nous avons utilisé trois types de particules magnétiques :

- ◆ Particules de fer 99,5% fournies par Prolabo ;
- ◆ Particules de fer ex-carbonyle fournies par Métaux et chimie ;
- ◆ Particules de fer-nickel fournies par Neyco.

II.3.a.i-Étude morphologique des particules

- ◆ Particules de fer 99,5% :

Ces particules sont fournies par Prolabo. Ce sont des particules élaborées grâce un processus chimique couramment utilisé en métallurgie des poudres. Ce processus, qui consiste en la réduction de l'oxyde fer par de l'hydrogène, permet d'obtenir des poudres de fer à 99,5%. Les impuretés sont constituées essentiellement de zinc, de chlore, de soufre, de plomb, de magnésium et de cuivre.

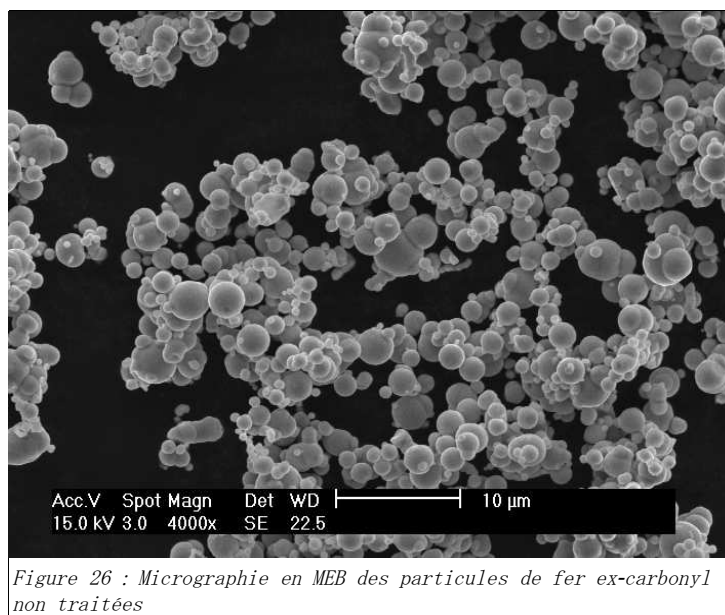


Ces particules ont été observées en microscopie électronique à balayage. La

micrographie (Figure 25) révèle une assez grande polydispersité en taille. En effet, les diamètres que nous avons mesurés sont compris entre 1 et 7 μm . Ces particules ont une morphologie globalement sphérique. Certaines sont cependant mal formées et semblent avoir fusionné. La surface des particules apparaît lisse.

◆ Particules de fer ex-carbonyle :

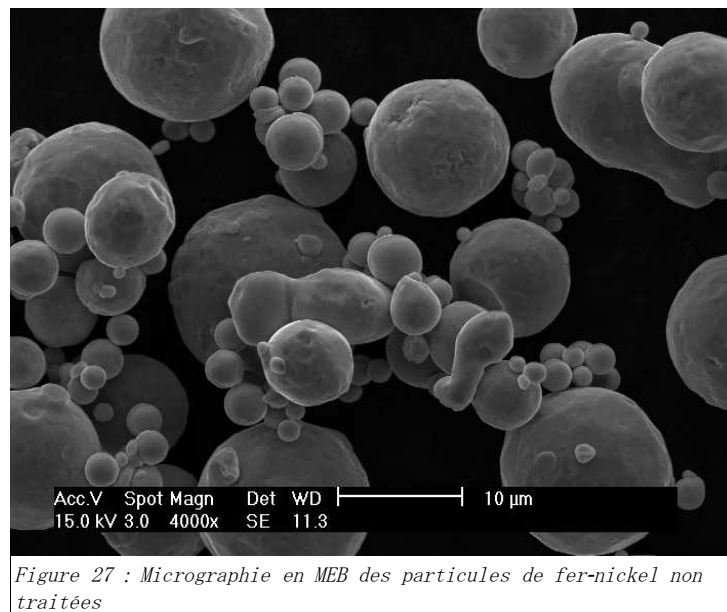
Ces particules sont fournies par Métaux et chimie. Le procédé d'élaboration permettant de synthétiser des particules de fer, de forme sphérique et de taille micronique, par décomposition du fer pentacarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_5$, est connu depuis 1920. Le principe est le suivant : $\text{Fe}(\text{CO})_5$, vaporisé à une température proche de son point d'ébullition (105°C), est introduit au sommet d'une chambre de décomposition dans laquelle la température varie de 250 à 450°C. Il se forme alors des nuclei de fer sur la surface desquels le fer pentacarbonyle continue à se décomposer. L'azote, issu de l'ammoniac introduit dans le but de contrôler la germination, et le carbone, résultant de la décomposition de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ sont les principales impuretés présentes dans la poudre ainsi élaborée. Les particules obtenues ont la composition suivante : Fe (97%), C (1%), O (1%) et N (1%). D'après les résultats rapportés par D. Rousselle et F. Ravel [Rousselle 1992], ces particules présentent une microstructure originale en pelure d'oignon qui peut être éliminée par recuit, modifiant ainsi leurs propriétés magnétiques.



Ces particules, observées en microscopie électronique à balayage, comme le montre la micrographie (Figure 26), sont également assez polydisperses en taille. En effet, les diamètres mesurés sont compris entre 350 nm et 3 μm . Un grand nombre a donc une taille inférieure au micron, ce qui risque de poser des problèmes lors de l'élaboration du composite et de son observation en microscopie optique. Elles ont une morphologie globalement sphérique et une surface apparemment lisse.

◆ Particules de fer-nickel :

Les particules de fer-nickel sont fournies par Neyco. Elles ont été élaborées par atomisation. Ce processus consiste dans un premier temps à manipuler les matériaux massifs afin d'obtenir la composition chimique souhaitée. Elle se poursuit par la conversion des matériaux en poudres. Les matériaux sont fondus et mélangés. Le métal en fusion est alors soumis au jet d'un fluide qui va isoler les gouttelettes et les refroidir permettant ainsi la solidification de l'alliage sous forme de particules globalement sphériques. Les particules de fer-nickel ont la composition suivante : Ni (50,3%), Fe (49,5%), Mn (0,08%), O, Si, Al, C, S et N sous forme de traces.



La micrographie (Figure 27) obtenue en microscopie électronique à balayage révèle des particules globalement plus grosses que les précédentes mais encore plus polydisperses en taille (de 1 à 15 µm de diamètre). On observe des particules grossièrement sphériques et ayant une surface accidentée. Ces détails morphologiques risquent d'être des facteurs limitant la qualité du composite que nous cherchons à élaborer.

II.3.a.ii-La surface des particules

Ces particules étant commerciales, nous ne connaissons pas l'histoire de leurs surfaces. Avant de pouvoir étudier le greffage de différentes molécules sur la surface nous devons nous assurer que la surface est toujours la même. Pour cela nous avons choisi de décaper la surface par sonification afin d'obtenir une surface d'oxyhydroxyde de fer naissant.

II.3.a.ii.1. La sonification

Présentons tout d'abord la technique de sonification. Nous avons utilisé un sonificateur Bioblock 20 kHz-750 W avec une microsonde de 3 mm (Figure 28).

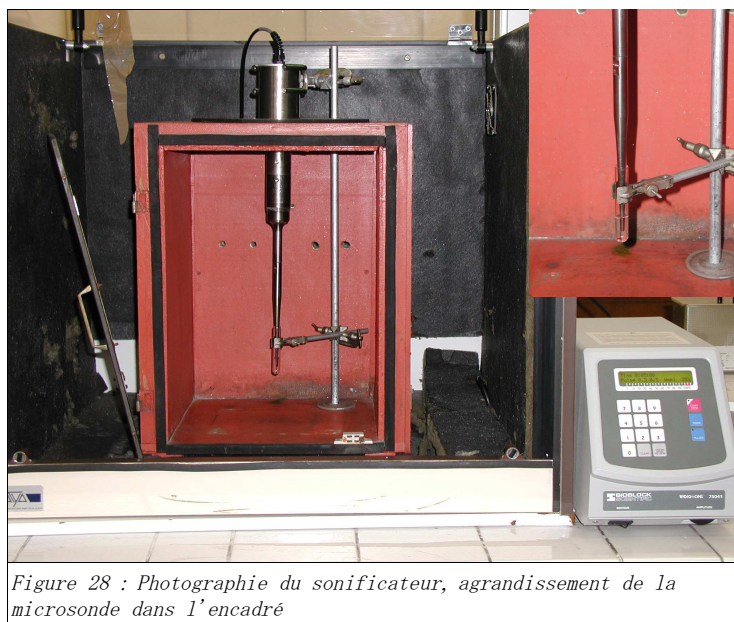


Figure 28 : Photographie du sonificateur, agrandissement de la microsonde dans l'encadré

Le sonificateur est un homogénéiseur à ultrasons. L'appareil est constitué d'une sonde métallique reliée à un convertisseur et à un générateur. Le convertisseur transforme l'énergie électrique délivrée par le générateur en une énergie mécanique ultrasonique haute fréquence (20 kHz). Les vibrations mécaniques sont amplifiées par la sonde et provoquent la formation de microbulles par alternance de compressions dans le liquide. En explosant violemment, ces microbulles libèrent une énergie considérable à l'extrémité de la sonde. Ce phénomène de cavitation permet un décapage de surface et une agitation intense de l'échantillon. Nous avons utilisé une microsonde produisant une très grande intensité de cavitation. Cet appareillage nous permet de régler l'amplitude des vibrations et il est également équipé d'un pulseur réglable de 0,1 à 10 s qui permet d'éviter l'échauffement de l'échantillon par l'alternance de cycles de sonification et de relaxation.

Notons que cet appareil nécessite quelques précautions d'usage, en particulier il doit être installé dans une enceinte acoustique adaptée afin de ne pas endommager les facultés d'audition de son utilisateur.

Cette technique trouve de nombreuses applications dans les domaines de la biologie, de la chimie ou encore de la pharmacie. Elle est couramment utilisée pour l'obtention de micro-émulsions stables [Juang 2004], de liposomes [Gu Q. 2003], de microencapsulation [Krishnamurthy 2000] ou encore pour réaliser la catalyse de réactions organométalliques ([Suslick 1987], [Sweet 2001]).

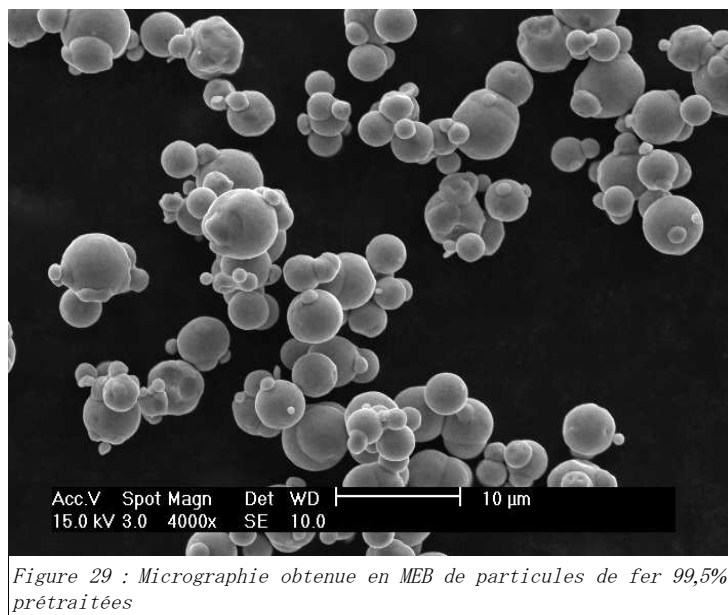
II.3.a.ii.2. Procédure de préparation de surface

L'obtention d'une surface reproductible nécessite une préparation préalable de dégraissage et de décapage des particules magnétiques. Nous avons donc suivi la procédure ci-dessous, qui consiste en plusieurs étapes de sonification à haute énergie dans différents solvants, avant tout traitement ultérieur. Ce prétraitement a pour but d'obtenir une surface

d'oxyhydroxyde de fer hydratée. Nous avons sonifié les particules de fer successivement pendant 5 min à 35% d'amplitude (ce qui est le maximum utilisable avec la sonde de 3 mm) et de manière pulsée avec des cycles de sonification puis de relaxation de 0,5 s dans :

- du trichloroéthylène qui permet un bon dégraissage de la surface ;
- du méthanol afin d'éliminer le trichloroéthylène restant ;
- de l'eau distillée pour permettre l'obtention d'une surface hydratée d'oxyhydroxyde naissant ;
- du méthanol afin de stopper la formation de la couche d'oxyde de surface et ainsi obtenir une surface reproductible.

Il nous a paru intéressant d'observer les particules au microscope électronique à balayage après ce traitement préalable afin de voir si la sonification avait permis de « casser » des agrégats ou si au contraire cette technique qui induit des températures localement très élevées avait engendré la fusion de particules entre elles. La micrographie (Figure 29) semble ne révéler aucun changement significatif au niveau de la morphologie des particules.



II.3.b) Les plaques de fer

Afin d'étudier la nature des ancrages obtenus sur la surface du fer nous avons tout d'abord utilisé des plaques de fer. Pour pouvoir ensuite transposer les traitements, nous avons choisi des plaques de fer 99,5%, c'est-à-dire de composition voisine à celle des particules de fer fournies par Prolabo. Comme précédemment, les plaques subissent systématiquement un traitement préliminaire afin d'obtenir une surface reproductible d'oxyde de fer naissant neutre et hydraté. Voici la procédure que nous avons suivie :

- Polissage des plaques : les plaques sont polies très finement grâce à une polisseuse

Mecapol P 200 avec des disques de papier abrasif de carbure de silicium ayant des grains de plus en plus fin (76 μm , 46 μm , 26 μm , 15 μm , 10 μm puis 5 μm) puis la finition est effectuée sur un feutre imprégné de pâte diamantée de granulométrie 3 μm ;

- Lavage au méthanol à la cuve ultrason (10 min) afin d'éliminer les résidus de polissage et de stopper l'oxydation naissante ;
- Préparation humide : les plaques sont trempées dans de l'eau et déposées dans la cuve à ultrason puis rincées rapidement avec du méthanol ;
- Séchage : le séchage des plaques se fait sous un flux d'azote puis sous vide.

Ce traitement a été effectué de sorte que les surfaces des plaques et des particules après pré-traitements soient comparables. Ceci a été vérifiée en analysant les surfaces grâce à différentes méthodes de caractérisation telles que le spectromètre de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie infrarouge en réflexion-absorption, en réflexion diffuse, ...

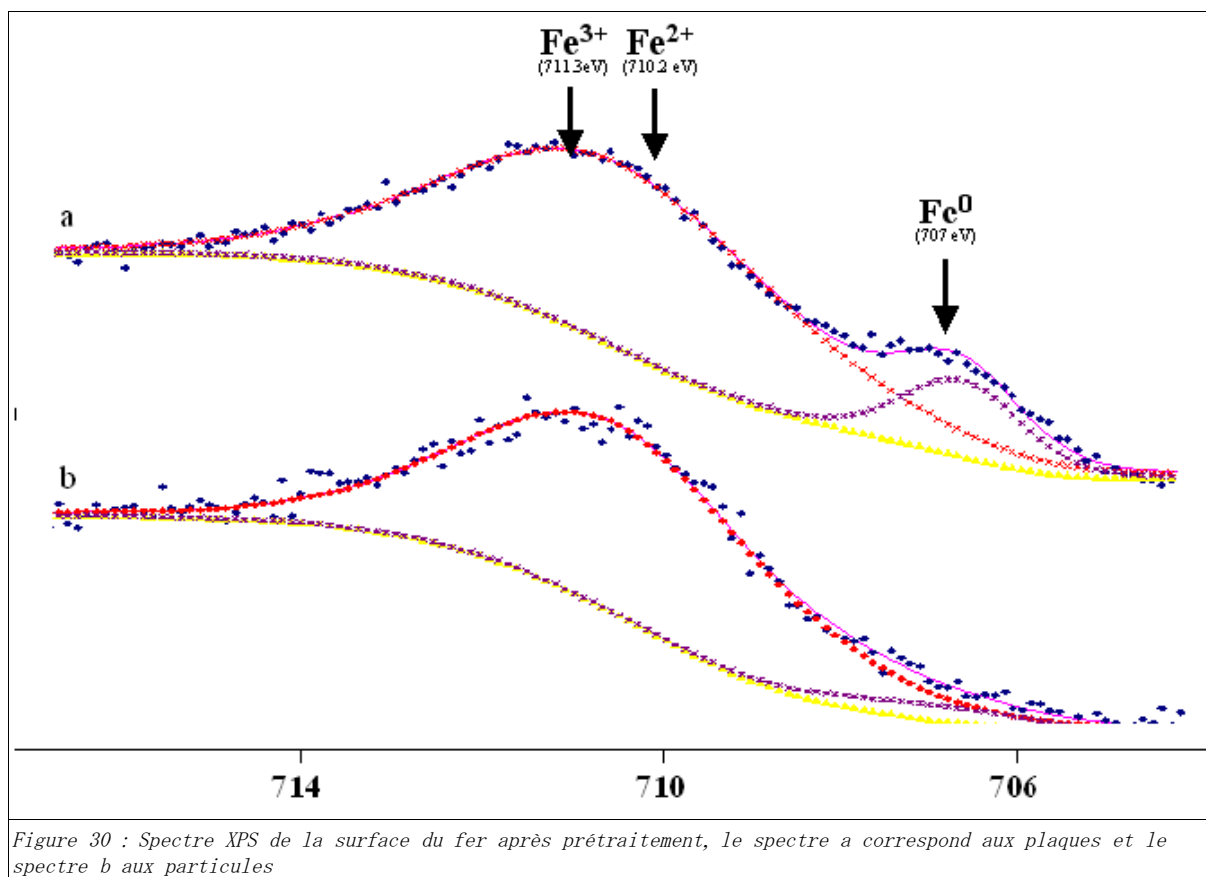
II.3.c) Comparaison des états de surface des plaques et des particules de fer 99,5% après pré-traitement

Les surfaces de fer pur ne sont pas stables. Elles sont immédiatement recouvertes par des oxydes dont la nature dépend de l'environnement auquel elles sont exposées. Après décapage et nettoyage de la surface, un oxyde naissant se forme à la surface des plaques et des particules à cause de l'exposition à l'eau et à l'air. La surface devient réactive vis à vis de l'adsorption via les groupes hydroxyles (-OH) des sites oxyhydroxydes. Cet oxyde naissant dépend fortement du temps et de l'environnement auxquels les surfaces sont exposées. Ainsi, la première chose à faire est de caractériser les oxydes obtenus à l'issue du prétraitement, et ceci sur les plaques et sur les particules puisque le prétraitement sur plaque et sur particules ne peut pas être strictement équivalent. La composition des oxydes naissants a été déterminée à température ambiante et après 1h à 380°C.

Dans cette étude, l'oxyde naissant est toujours formé dans l'eau, donc dans un environnement à pH neutre. Les oxydes naissants formés sur les plaques et sur les poudres ont été analysés et comparés grâce à une étude au spectromètre de photoélectrons X (XPS), en gardant à l'esprit que les échantillons ont été analysés après 24h d'exposition à l'air. Cette technique de caractérisation est particulièrement adaptée aux analyses de l'extrême surface puisque la profondeur d'analyse est de 5 à 10 nanomètres environ. Cette méthode de spectroscopie permet la quantification des atomes de surface du matériau. Elle se fait par irradiation d'un échantillon avec un rayonnement de photons X monochromatique ou polychromatique et par mesure de l'énergie des électrons émis.

Par des analyses XPS de fer pur exposé à l'air à température ambiante, il a été montré que le fer métallique était recouvert d'une couche constituée d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde [Suzuki 2000]. Nous présentons sur la figure 30, le spectre des particules et des

plaques de fer prétraitées selon le mode opératoire décrit respectivement au paragraphes II.3.a.ii.2 p. 43 et II.3.b p. 44.



Grâce aux résultats déjà publiés dans la littérature, il est possible d'identifier les pics XPS ([Lin 1997], [Suzuki 2000], [Pirlot 2001], [Atenas 200x], [Coquelle 2004]). Ainsi, les pics situés à 707 eV et 720 eV correspondent respectivement aux deux configurations possibles $Fe_{2p}^{3/2}$ et $Fe_{2p}^{1/2}$ du fer à l'état métallique suite à l'éjection d'un électron de la couche 2p. De même les pics à 711.3–711.8 eV et à 724.7 eV sont associés respectivement aux configurations $Fe_{2p}^{3/2}$ et $Fe_{2p}^{1/2}$ des oxydes de fer (III) à savoir Fe_2O_3 et les pics à 711.3, 719, 722 et 727 eV à des oxyhydroxydes de fer (III) en d'autres termes à $Fe(OH)_3$. Trois autres pics à 710.2, 714.5 et 722.8 eV correspondent à des oxydes de fer (II) (Fe_3O_4 , FeO). La figure 30 montre que dans le cas des particules comme dans celui des plaques, la surface du fer Fe (0) est recouverte d'oxydes. Le sommet du pic se situe à 710.9, ce qui nous permet de conclure que la couche d'oxydes est un mélange majoritairement composé de Fe^{3+} . De plus, on voit que le pic correspondant au fer à l'état métallique (pic à 707 eV) a quasiment disparu dans le cas des particules. Ceci implique que la couche d'oxydes est plus fine (2-3 nm) à la surface des plaques comparativement à celle des particules [Lin 1997].

La figure 31 présente le spectre XPS O_{1s} des mêmes échantillons. La technique de déconvolution des pics nous permet d'identifier au moins quatre pics situés à 529.7–530.1 eV, 531.2, 532.3 et 534.5 eV.

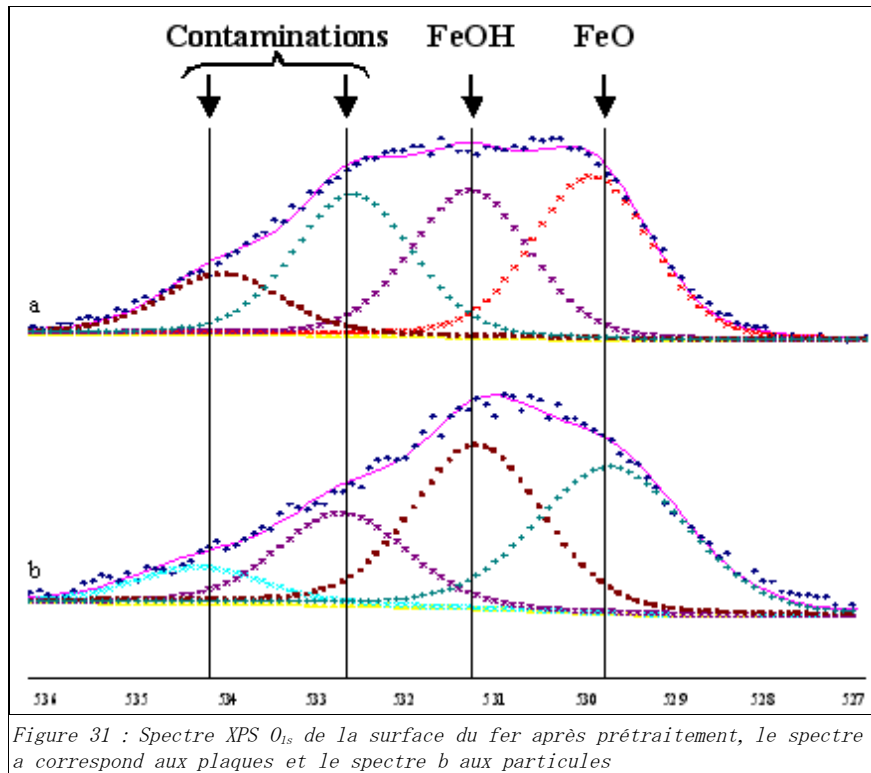


Figure 31 : Spectre XPS O_{1s} de la surface du fer après prétraitement, le spectre a correspond aux plaques et le spectre b aux particules

Les deux pics de plus basse énergie sont caractéristiques de l'oxygène dans les oxydes de fer c'est-à-dire :

- pour le premier pic, à l'oxygène lié par une double liaison à un atome de fer dans $FeOOH$ ($530.1 eV$) ou dans Fe_2O_3 ($529.7 eV$)
- pour le second pic (à $531.2 eV$), à l'oxygène $FeOH$ lié à la fois à un atome de fer et à un atome d'hydrogène dans $FeOOH$ ou dans $Fe(OH)_x$

Les deux pics de plus haute énergie sont associés à des contaminations : eau, gaz, pollution organique aux acides ou aux alcools.

Le spectre O_{1s} des plaques indique la formation de $FeOOH$. En effet, les deux pics de plus basse énergie sont de même taille ce qui suggère que la surface est composée principalement de $FeOOH$. Sur le spectre O_{1s} des particules, une contribution plus importante de $FeOH$ ($531.2 eV$) est observée, ce qui suggère que la couche de surface est composée de $FeOOH$ et de $Fe(OH)_x$. Ce résultat montre donc une légère différence de composition de la couche d'oxydes provenant en partie des conditions expérimentales de préparation. Le résultat important à retenir est que la surface des particules comme celle des plaques porte des sites oxyhydroxydes.

D'autre part, la surface des plaques a été caractérisée par diffraction de rayons X sous incidence rasante (Figure 32).

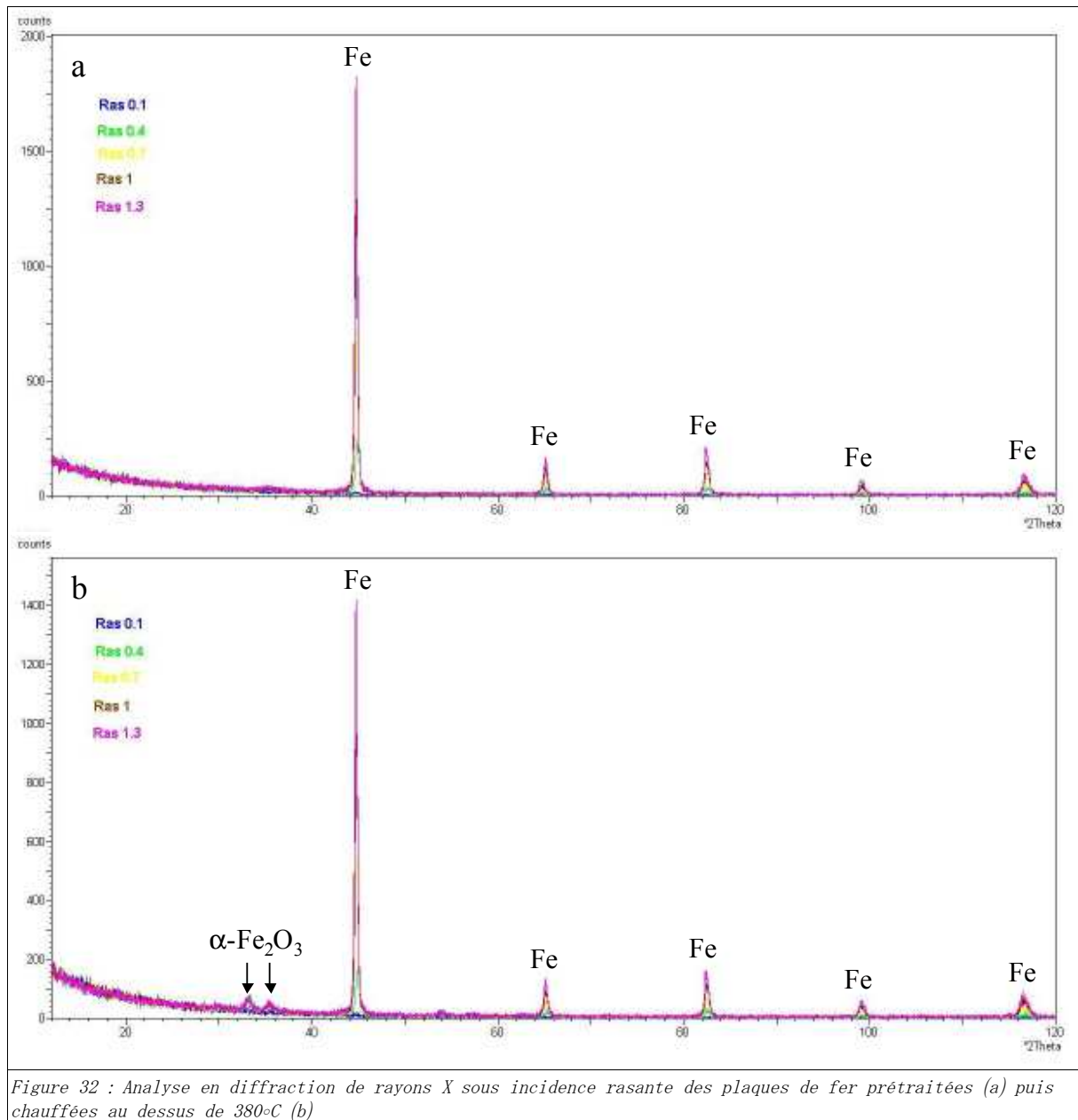
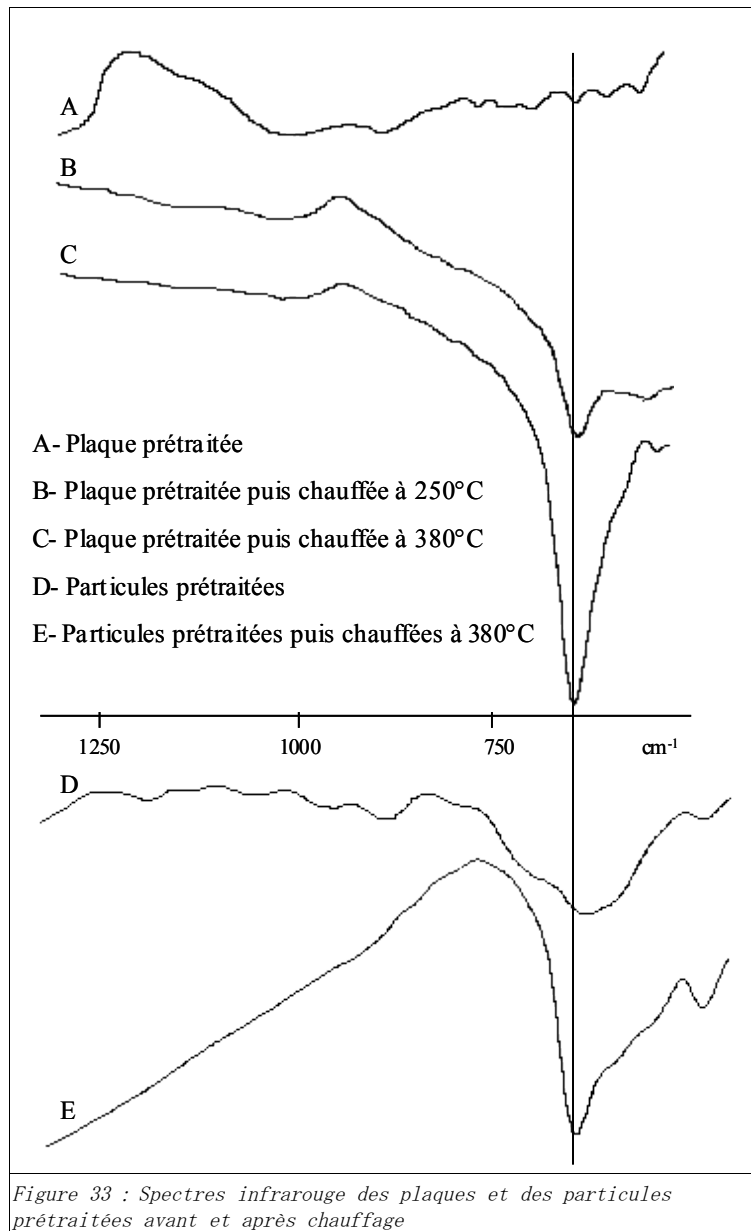


Figure 32 : Analyse en diffraction de rayons X sous incidence rasante des plaques de fer prétraitées (a) puis chauffées au dessus de 380°C (b)

A température ambiante (Figure 32a), seuls des pics de diffraction du fer ont pu être détectés. Ceci suggère que la couche d'oxydes présente à la surface du fer est dans un état amorphe, à moins que cette couche d'oxyde soit trop fine pour être détectée. Les plaques ont ensuite été chauffées au-dessus de 380°C avant d'être de nouveau analysées en diffraction de rayons X sous incidence rasante. Au dessus de 380°C, la surface d'hydroxyde a perdu les molécules d'eau adsorbées et des pics de diffraction de rayons X caractéristiques d'un oxyde cristallisé, probablement de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (la maghémite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'étant pas à exclure), sont détectés (Figure 32b).

La couche d'oxydes naissants a également été caractérisée par des méthodes de spectroscopie dans l'infrarouge. La surface des plaques a été analysée en IRRAS (InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy) (Figure 33 A, B et C) et celle des particules en DRIFTS (Diffuse Reflection Infrared Fourier Transform Spectroscopy) (Figure 33 D et E).

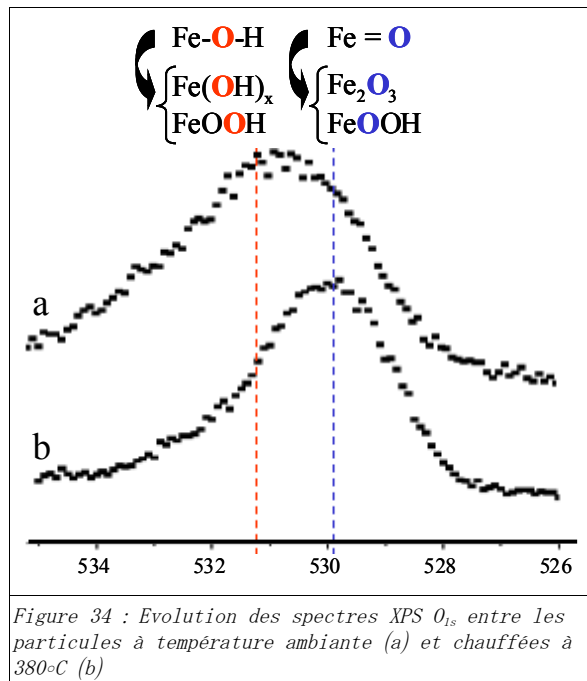


Avant chauffage, la figure 33 montre, sur le spectre des plaques (A) comme sur celui des particules (D), une large bande entre 800 et 1200 cm^{-1} . Cette région correspond à la région des oxyhydroxydes mais aucune bande n'a pu être associée à une forme cristalline spécifique de FeOOH , ce qui semble confirmer que la couche d'oxyhydroxyde est à l'état amorphe.

Ces spectres permettent également de confirmer la présence d'un oxyde cristallin par l'apparition d'une bande caractéristique autour de 664 cm^{-1} [Guillamet 1993]. Sur les spectres des plaques, cette bande commence à apparaître lorsque la plaque est chauffée à 250°C et elle voit son intensité augmenter lorsque la plaque est chauffée à 380°C. En ce qui concerne les particules, nous observons également la présence d'un oxyde cristallin lorsque les particules sont chauffées à 380°C. Mais il faut noter qu'il semblerait qu'un oxyde soit déjà présent avant chauffage. Ceci peut être dû à la technique utilisée au cours du prétraitement. La sonification,

connue pour engendrer localement des températures très élevées, favorise peut-être la formation d'oxyde.

Des spectres XPS O_{1s} (Figure 34) confirme l'évolution de la surface des particules prétraitées avant et après chauffage à 380°C. Nous assistons, lorsque les particules sont chauffées au-dessus de 380°C, à un déplacement du pic XPS vers 529.7 eV. Cette valeur est caractéristique de l'oxygène lié par une double liaison à un atome de fer. Le pic à 531.2 eV ayant partiellement disparu, nous en concluons qu'à 380°C, l'oxyde de fer Fe_2O_3 est plus abondant.



En résumé, retenons qu'au dessous de 250°C, la surface du fer est recouverte d'une couche d'oxydes et d'hydroxydes naissants réactifs, principalement $FeOOH$ et $Fe(OH)_x$. Notons enfin que la présence de molécules d'eau sur la surface offre des perspectives intéressantes quant à l'ancrage des molécules de cristal liquide. En effet, les molécules d'eau sont capables d'influencer l'ancrage des molécules de cristal liquide mais elles ont surtout l'avantage de pouvoir créer des interactions physiques et chimiques avec des molécules que nous pourrions ainsi adsorber sur la surface afin d'orienter les nématogènes.

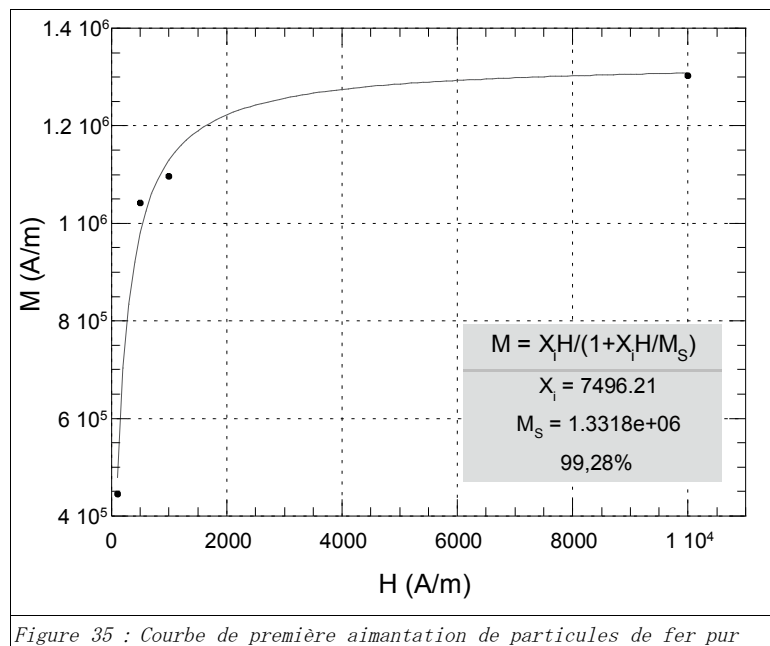
II.3.d) Les propriétés magnétiques des particules de fer 99,5%

Pour la caractérisation physique du système (Chapitre D p. 125), nous avons appliqué des champs magnétiques sur les particules de fer 99,5%. Il paraît donc essentiel d'avoir quelques renseignements sur les propriétés magnétiques de ces particules. Comme nous l'avons vu paragraphe II.2.b.ii p. 34, le fer est un des rares corps simples possédant des propriétés ferromagnétiques. Nous avons trouvé dans la littérature [SMMT], un tableau consignnant les valeurs d'induction magnétique \vec{B} , au cours d'une première aimantation, en

fonction du champ magnétique \vec{H} pour des poudres de fer de grande pureté telles que les nôtres. Sachant que ces grandeurs sont reliées entre elles par l'équation (10), nous pouvons en déduire les valeurs de l'aimantation \vec{M} par :

$$\vec{M} = \frac{\vec{B} - \mu_0 \vec{H}}{\mu_0} \quad (24)$$

$\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ H.m}^{-1}$, dans le système M.K.S.A., étant le perméabilité magnétique du vide. Nous avons ainsi tracé la courbe reliant les valeurs de l'aimantation \vec{M} au champ magnétique \vec{H} , c'est-à-dire la courbe de première aimantation (Figure 35) :



Utilisons la relation de Froelich-Kennely, qui permet de décrire quantitativement la relation entre l'aimantation \vec{M} et le champ \vec{H} à l'intérieur de l'échantillon sur la partie où $\vec{H} > 0$:

$$\vec{M} = \frac{\chi_i \vec{H}}{1 + \frac{\chi_i}{\vec{M}_s} \vec{H}} \quad (25)$$

Comme le montre la courbe (Figure 35) la relation de Froelich Kennely ajuste assez bien les points. Ceci nous permet d'accéder à la valeur de l'aimantation de saturation $\vec{M}_s = 1331800 \text{ A/m}$, paramètre d'ajustement. Ce fit nous donne également accès à la perméabilité initiale μ_i des particules de fer pur puisqu'elle est reliée à la susceptibilité initiale χ_i par la relation $\chi_i = \mu_i + 1$. Nous utiliserons donc par la suite la perméabilité initiale $\mu_i = 7500$.

III - Le composite

Connaissant à présent les propriétés physiques et chimiques des matériaux de base pris

séparément, nous allons nous intéresser, dans un premier temps, aux interactions locales entre la surface du fer et les premières couches de molécules de cristal liquide nématique en contact. Nous tenterons ensuite de mettre à profit les propriétés élastiques de la matrice cristal liquide afin d'obtenir la structuration des particules dispersées, celles-ci engendrant des défauts topologiques au sein de l'ordre nématique. Grâce aux propriétés magnétiques des particules de fer, il sera alors possible de mesurer les forces élastiques du cristal liquide nématique qui permettent d'aboutir à la structuration des particules au sein de la matrice. Outre, cet aspect théorique, ce type de structuration, où des particules magnétiques sont alignées mais séparées de leurs voisines, ouvre la voie à l'élaboration d'un nouveau type de matériau ayant des effets magnétostrictifs géants ; une phase de finalisation consistant par la suite à rendre cette matrice élastomère.

CHAPITRE B : ANCRAGE DU CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE SUR PLAQUES DE FER

L'ancrage des molécules de cristal liquide est un phénomène qui apparaît dès que le cristal liquide est en contact avec une surface. C'est-à-dire, à proprement parler, toujours puisqu'il faut bien le contenir dans une boîte !

En absence de surfaces et de forces imposées, le champ de directeur d'un nématique à l'équilibre est uniforme et d'orientation arbitraire. Cette liberté rotationnelle et translationnelle est analogue à celle d'un bateau sur une mer plate sans houle. La fixation de l'orientation du cristal liquide par l'action d'une surface est une opération semblable au mouillage de l'ancre, laquelle fixe la position du bateau par rapport au fond de la mer. Il n'est donc pas étonnant que l'on parle de l'ancrage des nématiques sur une surface.

Dans ce chapitre, nous verrons que les surfaces possèdent le privilège, parfois redoutable, de modifier l'ordre et l'orientation des molécules de cristal liquide nématique. Puis, nous décrirons les moyens expérimentaux que nous avons utilisés pour induire l'une plutôt que l'autre de ces orientations sur la surface du fer.

CHAPITRE B : ANCRAGE DU CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE SUR PLAQUES DE FER 53

I - L'ancrage	55
I.1. Problématique	55
I.2. Caractérisation de l'ancrage	57
I.2.a) Technique d'observation : microscopie optique	57
I.2.b) Observation des textures des gouttes	58
II - Influence des traitements de surface sur la nature de l'ancrage	59
II.1. Traitement acido-basique et thermique de la surface	59
II.2. Traitement par adsorption de molécules organiques	62
II.2.a) Introduction aux couches moléculaires d'amphiphiles	63
II.2.a.i- Rappel sur l'énergie de surface	63
II.2.a.ii- Les molécules amphiphiles	64
II.2.a.iii- Propriétés thermodynamiques des monocouches d'amphiphiles : exemple des films de Langmuir	64
<u>II.2.a.iii.1. Paramètres thermodynamiques</u>	64
<u>II.2.a.iii.2. Le diagramme de phase typique d'un amphiphile en monocouche</u>	65
<u>II.2.a.iii.3. Nature des interactions</u>	66
II.2.a.iv- Les couches monomoléculaires auto-assemblées sur substrats solides	68
II.2.b) Adsorption de molécules via des interactions polaires ou des liaisons hydrogènes	68
II.2.b.i- Molécules à chaînes courtes	68
II.2.b.ii- Molécules tensioactives à chaînes longues	69
<u>II.2.b.ii.1. SDS</u>	71
<u>II.2.b.ii.2. Lécithine</u>	71
<u>II.2.b.ii.3. DPPPE</u>	72
II.2.c) Molécules greffantes : amines et acides à longues chaînes	74
II.2.c.i- Amines	75
<u>II.2.c.i.1. Conditions opératoires</u>	75
<u>II.2.c.i.2. Mécanisme d'adsorption</u>	75
<u>II.2.c.i.3. Ancrage : résultats et hypothèses</u>	75
II.2.c.ii- Acides	76
<u>II.2.c.ii.1. Conditions opératoires</u>	76
<u>II.2.c.ii.2. Mécanisme d'adsorption</u>	76
<u>II.2.c.ii.3. Ancrage : Résultats et hypothèses</u>	77
II.2.d) Molécules greffantes et polymérisables	80
II.2.d.i- Les molécules α -fonctionnelles à chaînes courtes	81
<u>II.2.d.i.1. Conditions opératoires</u>	81
<u>II.2.d.i.2. Mécanisme de greffage</u>	81
<u>II.2.d.i.3. Ancrage : résultats et hypothèses</u>	82
II.2.d.ii- Les molécules α - ω -fonctionnelles à chaînes courtes	83
<u>II.2.d.ii.1. Conditions opératoires</u>	83
<u>II.2.d.ii.2. Mécanisme de greffage</u>	84
<u>II.2.d.ii.3. Ancrage : résultats et hypothèses</u>	86
II.2.d.iii- Les molécules à longues chaînes	90
<u>II.2.d.iii.1. Conditions opératoires</u>	90
<u>II.2.d.iii.2. Mécanisme de greffage</u>	91
<u>II.2.d.iii.3. Ancrage : résultats et hypothèses</u>	91

I - L'ancrage

I.1. Problématique

L'orientation uniforme de fines couches de cristal liquide est requise pour de nombreuses applications, notamment les affichages à cristaux liquides. Plusieurs méthodes ont été mises au point ([Priestley 1979], [de Gennes 1993], [Oswald 2000]). Une des méthodes usuelles permettant de produire des échantillons de cristaux liquides en films fins uniformément orientés est de créer des surfaces sur le substrat qui ont une action d'orientation sur les molécules de cristal liquide. En effet, il est très courant de déposer sur la surface du substrat un film mince de surfactant. Une molécule de surfactant possède une tête polaire, interagissant préférentiellement avec une surface hydratée, et une chaîne hydrocarbonée s'orientant plutôt vers l'extérieur. L'orientation du cristal liquide sera assurée par la création d'interactions, par exemple des liaisons hydrogènes, des interactions de van der Waals, des interactions dipolaires ou des effets stériques dûs aux interactions moléculaires entre surfactant et cristal liquide. Par exemple, pour obtenir une orientation homéotrope du cristal liquide, un film mince de surfactant peut être déposé sur la surface. Les molécules de nématique en contact avec la surface ainsi traitée sont orientées par l'action des longues chaînes des molécules de surfactant. La qualité de l'orientation homéotrope dépend notamment de la longueur des molécules de surfactant et de sa concentration. Pour une concentration faible, c'est-à-dire lorsque la distance entre les centres de gravité des chaînes hydrocarbonées des molécules de surfactant est nettement plus grande que la dimension des molécules de nématique, ces dernières pourront aisément pénétrer entre les chaînes et un ancrage homéotrope sera rendu possible. Par contre, si l'espace entre les molécules de surfactant est trop faible, la pénétration sera difficile et l'orientation sera médiocre.

Une autre méthode très courante consiste à traiter la surface du substrat de manière mécanique [Châtelain 1941]. C'est une des techniques de laboratoires les plus usitées pour induire une orientation planaire des molécules d'un nématique. Cette technique consiste à brosser, suivant une direction particulière, la surface à l'aide d'une pièce de tissu en velours ou même d'un morceau de papier. Parmi les hypothèses avancées pour expliquer l'origine de l'orientation des molécules consécutive à un brossage, on suppose que la surface est « rayée » et présente un relief périodique très superficiel de quelques dizaines d'angströms de profondeur. La direction d'orientation spontanée des molécules appelées à épouser les sillons, est alors confondue avec la direction de brossage. Une autre explication repose sur l'idée que l'orientation parallèle résulte des forces générées par la présence d'une couche de molécules grasses contaminantes adsorbées sur la surface du substrat au cours du brossage unidirectionnel.

Ces deux types de méthodes sont souvent associées. C'est le cas pour les cellules d'affichage, lorsqu'après avoir déposé sur le substrat des molécules induisant un ancrage

planaire dégénéré, on souhaite induire un ancrage planaire parallèle.

Les forces orientant les cristaux liquides résultent donc de processus physico-chimiques ou encore des interactions mécaniques résultant des propriétés élastiques anisotropes des cristaux liquides. Notons que pour les surfaces sans texture, les processus physico-chimiques prédominent, alors que sur des surfaces ayant une texture, il faut également considérer les interactions élastiques anisotropes. Ces deux catégories d'interactions sont importantes et sont parfois en compétition, même si typiquement les processus physico-chimiques dominent ([Kahn 1973 (a)], [Kahn 1973 (b)]). Il semble également possible d'induire une orientation d'un cristal liquide en formant une double couche électrique à la surface du substrat qui jouera le rôle de champ électrique induisant une orientation particulière relativement au signe de l'anisotropie diélectrique du cristal liquide utilisé [Shah 2001]. Sur des surfaces non hydratées, la présence de charges peut suffire à orienter des nématogènes portant un dipôle permanent dans une direction privilégiée.

Au cours de cette étude, nous cherchons à obtenir un ancrage fort et homéotrope (c'est-à-dire perpendiculaire au plan formé par la surface) des nématogènes sur la surface des particules de fer. Pour y parvenir, nous avons procédé en deux étapes. Tout d'abord, dans ce chapitre, nous avons rassemblé les résultats concernant la nature de l'ancrage sur une surface de fer ayant subi différents types de traitements. La force de l'ancrage sera l'objet du chapitre C p. 95.

Peu de travaux traitent de l'ancrage des cristaux liquides sur une surface métallique. A ce jour, seul l'ancrage sur la surface de l'or a fait l'objet de publications ([Gupta 1996 (a)], [Gupta 1996 (b)], [Gupta 1996 (c)], [Gupta 1999], [Shah 1999], [Gu Y. 2000]). Nous nous proposons d'étudier l'ancrage sur la surface du fer. La caractérisation de la nature de l'ancrage a été effectuée sur des plaques de fer en étudiant la texture de gouttelettes de cristal liquide au microscope en polarisation croisée de la lumière. Les traitements que nous avons choisis pour induire une orientation du cristal liquide sur la surface du fer sont divers. Dans un premier temps, des traitements acido-basiques et thermiques ont été effectués afin de déterminer s'il était possible d'orienter le cristal liquide simplement en changeant la nature ou la charge des oxydes de fer de surface. Puis, dans un deuxième temps, nous avons choisi de créer sur la surface du fer, un film constitué de molécules organiques (amphiphiles, polymères). Nous rappellerons les propriétés des molécules amphiphiles ainsi que la nature des interactions permettant d'obtenir des couches moléculaires par auto-association de différents types de molécules amphiphiles. Nous caractériserons l'ancrage des molécules de cristal liquide nématique sur des couches de molécules amphiphiles adsorbées de façon physique sur la surface du fer, puis sur des couches constituées de molécules organiques liées à la surface par des liaisons chimiques et polymérisées entre elles.

1.2. Caractérisation de l'ancrage

1.2.a) Technique d'observation : microscopie optique

Afin de procéder à la caractérisation de l'ancrage, nous avons utilisé un microscope optique Olympus IX70 dont voici les principales caractéristiques :

Ce microscope permet une observation des échantillons en transmission comme en réflexion. Les grandissements des objectifs que nous avons à notre disposition sont les suivants : *10, *20, *40, *50, et *100.



L'observation peut être effectuée en fond clair ou en contraste de phase. Analyseur et

polariseur sont placés de telle sorte qu'une observation en polarisation croisée de la lumière est possible à la fois en transmission et en réflexion, réflexion indispensable pour l'étude de l'ancrage des cristaux liquides sur plaques de fer. D'autre part (Figure 36), ce microscope est relié à un système d'acquisition d'images sur ordinateur par le biais d'une caméra noir et blanc ou d'un appareil photo numérique couleur permettant d'obtenir des images de très haute qualité (1 pixel correspond à $0,047 \mu m$). Il est également possible d'installer un appareil photo réflexe classique ou d'imprimer directement l'image vue en direct sur l'écran de l'ordinateur sur du papier photo noir et blanc. L'ordinateur est équipé d'un logiciel de traitement et d'analyse d'images : Analysis. Ce logiciel permet non seulement de traiter les images (couleur, luminosité, contraste, ...) mais également de mesurer les distances entre particules.

Dans un premier temps, attardons-nous sur la technique mise en oeuvre pour caractériser la nature des ancrages obtenus.

1.2.b) Observation des textures des gouttes

La technique que nous avons utilisée pour déterminer la nature des ancrages obtenus grâce aux traitements effectués, est peu coûteuse et simple à mettre en oeuvre. Nous l'avons empruntée à V. K. Gupta et N. L. Abbott, qui l'ont perfectionnée dans le but d'examiner la structure microscopique et mésoscopique de surfaces organiques [Gupta 1999].

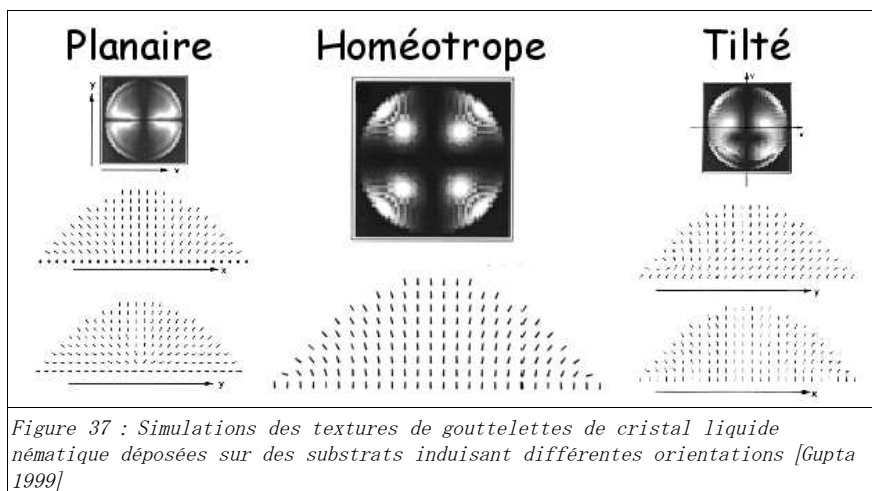


Figure 37 : Simulations des textures de gouttelettes de cristal liquide nématique déposées sur des substrats induisant différentes orientations [Gupta 1999]

La procédure, simple et générale, qu'ils ont rapportée, utilise les cristaux liquides nématiques pour étudier la structure de surfaces organiques préparées par auto-assemblage moléculaire. Cette procédure implique le dépôt d'une gouttelette submillimétrique de cristal liquide nématique sur la surface de la monocouche organique auto-assemblée et l'observation de cette gouttelette au microscope optique, sous lumière polarisée. Les cristaux liquides étant optiquement anisotropes, la lumière polarisée permet de caractériser la distorsion du directeur nématique à l'intérieur de la gouttelette. Les textures optiques des gouttelettes sont différentes suivant l'orientation imposée par la surface du substrat (Figure 37). Pour clarifier la relation entre l'apparence optique de la gouttelette, la distorsion du cristal liquide nématique à l'intérieur de la gouttelette et l'orientation du cristal liquide nématique proche de la surface, ils

ont effectué des simulations numériques ainsi que des calculs de textures optiques de ces gouttelettes.

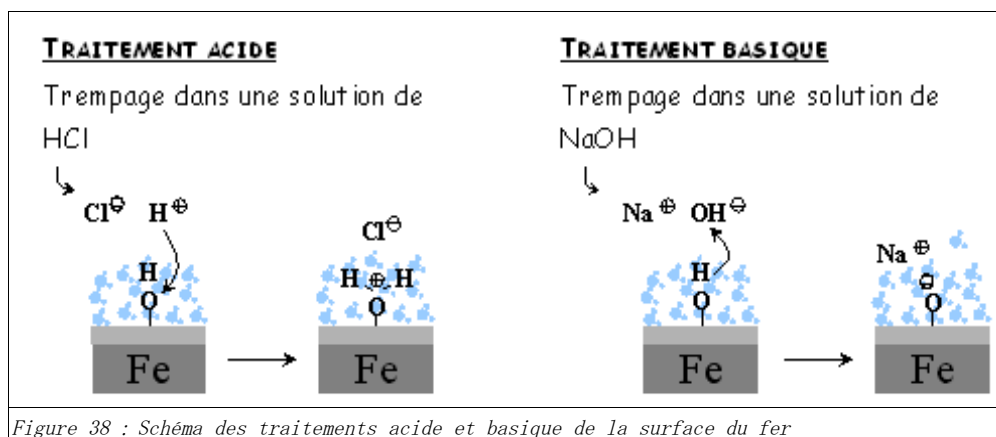
Par comparaison avec ces modèles (Figure 37), nous pouvons déduire le type d'ancrage, c'est-à-dire l'orientation du directeur nématique imposée par une surface : planaire, tilté ou homéotrope. Ainsi, pour étudier l'ancrage imposé par la surface du fer et l'influence des différents traitements, nous avons mis en oeuvre cette technique de caractérisation sur des plaques de fer 99,5%. Ce travail nous a permis de mettre au point des traitements permettant d'obtenir une surface capable d'orienter les molécules de cristal liquide nématique de façon homéotrope. Ces traitements ont été, par la suite, adaptés aux particules de fer.

II - Influence des traitements de surface sur la nature de l'ancrage

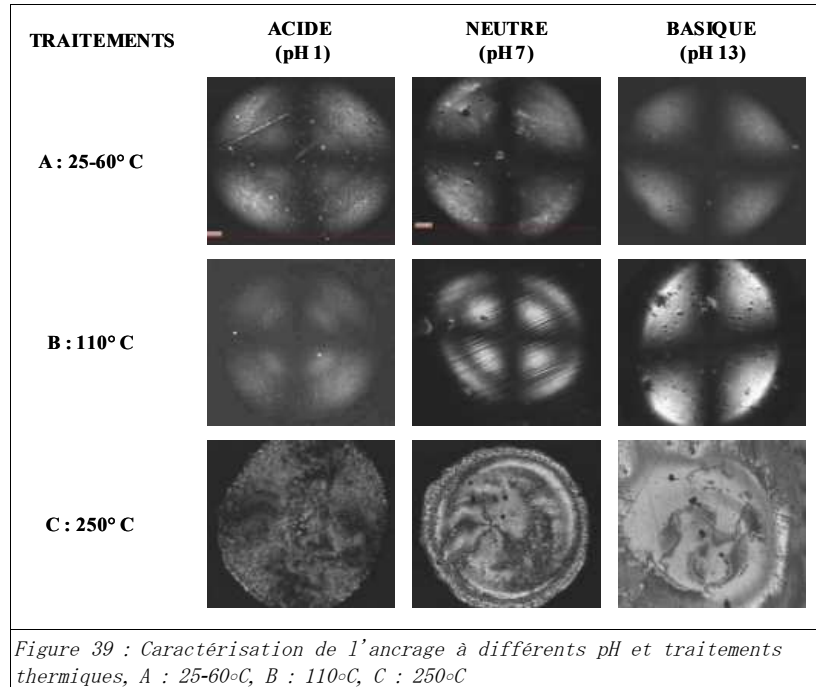
II.1. Traitement acido-basique et thermique de la surface

Suivant les traitements thermiques et acido-basiques subis par la plaque de fer, le pH de surface et le niveau d'hydratation varient. De telles modifications peuvent avoir une répercussion notable sur l'orientation que prennent les molécules de cristal liquide nématique en contact avec cette surface. Il est intéressant de déterminer, dans un premier temps, comment les oxydes hydratés de surface influent sur l'ancrage des molécules de cristal liquide. Après prétraitement, les plaques sont trempées dans des solutions aqueuses à $pH=1$, $pH=7$ et $pH=13$, puis rapidement rincées à l'eau distillée (1-2 min) et séchées à l'air.

Les traitements acide et basique se font en trempant la plaque de fer respectivement dans une solution d'acide chlorhydrique et de soude. Des réactions de type acide-base se produisent avec les hydroxydes et les oxyhydroxydes de surface pour donner respectivement des cations (par exemple : $FeOH_2^+$) et des anions (par exemple : FeO^-) ([Yamabe 1996], [Tamura 2001], [Bandara 2001]). Ces réactions sont représentées sur le schéma ci-dessous (Figure 38) :



Après chacun des traitements décrits, la texture, observée au microscope optique en polarisation croisée de la lumière, des gouttelettes de cristal liquide déposées sur la surface, correspond à une orientation perpendiculaire du directeur nématique par rapport au plan de la surface de fer c'est-à-dire à un ancrage homéotrope (Figure 39A).



La figure 39B montre clairement qu'aucune évolution n'est observée sur les plaques chauffées à 110°C pendant 1h. Cette température correspond à la température typique à laquelle une perte partielle de l'eau adsorbée est généralement observée. Si les échantillons sont chauffés au dessus de 250°C (Figure 39C), l'eau constitutive des hydroxydes et des oxyhydroxydes s'évapore, ceux-ci se transformant en des oxydes cristallisés $\alpha-Fe_2O_3$ ou $\gamma-Fe_2O_3$, et dans tous les cas de pH, un ancrage planaire est observé.

Quelles conclusions pouvons nous alors tirer ? Pour un cristal liquide polaire, il est connu que l'ancrage homéotrope peut être influencé par les charges de surface, par la double couche électrique dans le cas d'une surface hydratée et par la force des interactions entre les molécules de cristal liquide nématique et la surface. Le problème qui se pose ici n'est donc pas trivial. Nous pouvons toutefois déjà noter que la variation des propriétés de la double couche par addition de composés acide ou basique ou encore par diminution du nombre de molécules d'eau adsorbées (110°C) n'a pas de répercussion sur la nature de l'ancrage observé.

R. Shah et N. Abbott [Shah 2001] ont montré que le champ électrique créé par une double couche électrique de surface permet d'orienter les molécules de cristaux liquides nématiques. A $pH=1$ et $pH=13$, la surface est chargée et l'hydratation permet une orientation grâce au champ électrique induit par la double couche de Stern. L'influence de la double couche électrique sur l'orientation d'un cristal liquide est prédit par le signe de l'anisotropie diélectrique du cristal liquide. Le cristal liquide E7 est un mélange eutectique de

4 composés polaires dont les dipôles moléculaires sont orientés le long de l'axe longitudinal des molécules. Ainsi, la phase nématique du cristal liquide E7 ayant une anisotropie diélectrique positive ($\Delta\epsilon > 0$), l'orientation se fera parallèlement au champ électrique. L'effet de la double couche électrique sera donc d'orienter le nématique E7 de façon homéotrope à la surface. Ceci est tout à fait en accord avec nos résultats expérimentaux.

E7 étant un cristal liquide polaire, la première couche en contact avec une surface sera influencée par la polarité de la surface. Des charges existent toujours sur les surfaces métalliques. Ces charges dépendent de la composition de l'oxyde et sont dues à la rupture du réseau métallique. En présence d'air ou d'eau, une surface d'hydroxyle est créée. Les points iso-électriques étant à $pH \approx 7$ pour $FeOOH$ et pour Fe_2O_3 [Jolivet 1994], à la suite d'un traitement à pH acide ($pH = 1$), l'extrême surface sera chargée positivement alors qu'après un traitement à pH basique ($pH = 13$), elle sera chargée négativement. A pH neutre, l'extrême surface porte également des charges mais elle contient à la fois des sites positifs et négatifs. Aucune différence d'ancrage n'a été observée en fonction de la nature des charges portées par l'extrême surface, ceci nous laisse supposer que les interactions polaires, favorisant dans ce cas un ancrage homéotrope, ont une influence plus importante que les interactions de van der Waals entre les chaînes des nématogènes et la surface, qui favorisent elles un ancrage planaire.

Les études en IRRAS (InfraRed Reflection-Absorption Spectroscopy) et en diffraction de rayons X sous incidence rasante dont les résultats ont été présentés au II.3.c p. 45, ont permis de montrer que la couche probablement amorphe d'oxyhydroxyde formée à l'extrême surface se transforme, en chauffant l'échantillon au dessus de $250^\circ C$, en une couche cristalline. Notons que d'après la littérature, de l'oxyhydroxyde se forme facilement sur des couches d'hématite. Dans ce cas, comme on le voit sur la figure 39, la texture des gouttelettes de cristal liquide nématique déposées sur la surface révèle que l'ancrage est planaire. Ainsi, dans ce cas, les interactions de van der Waals entre les molécules de cristal liquide nématique et la surface semblent être suffisamment fortes pour induire un ancrage planaire. L'ancrage est davantage relié à la forme cristalline qu'à la charge et à l'hydratation. En effet, même après avoir de nouveau hydraté la surface en plongeant la plaque dans l'eau et en la séchant rapidement, l'ancrage planaire est conservé.

L'ancrage homéotrope obtenu avant chauffage à $250^\circ C$ pourrait être un résultat intéressant si l'oxyde naissant était stable. Malheureusement ce n'est pas le cas. En effet, la composition de la couche d'oxydes hydratés, d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes qui recouvre la surface du fer dépend de l'histoire de l'échantillon, c'est-à-dire de l'atmosphère, des solvants, du pH des solutions auxquels l'échantillon est exposés, au temps d'exposition ... Ces oxydes de surface peuvent être dans un état cristallin ou amorphe et sont susceptibles d'évoluer avec le temps. De plus, plusieurs types d'oxydes pouvant chacun posséder différentes structures cristallines ($Fe(OH)_x$, $FeOOH$, Fe_2O_3 ...) peuvent coexister sur la surface ([Guillamet 1993], [Suzuki 2000], [Atenas 200x]), ce qui entraîne des problèmes d'homogénéité de

l'ancrage. Ainsi, en raison de la complexité des phases de surface pouvant évoluer et coexister, il est sans doute plus judicieux, pour obtenir un ancrage clair, stable et reproductible, d'effectuer des traitements en utilisant des molécules organiques.

Cependant, il sera intéressant d'utiliser la réactivité des groupes (-OH) natifs vis à vis de nombreuses molécules fonctionnelles capables de former avec l'hydroxyde métallique des liaisons hydrogène, ionique ou encore des liaisons sigma. Ces interactions nous permettront sans aucun doute d'obtenir de nouvelles propriétés de surface.

II.2. Traitement par adsorption de molécules organiques

L'adsorption est un phénomène purement superficiel. L'adsorbant (liquide ou gaz) se présente sous la forme d'une couche si mince à la surface de l'adsorbant (solide ou liquide) que son épaisseur peut n'être faite que d'une seule couche de molécules. L'étude de la phase adsorbée montre que celle-ci se comporte comme de la matière à deux dimensions, qui peut exister à l'état gazeux, liquide ou solide suivant son degré d'organisation, avec des transitions bien définies d'une phase à l'autre. On distingue deux types de phénomènes : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [Chen Y. -L. 1992].

Adsorption physique, ou physisorption

La physisorption est l'adsorption physique. Une monocouche physisorbée est liée à la surface via des forces électrostatiques, des forces intermoléculaires de van der Waals ou des liaisons hydrogène. La chaleur dégagée lors de la réaction est peu importante, et une température peu élevée lui est favorable. De plus, ce processus est réversible. L'adsorption des gaz par les solides a été largement étudiée et trouve de nombreuses applications (purification des gaz, dégazage des appareils à vide poussé, mesure de l'aire réelle des surfaces métalliques ou des matériaux poreux...).

Par extension, on peut considérer que la stabilisation d'émulsion par des surfactants fait intervenir le phénomène de physisorption. Une monocouche de surfactants adsorbée crée une interface entre l'huile et l'eau.

Adsorption chimique, ou chimisorption

Dans ce cas, l'adsorption est stabilisée par des liaisons chimiques covalentes qui provoquent l'adsorption (greffage) : leur affaiblissement ou même leur rupture dans la molécule adsorbée permet l'établissement de nouvelles liaisons avec la surface du solide. C'est ainsi que Paul Sabatier découvre, à Toulouse au début du XXe siècle, la catalyse hétérogène : au contact d'un métal noble comme le platine, la molécule d'hydrogène H₂ se dissocie en atomes, en dépit de la très forte énergie de liaison H-H. La chimisorption nécessite donc une activation initiale, mais libère ensuite une grande énergie thermique. Aussi les températures élevées favorisent-elles la chimisorption, qui est rarement réversible.

Les molécules adsorbées se fixent sur des atomes, dont la coordinence est incomplète, et qui peuvent de ce fait acquérir d'autres voisins. On les nomme « sites d'adsorption ». Outre la catalyse hétérogène, la chimisorption intervient dans de nombreux effets de surface, dont l'adhésion, un phénomène complexe mis à profit par les colles. L'étude de la chimisorption sur les semi-conducteurs a débouché sur des méthodes de fabrication de transistors et circuits intégrés. Les diverses techniques de séparation chromatographique utilisent la sélectivité de l'adsorption, à la surface de granules solides, d'un mélange gazeux ou liquide.

Au cours de cette étude, nous avons testé plusieurs catégories de molécules organiques et organominérales. Nous distinguerons donc :

- les molécules amphiphiles non greffantes et non polymérisables qui s'adsorbent de manière physique sur la surface, on peut citer par exemple la lécithine ;
- les molécules greffantes et non polymérisables, capables de former des liaisons de nature chimique avec le substrat ;
- les molécules greffantes et polymérisables, capables de former des liaisons chimiques avec le substrat mais également entre molécules voisines.

Cette distinction est principalement faite dans un but plus pédagogique que théorique, car les limites entre adsorption chimique et physique sont parfois floues et seront ouvertes à la discussion.

La finalité de cette étude n'est pas l'obtention de couches monomoléculaires. Nous utilisons les principes d'adsorption spontanée et d'auto-assemblage moléculaire comme un moyen permettant de créer des interfaces capables d'orienter les molécules de cristaux liquides nématiques.

II.2.a) Introduction aux couches moléculaires d'amphiphiles

II.2.a.i- Rappel sur l'énergie de surface

Comme nous l'avons déjà vu, les interfaces présentent des propriétés différentes de celles des milieux continus tridimensionnels : les espèces situées à l'interface (molécules, atomes...) n'ont pas le même environnement que leurs homologues volumiques et les interactions compensées en volume ne le sont pas à l'interface. Ainsi, l'existence de cette interface induit une contribution à l'énergie libre du système ([Rosen 1978], [Myers 1991]). Pour augmenter l'aire de l'interface d'une quantité dS , de façon isotherme et réversible, il faut fournir un travail :

$$\delta W = \gamma dS \quad (26)$$

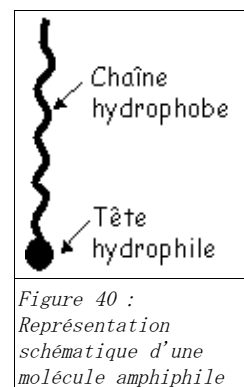
Le terme γ , appelé tension superficielle pour des interfaces liquide-gaz et tension interfaciale ou de surface dans les autres cas, est une énergie par unité de surface, dont l'unité dans le système S.I. est le millinewton par mètre ($mN \cdot m^{-1}$).

II.2.a.ii- Les molécules amphiphiles

On distingue généralement deux catégories de molécules :

- Les molécules polaires ou ioniques, hydrophiles et donc très solubles dans l'eau ;
- Les molécules non polaires, hydrophobes donc insolubles dans l'eau mais souvent solubles dans les solvants apolaires et les huiles.

Les molécules amphiphiles ont la particularité de posséder ces deux propriétés, a priori contradictoires, sur le même squelette (Figure 40). En effet, ces molécules sont constituées d'une partie (la « tête ») fortement polaire ou ionique, et d'une partie aliphatique (la « queue ») hydrophobe. La structure duale de ces molécules leur permettent de s'adsorber aux interfaces entre un liquide polaire et un autre milieu (gaz, solvant organique...) et de diminuer l'énergie interfaciale, voilà pourquoi on les qualifie également de molécules tensioactives. Dans le cas d'une interface eau-air, la partie polaire favorise la solubilisation de la molécule tandis que la partie hydrophobe préfère minimiser le contact avec l'eau.



En fonction des conditions physico-chimiques, et de la nature de la molécule amphiphile, on peut assister soit à la formation d'une couche moléculaire à la surface de l'eau (film de Langmuir), soit à une solubilisation partielle des molécules tensioactives avec formation d'une couche moléculaire en surface (film de Gibbs). Au-dessus d'une certaine concentration, qualifiée de concentration micellaire critique (CMC), les molécules solubilisées forment des structures complexes (micelles sphériques ou cylindriques, bicouches, phases lamellaires...) ([Israelachvili 1991], [Kunitake 1992], [Kekicheff 1989], [Faucon 1993]).

II.2.a.iii- Propriétés thermodynamiques des monocouches d'amphiphiles : exemple des films de Langmuir

II.2.a.iii.1. Paramètres thermodynamiques

Dans cette partie, nous nous intéresserons au système constitué d'un film de Langmuir, c'est-à-dire d'une monocouche dont les dimensions sont macroscopiques dans le plan et de l'ordre du nanomètre dans l'épaisseur. C'est un système quasi bidimensionnel. La sous-phase (c'est-à-dire le substrat) et le gaz interviennent sur le système soit comme réservoir (température), soit comme sources d'éléments perturbateurs capables de modifier les interactions entre les molécules amphiphiles. Par exemple, des contre-ions dans le liquide supportant la monocouche peuvent modifier l'organisation de molécules amphiphiles à tête ionique.

Trois variables permettent de décrire complètement ce système. Deux paramètres intensifs indépendants : la température T , fixée par l'environnement et la pression superficielle π . π est définie comme la réduction de la tension de surface de l'eau due à la

présence de la monocouche. Ainsi :

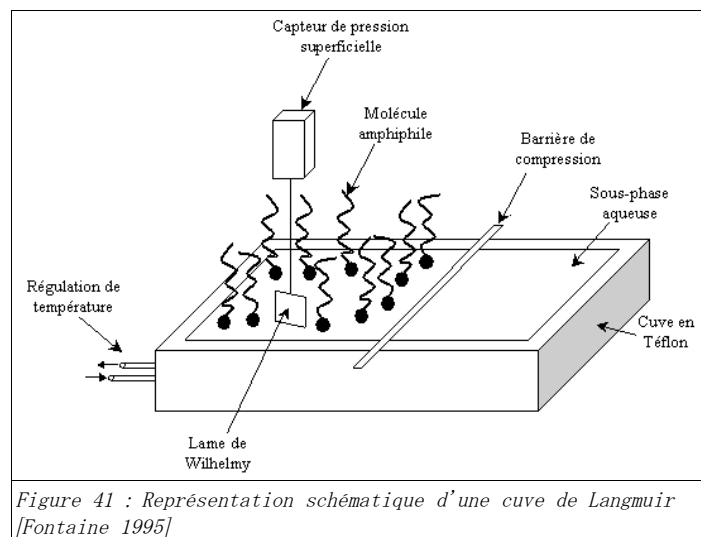
$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (27)$$

où γ_0 est la tension superficielle de l'eau pure et γ celle de l'eau recouverte par les molécules d'amphiphiles. La dernière variable permettant de compléter la description du système est une variable extensive : la surface de la couche ou plutôt sa valeur molaire associée, c'est-à-dire, l'aire par molécule A .

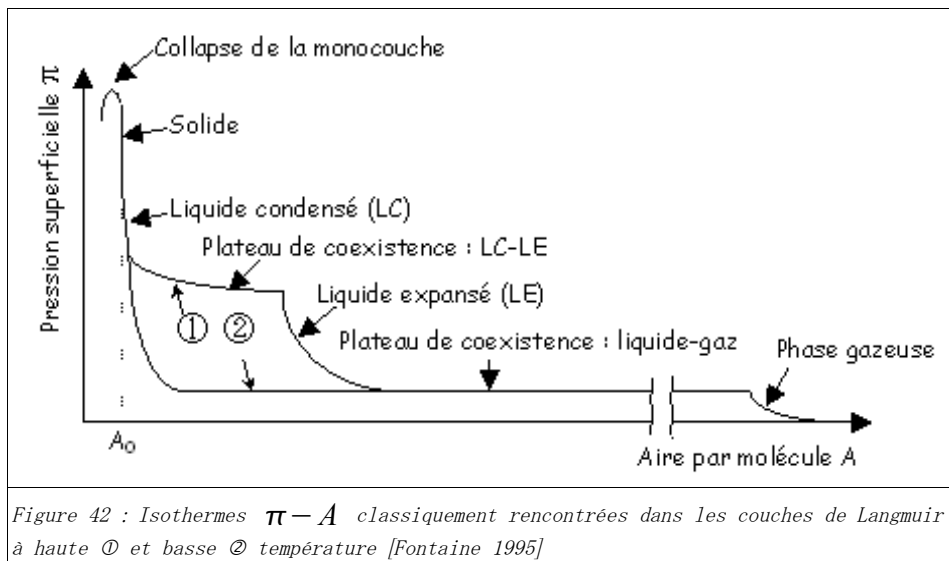
De tels systèmes présentent plusieurs phases en fonction de la valeur de ces trois variables. On peut alors établir des diagrammes de phase à trois dimensions (T , π , A), dont les représentations les plus classiques sont d'une part, une isotherme de pression de surface en fonction de l'aire par molécule ($\pi - A$) et d'autre part un diagramme pression-température ($\pi - T$).

II.2.a.iii.2. Le diagramme de phase typique d'un amphiphile en monocouche

Un moyen facile de mettre en évidence les transitions de phases consiste à mesurer, à température constante, la pression de surface en fonction de l'aire par molécule (isotherme $\pi - A$). Ces mesures sont effectuées avec une balance de Langmuir. Le principe de la balance de Langmuir est de faire varier, de façon contrôlée, l'aire par molécule A en utilisant une barrière qui définit l'un des côtés de la surface occupée par la couche monomoléculaire. Lorsqu'on la déplace, elle agit comme un piston bidimensionnel permettant une compression ou une détente de la monocouche. Sans force externe, ce piston, imperméable et parfaitement mobile, se déplace de façon à minimiser la surface de tension superficielle la plus élevée, il subit une force proportionnelle à sa longueur et à la différence de tension superficielle entre les deux côtés. Le montage (Figure 41), de plus en plus employé aujourd'hui, permet de contrôler la température T et de mesurer la pression superficielle π par la méthode dite de la lame de Wilhelmy, qui repose sur la mesure de la force exercée par la surface sur une lame partiellement plongée par la tranche dans la sous-phase recouverte de molécules amphiphiles et suspendue à un système de mesure de force.



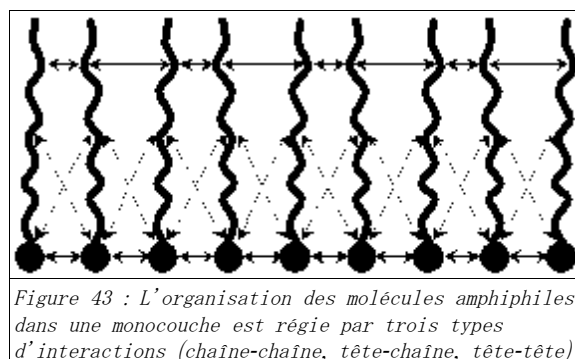
Bien que les isothermes varient d'un amphiphile à l'autre, deux formes typiques d'isothermes $\pi - A$ sont classiquement rencontrées (Figure 42).



A haute température, l'isotherme typique présente un certain nombre de phases distinctes. Aux grandes aires (plus de 100 fois la section transverse A_0 de la molécule), on observe la phase gazeuse, caractérisée par une absence d'interaction entre les molécules. Lorsque l'aire par molécule est réduite, on observe un plateau de coexistence entre la phase gazeuse et une phase dont la nature dépend de la température. A haute température, comme le montre l'isotherme ①, un plateau témoigne de la coexistence du gaz avec le liquide expansé (LE). On trouve ensuite une région monophasé de LE seul, qui se transforme, quand la densité augmente en une troisième phase nommée liquide condensé (LC). A basse température, la phase gazeuse se transforme directement en LC (isotherme ②). Pour des aires par molécules encore plus faible (de l'ordre de A_0), une transition vers une phase solide est parfois observée. Une isotherme se termine toujours par le collapsé de la monocouche qui caractérise la transition vers la troisième dimension.

II.2.a.iii.3. Nature des interactions

Dans ce système, on peut distinguer trois types d'interactions ([Myers 1991], [Fontaine 1995]) : chaîne-chaîne, chaîne-tête, tête-tête (Figure 43).



L'interaction chaîne-chaîne est en général une interaction de type van der Waals. Elle est décrite par un potentiel, dit de Lennard Jones, attractif à longue distance et répulsif à courte distance, conduisant à une distance d'équilibre. Notons que plus les chaînes sont longues, plus les interactions de van der Waals sont efficaces, défavorisant l'apparition de la phase liquide plutôt stabilisée par l'entropie.

L'interaction tête-tête est généralement due à deux contributions, l'une de type dipolaire à longue distance, l'autre de type stérique. Cette interaction est globalement répulsive.

Les interactions étant décroissantes avec la distance, on négligera, au premier ordre, l'interaction tête-chaîne plus faible puisque dans ce type de système, la distance tête-chaîne est beaucoup plus grande que les distances tête-tête ou chaîne-chaîne.

Même en ne prenant en compte que les deux catégories d'interactions décrites précédemment, le problème reste très complexe. Le modèle des « états correspondants » est une base de réflexion permettant de décrire qualitativement la structure des phases rencontrées [Peterson 1992]. On peut l'énoncer de la façon suivante : les différentes phases sont déterminées par l'organisation des chaînes, organisation qui est fixée par le critère de maximisation des interactions entre les chaînes. La tête et l'environnement ne sont que des éléments perturbateurs dans l'organisation des molécules.

Considérons, tout d'abord, le cas où l'aire minimale par molécule est égale à la section transverse de la chaîne, autrement dit, le cas où la tête est moins encombrante que la chaîne aliphatique, celle-ci étant saturée. Aux plus hautes pressions superficielles, c'est une organisation des molécules sur un réseau hexagonal parfait qui permet la maximisation des interactions chaîne-chaîne. Le gain en entropie occasionné par la désorganisation des chaînes est trop faible en comparaison au coût énergétique des interactions de van der Waals. Ainsi, l'apparition du désordre de position et de défauts gauches au sein des chaînes (désorganisation) est fortement improbable. Lorsque l'on détend la couche, l'aire par molécule étant plus important, l'optimisation des interactions de van der Waals entre les chaînes entraîne une inclinaison collective des molécules. On dit alors qu'elles sont tiltées. Comme précédemment la désorganisation est peu probable. Pour des pressions encore plus faibles, l'introduction de défauts gauches et d'un certain désordre de position peut être favorable, c'est-à-dire coûter moins d'énergie d'interaction que le gain entropique généré. C'est le cas de la phase liquide expansée. Enfin, quand la phase gazeuse est atteinte et que les molécules sont très éloignées les unes des autres, elles n'interagissent plus.

Considérons, à présent le cas où la tête est plus encombrante que la chaîne aliphatique. Dans cette configuration, la tête va imposer une aire minimale par molécule plus grande que l'aire de la section transverse des chaînes. La conséquence immédiate est la disparition des phases les plus condensées. Selon cette distance, la phase la plus condensée sera une des mésophases où les chaînes sont tiltées, voire, si la tête est très encombrante (au moins deux

fois la section de la chaîne), la phase liquide expansée.

Dans le cas où les molécules peuvent polymériser entre elles ou avec une sous-phase solide, le modèle des « états correspondants » reste valable. Cependant, il faut souligner que la polymérisation fixe la distance intermoléculaire. Ainsi, lorsque la polymérisation a eu lieu, la structure adoptée est irréversible et quasi indépendante des paramètres thermodynamiques.

II.2.a.iv-Les couches monomoléculaires auto-assemblées sur substrats solides

La présentation suivante ne portera que sur les monocouches auto-assemblées sur substrats solides. Nous ne parlerons pas des couches de Langmuir-Blodgett qui sont directement issues des couches de Langmuir, et sont déposées sur le substrat solide à partir d'une couche de Langmuir à l'interface eau-air. Nous décrirons le phénomène physique de l'auto-assemblage permettant la formation d'un édifice comprenant un grand nombre de molécules.

L'auto-assemblage est un phénomène qui se rencontre beaucoup en physique des systèmes moléculaires complexes. La formation des micelles, des liposomes, des vésicules en sont des exemples à trois dimensions. Pour recouvrir un substrat solide d'une couche monomoléculaire par auto-association, il faut plonger le substrat dans une solution organique des molécules amphiphiles à déposer. Les molécules vont alors s'assembler et s'adsorber de façon spontanée à la surface du substrat pour former une couche monomoléculaire. Dans ces réactions d'adsorption spontanée, les molécules qui arrivent sur la surface repoussent les molécules qui y sont déjà adsorbées [Davis 1996]. Dans toutes les monocouches auto-assemblées, l'adsorption spontanée à l'interface et les forces de van der Waals entre les chaînes des molécules amphiphiles sont à l'origine de la formation d'édifices denses et fortement ordonnés. La monocouche peut être liée au substrat de manière covalente, ce qui lui donne une grande stabilité vis à vis d'agents extérieurs (attaques chimiques, traitements thermiques...). Les deux cas les plus connus [Schreiber 2000] sont l'assemblage des thiols (molécules de type R-SH) sur l'or ([Gupta 1996 (a)], [Gupta 1996 (b)], [Gupta 1996 (c)], [Gupta 1999], [Shal 2000]) et l'assemblage des silanes sur les surfaces d'oxydes, appelé la silanisation ([Cohen 1986], [Fontaine 1993], [Fontaine 1995], [Davidovits 1996], [Almanza-Workman 2004]).

II.2.b) Adsorption de molécules via des interactions polaires ou des liaisons hydrogènes

II.2.b.i-Molécules à chaînes courtes

- Méthanol : $\text{CH}_3\text{-OH}$
- Ethanol : $\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$
- Isopropanol : $(\text{CH}_3)_2\text{-CHOH}$
- Acide acétique : $\text{CH}_3\text{-COOH}$

Les plaques de fer sont tout d'abord préparées suivant la procédure décrite au chapitre A paragraphe II.3.b p. 44. Elles sont ensuite simplement trempées avec les solutions de molécules à chaînes courtes puis séchées. L'ancrage est ensuite caractérisé par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 déposées sur la surface.

Lorsque des molécules organiques à chaînes courtes de type alcool ou acide, telles que l'éthanol, le méthanol, l'isopropanol ou encore l'acide acétique sont adsorbées sur la couche d'oxydes naissants qui recouvre la surface du fer, nous observons un ancrage planaire. La figure 44 montre la texture planaire d'une gouttelette de E7 déposée sur une plaque rincée au méthanol.

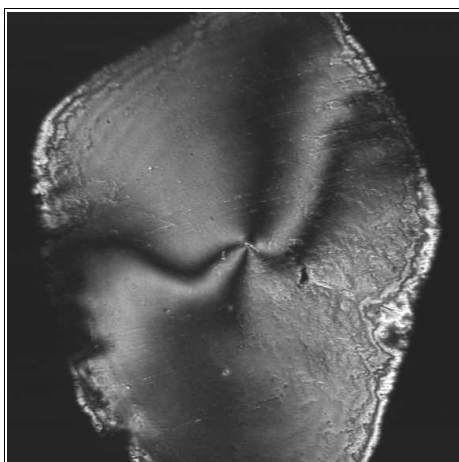


Figure 44 : Texture optique entre polariseur et analyseur croisés d'une gouttelette de E7 déposée sur une plaque de fer rincée au méthanol

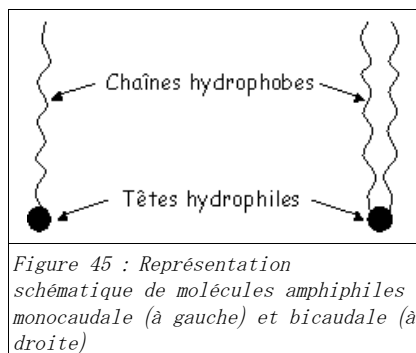
Cet ancrage planaire est relié à l'adsorption orientée des molécules de méthanol permettant à des liaisons hydrogènes de se former entre la fonction alcool et les OH des hydroxydes métalliques de la surface. Ceci aboutit à la présence de groupements méthyle masquant les sites polaires et les charges de l'extrême surface vis à vis des nématogènes que l'on vient déposer sur la surface. Le film dense de groupements CH_3 semble donc favoriser un ancrage planaire. Un élément pouvant venir renforcer cette conclusion est l'ancrage planaire généralement observé sur des monocouches denses de molécules hydrogénées à longues chaînes. Notons toutefois que les plaques ont été polies et le fait de frotter une surface est connu pour favoriser un ancrage planaire sur celle-ci.

II.2.b.ii-Molécules tensioactives à chaînes longues

Nous avons choisi d'utiliser des molécules amphiphiles non polymérisables car elles ont l'avantage de permettre d'obtenir des couches monomoléculaires, ce qui est beaucoup plus difficile lorsque les molécules sont polymérisables. Dans cette partie, nous privilégierons donc les processus d'auto-assemblage moléculaire.

La lécithine, la dipalmitoyl phosphatidyléthanolamine (DPPE) et le dodécylsulfate de sodium (SDS) sont des molécules amphiphiles très fréquemment utilisées pour stabiliser des

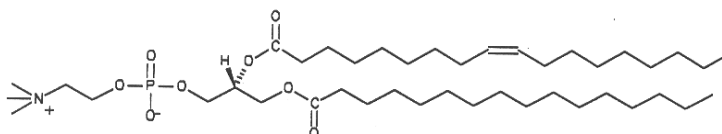
émulsions huile-eau. Le SDS contient une chaîne paraffinique linéaire hydrophobe et un groupement ionique $\text{SO}_4^- \text{Na}^+$ très hydrophile puisque ionisable. La lécithine et la DPPE quant à elles sont des molécules phospholipidiques à deux chaînes, encore appelé bicaudales (Figure 45). Ces deux molécules ont une tête zwitterionique dont l'adsorption dépend de la polarité de la surface [Chavez 1996].



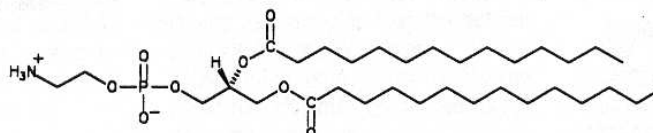
Présentation des molécules et conditions opératoires d'adsorption

Les molécules que nous avons choisies sont les suivantes :

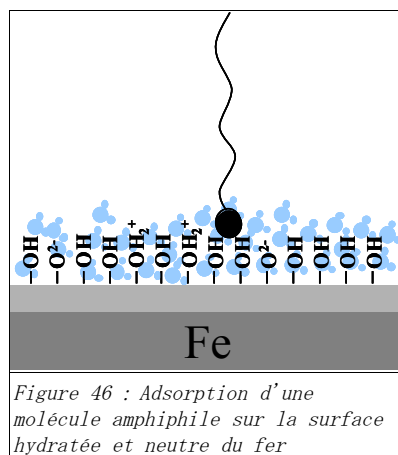
- Sodium dodécyle sulfate (SDS) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
- Lécithine : Mélange dont le principal composé est le suivant :



- DPPE :



Les plaques de fer sont tout d'abord préparées suivant la procédure décrite au chapitre A paragraphe II.3.b p. 44. L'état de surface du fer est celui représenté sur la figure 46. La surface est donc hydratée et globalement neutre.



Les molécules amphiphiles s'adsorberont sur cette surface par leur partie hydrophile, la chaîne hydrophobe préférant se tourner vers l'extérieur. L'adsorption est donc due à des interactions polaires entre les couches d'hydratation de la surface de fer et la tête polaire hydrophile des molécules de surfactant.

II.2.6.ii.1. SDS

Nous avons préparé des solutions de SDS à 0,5 et 0,016% dans l'eau distillée. Nous avons déposé quelques gouttes de la solution sur la plaque, le surplus est éliminé par capillarité puis la plaque est séchée sous un flux d'air.

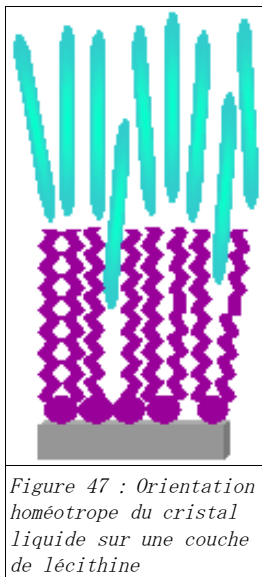
Le SDS a notamment été utilisé par Philippe POULIN [Poulin 1997 (b)] afin d'obtenir une émulsion multiple entre de l'eau et un cristal liquide nématique et lui a permis de mettre en évidence cette nouvelle classe d'interactions colloïdales qui aboutit à la formation de chaînes de gouttelettes d'eau. Dans ce système, eau-SDS-cristal liquide nématique, les nématogènes s'orientent de façon homéotrope sur la monocouche de SDS qui constitue l'interface. Nous avons donc choisi d'utiliser une interface constituée de SDS pour tenter d'organiser le cristal liquide sur le fer. Grâce aux couches d'hydratation de la surface d'oxyde de fer naissant, l'adsorption du SDS sur cette surface est rendue possible. La création de cette interface, constituée d'une couche de SDS nous a permis d'orienter les molécules de cristal liquide de façon homéotrope sur la surface du fer. Les interactions entre le cristal liquide nématique et la monocouche de SDS sont largement déterminées par les interactions entre les chaînes des nématogènes et celles des molécules de SDS [Brake 2002].

II.2.6.ii.2. Lécithine

Nous avons préparé des solutions de lécithine à 0,05% dans l'eau distillée et dans du chloroforme. Nous avons déposé quelques gouttes de la solution sur la plaque, le surplus est éliminé par capillarité puis la plaque est séchée sous un flux d'air.

Grâce au même mécanisme, nous sommes parvenus à adsorber des molécules de lécithine sur la surface d'oxyhydroxyde de fer. La lécithine est un surfactant bicaudal constitué d'une tête très polaire zwitterionique et de deux chaînes hydrophobes. Ainsi, l'aire de la section transverse de la tête est plus faible que celle de la chaîne. Dans ces conditions, il paraît assez facile d'obtenir des monocouches à l'état solide, c'est-à-dire ayant une organisation moléculaire très dense. En fait, l'état solide n'a jamais été observé avec des molécules de lécithine. L'explication de ce phénomène réside dans la nature du film de lécithine qui est formé en réalité d'un mélange d'acides gras saturés et insaturés. Les molécules d'acides gras saturés, la dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) contenues dans ce mélange peuvent être, à l'état pur, facilement compressées en une monocouche dense hautement organisée. La présence des doubles liaisons carbone-carbone sur le squelette des composés insaturés, constituant la lécithine, n'est pas le seul facteur induisant la désorganisation de la monocouche en un état liquide. En effet, une dégradation chimique des composés insaturés aboutit à la formation de lysophosphatidylcholine (LPC), qui diffère de la DPPC par la perte d'une des

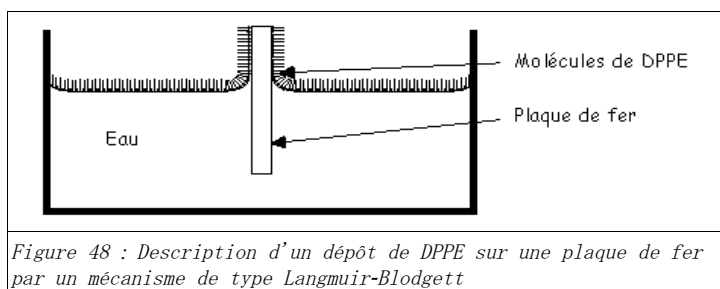
deux chaînes. Il apparaît alors, que dans une molécule de LPC, la surface occupée par la tête est supérieure à la surface occupée par la chaîne restante. Ainsi, la présence de LPC dans le film monomoléculaire, même en faible proportion (1:99), empêche la formation d'une monocouche dense où les chaînes seraient bien serrées (Figure 47).



Sur ce film de lécithine, les molécules de cristal liquide nématique s'orientent de façon homéotrope. Notons que si la plaque est rincée avec du méthanol, l'ancrage devient planaire ce qui suggère que les interactions polaires entre la surface et les têtes des molécules de lécithine sont relativement faibles et aboutissent à une adsorption d'une faible stabilité. Z. Lu [Lu 1998] a démontré que l'orientation dépend de l'espace entre les molécules de lécithine dans le film mince mais que cette orientation était également dû aux interactions dipôle-dipôle entre les molécules de cristal liquide et les molécules de lécithine déposée sur la surface. Afin d'éclaircir le mécanisme, nous avons comparé l'orientation induite par le film de lécithine à celle induite par une monocouche dense de DPPE.

II.2.6.ii.3. DPPE

Afin d'obtenir une monocouche dense de DPPE sur la surface du fer, nous avons choisi d'effectuer un dépôt de type Langmuir-Blodgett. Le principe (Figure 48) consiste à former un film monomoléculaire dense à l'interface eau-air dans un cristalliseur dans lequel la plaque de fer est préalablement immergée. Lorsque le film est bien organisé, on sort la plaque très lentement (environ à 0.05 mm.s^{-1}) et de façon la plus régulière possible. Le film, bien organisé, se dépose alors uniformément sur la plaque.



N'ayant pas accès à une balance de Langmuir qui nous permettrait de contrôler la compression du film, nous avons utilisé un cristallisateur assez grand (9 cm de diamètre) afin que la monocouche ne se détende pas trop au court du dépôt sur la plaque. Connaissant l'aire par molécule de DPPE (40 \AA^2) ([Bohm 1993], [Krafft 2001]), nous avons calculé le nombre de molécules qu'il faut déposer à l'interface pour obtenir une monocouche la plus dense possible.

Ainsi nous avons préparé une solution de DPPE à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans un mélange hexane-chloroforme 50:50. Ces solvants ont été choisis car ils permettent une bonne dissolution de la DPPE et que le mélange est très volatil. Après préparation humide de la

plaque et nettoyage de la verrerie, nous avons rempli le cristallisateur d'eau très pure que nous avons dégazée afin de limiter la corrosion de la plaque de fer. Après avoir attaché la plaque avec un fil pour pouvoir ensuite la sortir, nous l'avons immergée dans le bain et nous avons déposé $26.5 \mu\text{L}$ de DPPE sur la surface de l'eau à l'aide d'une seringue. Afin de favoriser l'organisation de la monocouche, nous avons placé le bain dans l'étuve pour lui faire subir 7 fois le cycle de température présenté sur la figure 49.

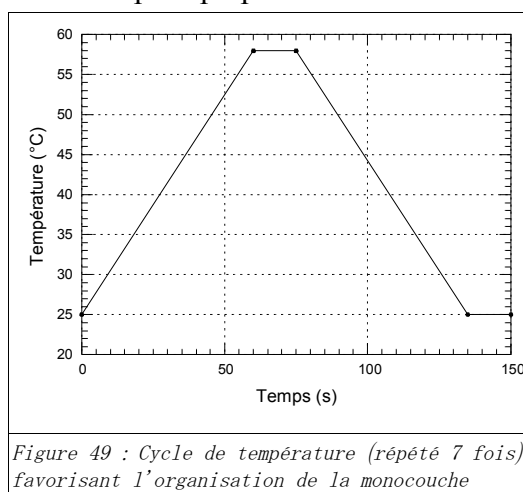


Figure 49 : Cycle de température (répété 7 fois) favorisant l'organisation de la monocouche

Nous avons installé le bain sous le dispositif permettant de sortir la plaque lentement et régulièrement (Figure 50) et nous avons laissé reposer encore 60 minutes. Nous avons enfin sorti la plaque à une vitesse d'environ 0.05 mm.s^{-1} et nous l'avons laissée sécher avant de procéder à la caractérisation de l'ancrage.



Figure 50 : Photographie du montage de dépôt de monocouche sur plaque

Le dépôt de gouttes de cristal liquide nématique sur cette plaque révèle que, contrairement à ce qui avait été observé sur le film de lécithine, l'ancrage est planaire. La couche organisée de façon dense ne permet pas l'interpénétration des molécules de cristal liquide (Figure 51). Cette expérience permet de montrer que l'interpénétration des nématogènes dans le film est un facteur déterminant dans le processus d'ancrage homéotrope induit par des monocouches constituées de ce type de molécules.

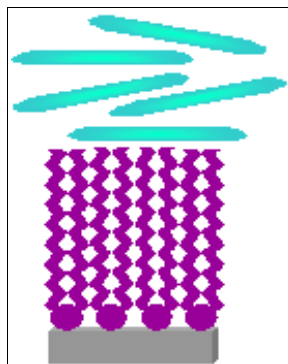


Figure 51 : Film de DPPE organisé de façon trop dense pour permettre l'interpénétration avec les molécules de cristal liquide nématique

II.2.c) Molécules greffantes : amines et acides à longues chaînes

Nous avons également testé des molécules dont la tête hydrophile porte une fonction amine ou acide capable de réagir avec les oxyhydroxydes de surface. Bien que ces molécules ne forment pas des liaisons covalentes avec la surface, elles ont l'avantage de se lier avec elle par l'intermédiaire de liaisons fortes.

- Amines :
 - N-dodécylamine : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{NH}_2$
 - 1-octadécylamine : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_2$
 - Di-N-octylamine : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7 \begin{array}{l} \backslash \\ \text{NH} \\ / \end{array} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7$
- Acides :
 - Acide stéarique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
 - Acide dodécanoïque : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$

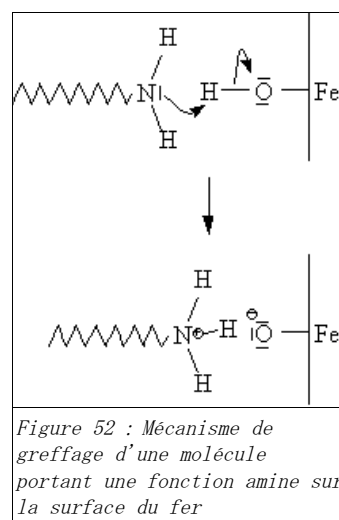
II.2.c.i-Amines

II.2.c.i.1. Conditions opératoires

Nous avons préparé des solutions à 2% en volume de ces trois composés dans du méthanol. Les plaques de fer prétraitées sont trempées en solution pendant 1h. Elles sont rincées rapidement avec un flux de méthanol puis séchées pendant 3h à 110°C sous argon. L'ancrage est caractérisé par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 déposées sur la surface.

II.2.c.i.2. Mécanisme d'adsorption

Pendant que la plaque de fer trempe dans la solution, les molécules amphiphiles s'assemblent et s'adsorbent de façon spontanée à la surface du substrat. Lorsqu'une molécule portant un groupement amine arrive sur la surface, le groupement amine forme des liaisons hydrogènes avec les groupes hydroxyle de surface. On peut également envisager des réactions chimiques de type acido-basique dues au caractère basique des groupements amines (Figure 52). Dans ce cas le groupement amine capte un proton et l'accrochage de la molécule se fait par des interactions ioniques. Notons que le caractère basique des molécules de di-N-octylamine est plus fort que ceux des molécules de N-dodécylamine et de 1-octadécylamine.



II.2.c.i.3. Ancrage : résultats et hypothèses

Caractérisons tout d'abord la couche formée de molécules de N-dodécylamine. Cette couche induit un ancrage homéotrope. Il semblerait que les molécules de N-dodécylamine s'assemblent dans une phase peu dense puisque la couche autorise l'insertion des molécules de cristal liquide.

De la même manière, la couche constituée de molécules de 1-octadécylamine induit également un ancrage homéotrope [Ruan 2002]. Les couches obtenues après un temps de réaction aussi court et avec des molécules dont l'aire de la tête est légèrement supérieur à l'aire de la section transverse de la chaîne hydrocarbonée et à forte concentration permettent l'interpénétration avec les nématogènes et induisent donc un ancrage homéotrope.

En ce qui concerne les monocouches constituées de molécules bicaudales de di-N-octylamine, la caractérisation de l'ancrage révèle que les gouttelettes déposées présentent une texture plane. Les chaînes hydrocarbonées de ces molécules sont plus courtes que dans les deux cas précédents, elles ne comprennent que 8 atomes de carbone. Dans ce cas, les forces de van der Waals ne sont pas suffisantes pour permettre une organisation de la couche. La couche constituée de di-N-octylamine sera donc dans un état liquide. Nous aurions pu supposer qu'une telle organisation permettrait l'interpénétration des nématogènes et donc une

orientation homéotrope. Mais il faut noter qu'une chaîne hydrocarbonée est d'autant plus flexible qu'elle est courte, les chaînes des molécules de di-N-octylamine sont donc assez flexibles. La nature n'aimant pas le vide, les molécules de di-N-octylamine vont, grâce à leur flexibilité, recouvrir toute la surface, ne laissant pas de possibilité aux nématogènes d'y pénétrer (Figure 53).



Figure 53 : Ancre planaire du cristal liquide déposé sur plaque de fer recouverte d'une monocouche de di-N-octylamine à l'état liquide

II.2.c.ii-Acides

II.2.c.ii.1. Conditions opératoires

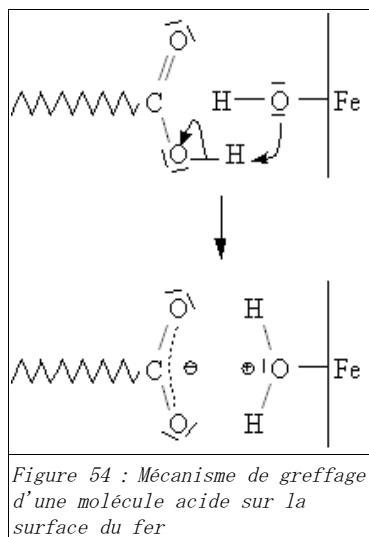
L'adsorption des molécules acides a été effectuée à partir de solutions à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du toluène. Les plaques de fer prétraitées sont trempées en solution pendant 1h. Puis les plaques sont rincées avec du toluène et séchées à 110°C sous argon pendant 3h. Nous avons ainsi généré sur les plaques de fer des monocouches d'acide stéarique, des monocouches d'acide dodécanoïque ainsi que des monocouches mixtes constituées d'un mélange de ces deux acides dans différentes proportions. L'ancrage est caractérisé par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 et de MBBA déposées sur la surface des plaques.

II.2.c.ii.2. Mécanisme d'adsorption

Pendant que la plaque de fer trempe dans la solution, les molécules acides s'assemblent et s'adsorbent de façon spontanée à la surface du substrat pour former une couche monomoléculaire. Dans toutes les monocouches auto-assemblées, l'adsorption spontanée à l'interface et les forces de van der Waals entre les chaînes des molécules amphiphiles sont à l'origine de la formation d'édifices denses et fortement ordonnés. Plus les chaînes sont longues, plus l'introduction de défauts gauches sera énergétiquement défavorable ; les interactions de van der Waals seront alors d'autant plus efficaces. Il en découle qu'une monocouche auto-assemblée de molécules d'acide stéarique sera organisée de façon plus dense qu'une monocouche de molécules d'acide dodécanoïque dont les chaînes sont plus courtes.

Lorsqu'une molécule d'acide arrive sur la surface, l'hydrogène labile du groupement -O-H de l'acide est capturé par la surface. On assiste donc à une réaction chimique de type acido-basique entre la molécule adsorbée et le substrat. Ce sont des liaisons de type ionique

qui assurent l'accrochage de la couche monomoléculaire, comme on peut le voir sur la figure 54. Ce type de liaison a une énergie beaucoup plus forte que dans les cas précédents, ce qui assure à la couche une plus grande stabilité. De plus la forme basique de la molécule amphiphile est stabilisée par effet mésomère, en effet la double liaison est délocalisée sur trois atomes (COO) d'où sa représentation en pointillé sur la figure 54.



II.2.c.ii.3. Ancrage : Résultats et hypothèses

Caractérisons tout d'abord les monocouches formées d'acides purs ([Allara 1985 (a)], [Allara 1985 (b)], [Shustak 2004]). La monocouche formée à partir de molécules d'acide stéarique induit un ancrage planaire. Il semblerait que les molécules d'acide stéarique s'assemblent, grâce aux forces de van der Waals entre les longues chaînes hydrocarbonées, de façon dense, trop dense pour permettre aux molécules de cristal liquide de s'insérer entre elles (Figure 55). De la même manière, la monocouche constituée de molécules d'acide dodécanoïque induit également un ancrage planaire. Les chaînes hydrocarbonées, étant plus courtes dans ce cas, on peut alors envisager deux situations. Soit l'introduction de défauts gauches et de désordre de position est trop défavorable énergétiquement et le système maximise au mieux les interactions de van der Waals en induisant une monocouche organisée de façon trop dense pour permettre l'interpénétration avec les nématogènes. Soit au contraire, le gain en entropie généré est tel que la couche est à l'état liquide, c'est-à-dire que les molécules à l'intérieur de la monocouche sont mal organisées. Dans ce cas, l'ancrage planaire proviendrait du manque de rigidité des chaînes hydrogénées. Les molécules trop flexibles auraient tendance à « s'allonger » sur la surface, ce qui empêcherait un ancrage homéotrope (Figure 55).

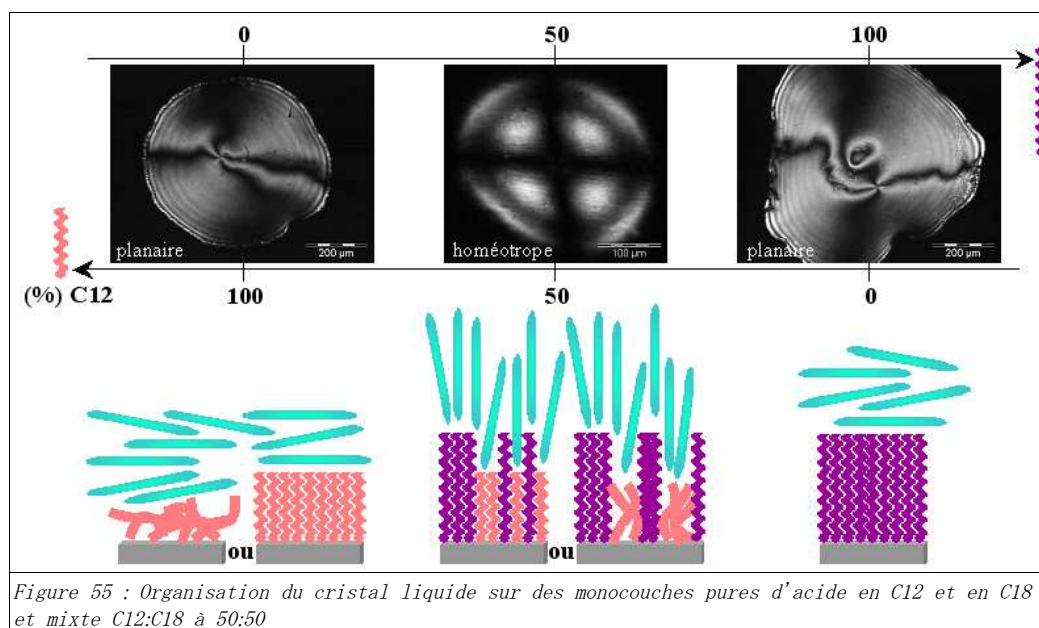


Figure 55 : Organisation du cristal liquide sur des monocouches pures d'acide en C12 et en C18 et mixte C12:C18 à 50:50

Voyons à présent ce qu'il se passe si nous mélangeons les deux acides afin de générer une monocouche mixte ([Gupta 1996 (a)], [Gupta 1996 (c)]). La différence entre l'acide dodécanoïque (C12) et l'acide stéarique (C18) est la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Nous montrons que la différence de longueur entre les chaînes des deux acides jouent le rôle de pores dans la structure de la monocouche ainsi générée. Suivant le nombre et la taille des pores, donc suivant les proportions molaires relatives des deux acides, nous montrons qu'il est possible d'obtenir un ancrage homéotrope, les pores autorisant la pénétration du cristal liquide à l'intérieur de la couche. En effet, l'inhomogénéité induite par la différence de longueur entre les chaînes est suffisante pour permettre la pénétration des nématogènes et la rigidité des chaînes est suffisamment importante pour donner aux nématogènes la même orientation que les longues chaînes hydrogénées des molécules adsorbées. Nous avons obtenu les mêmes résultats pour le cristal liquide polaire E7 et pour le cristal liquide non polaire MBBA, ce qui suggère que les interactions polaires ne sont pas primordiales dans le mécanisme d'ancrage du cristal liquide. Ces résultats ont été consignés dans le tableau (Figure 56).

<i>Composition de la monocouche</i>	<i>Texture d'une gouttelette de cristal liquide déposée sur la surface</i>
C12:C18 0:100	Planaire
C12:C18 1:99	Homéotrope après un temps de relaxation assez long (plus d'une minute)
C12:C18 5:95	Homéotrope après un temps de relaxation assez long (plus d'une minute)
C12:C18 10:90	Homéotrope après un temps de relaxation rapide (quelques secondes)
C12:C18 20:80	Homéotrope
C12:C18 50:50	Homéotrope
C12:C18 80:20	Homéotrope
C12:C18 90:10	Relaxation lente et partielle des gouttelettes planaires en homéotropes
C12:C18 95:5	Plutôt planaire
C12:C18 100:0	Planaire

Figure 56 : Nature de l'ancrage obtenu en fonction de la composition molaire de la monocouche

Nous voyons qu'une monocouche mixte constituée d'un mélange des deux acides en proportions égales induit un ancrage clairement homéotrope (Figure 55).

C'est également le cas lorsque la surface des pores représente 20% de la surface totale de la monocouche. Lorsque le nombre de pores diminue, en d'autres termes, lorsque l'on augmente la proportion molaire d'acide stéarique, l'ancrage devient homéotrope après un temps de relaxation d'autant plus long que le nombre de pores est faible. En effet, au moment du dépôt de la goutte, celle-ci présente une texture qui semble être plane avec un axe de rotation passant par le centre de la goutte. Cette texture peut être attribuée au flux du cristal liquide au cours du dépôt. On assiste ensuite à la réorganisation des molécules de cristal liquide dans la gouttelette (Figure 57). Cette réorganisation est d'autant plus rapide que le nombre de pores est important. D'autre part, la réorientation démarre sur les bords de la gouttelette, là où l'épaisseur de cristal liquide est la plus faible, et atteint la totalité de la gouttelette au bout d'un temps plus ou moins long. Ceci est tout à fait en accord avec les observations faites par V. Gupta et N. Abbott [Gupta 1999].



Figure 57 : De gauche à droite, évolution au cours du temps de la texture donc de l'organisation nématique à l'intérieur d'une gouttelette de cristal liquide déposée sur une plaque de fer sur laquelle est déposée une monocouche mixte d'acide C12:C18 de composition 5:95

Ceci permet de suggérer que la monocouche de cristal liquide de surface s'insère petit à petit à l'intérieur des pores de la monocouche et permet une réorientation homéotrope via les forces élastiques du cristal liquide nématique à tout le volume de la gouttelette. Notons enfin, qu'une proportion de pores très faible, seulement 1%, suffit à induire un ancrage homéotrope des molécules de cristal liquide.

Lorsque nous inversons les proportions des deux acides dans le mélange, nous n'obtenons pas les mêmes résultats. Les monocouches obtenues lorsque la proportion d'acide dodécanoïque est supérieure à celle d'acide stéarique peut être comparée à un tapis dont quelques poils seraient plus longs que les autres. Lorsque le nombre de chaînes plus longues est suffisamment important, les molécules ne peuvent pas se coucher entre ces dernières et l'ancrage induit est homéotrope. Les molécules d'acide stéarique forment des sortes de mur qui redressent les nématogènes, c'est le cas pour une monocouche mixte ayant une composition en C12:C18 de 80:20. Cette dénomination signifie que sur 100 molécules du mélange, 80 sont des molécules d'acide en C12 et 20 sont des molécules d'acide en C18. Par contre lorsque les pores sont plus grands, l'ancrage homéotrope devient difficile à obtenir. En effet, pour une monocouche constituée de 10% d'acide stéarique les gouttelettes déposées sont d'abord planes. Il est possible que le flux de cristal liquide au moment du dépôt de la gouttelette force l'extrémité des chaînes d'acide stéarique à se coucher et se redressent ensuite, induisant une réorganisation du cristal liquide. La surface des pores étant très importante (90% de la surface totale de la monocouche), les murs qui se redressent ne suffisent pas à obtenir un bon

ancrage homéotrope. En effet, la réorganisation est souvent partielle et la gouttelette présente une texture mi-planaire mi-homéotrope. Lorsque les pores sont encore plus larges, c'est-à-dire dans le cas où la composition de la monocouche est de 95% d'acide dodécanoïque pour 5% d'acide stéarique, nous observons un ancrage plutôt planaire. Il semble que, dans ce cas, les pores soient si larges que les nématogènes peuvent y pénétrer dans le sens de l'axe longitudinal de la molécule. La différence avec une monocouche d'acide pur se situe dans la qualité de l'ancrage. En effet, sur cette monocouche nous observons certaines gouttelettes planaires mais la plupart ne présentent pas d'organisation homogène. Notons enfin, que le fait d'obtenir un ancrage plutôt planaire alors que l'on introduit 5% d'acide stéarique dans une monocouche essentiellement constituée d'acide dodécanoïque, permet de conclure que la désorganisation qui pourrait découler du mélange est faible, puisque l'auto-assemblage aboutit à une monocouche trop dense pour permettre aux molécules de cristal liquide d'y pénétrer. Les résultats ci-dessus sont en bon accord avec ce que V. Fazio et coll. ont observé sur des monocouches mixtes d'acides gras déposées sur des plaques de verre par la technique de Langmuir-Blodgett ([Fazio 1998], [Fazio 2003]).

Tous les résultats précédents semblent aboutir à la conclusion que l'interpénétration entre les molécules greffées et les molécules de cristal liquide, d'une part, et une rigidité suffisante des molécules greffées, d'autres part, sont deux éléments cruciaux pour permettre un bon ancrage homéotrope. D'autre part, il est intéressant de noter que si un rinçage au méthanol détruit un film de lécithine adsorbé sur la surface du fer, générant du même coup un changement au niveau de l'ancrage des nématogènes, ce n'est pas le cas pour les molécules de types amines ou acides. En effet, après rinçage au méthanol, nous n'observons aucune répercussion sur l'ancrage des molécules de cristal liquide. Ceci semble indiquer que les interactions acido-basiques des groupes $COOH$ et NH_3 avec les sites oxyhydroxyde de surface sont assez stables et comparativement plus fortes que les interactions polaires existant entre les têtes phosphatidylcholine et les $FeOOH$ de la surface des plaques.

II.2.d) Molécules greffantes et polymérisables

Le greffage de molécules organiques sur la surface du fer est d'une efficacité relativement faible puisque les liaisons avec le fer peuvent être détruites par la corrosion d'une part et d'autre part, elles sont naturellement peu stables. Nous avons testé un grand nombre de molécules greffantes et polymérisables, car les molécules capables de former un réseau polymérique sur la surface permettent de renforcer la stabilité des couches greffées, c'est-à-dire d'augmenter leur résistance vis à vis des paramètres externes, notamment le temps, la température...

Nous distinguerons à l'intérieur de cette catégorie les molécules possédant des chaînes hydrocarbonées courtes et les molécules possédant des chaînes hydrocarbonées longues (au moins 10 carbones sur la chaîne). Toutes les molécules testées ici sont des dérivés de silanes possédant des groupes alkoxy hydrolysables car leur capacité à réagir avec des surfaces d'oxydes métalliques hydratées n'est plus à démontrer. Certaines molécules courtes possèdent

en plus de la fonction alkoxy silane, une autre fonction capable de créer des liaisons avec le substrat, nous discuterons en particulier l'accrochage de molécules dérivées de silane et portant une fonction amine. Nous parlerons alors de molécules courtes α - ω -fonctionnelles, les différenciant ainsi des molécules α -fonctionnelles.

II.2.d.i- Les molécules α -fonctionnelles à chaînes courtes

II.2.d.i.1. Conditions opératoires

Les molécules que nous avons choisies sont les suivantes :

- 2-cyanoéthyltriéthoxysilane : $\text{N}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
- 3-méthacryl-oxypropyltriméthoxysilane :
$$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

Nous avons préparé des solutions à 2% de ces produits en volume dans un mélange de méthanol (94%), d'eau distillée (~6%) et d'acide acétique (~0.4%). La plaque de fer est trempée dans la solution, après un prétraitement neutre tel qu'il a été décrit au chapitre A paragraphe II.3.b p. 44, et agitée pendant 15 min. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée et séchée rapidement sous un flux d'air.

Nous caractérisons l'ancrage par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 déposées sur la surface, puis nous plaçons la plaque à l'étuve à 110°C pendant 1 heure, avant de caractériser de nouveau l'ancrage.

II.2.d.i.2. Mécanisme de greffage

Le mécanisme de greffage a été très bien décrit pour le propyltriméthoxysilane (PTMS) qui est sans doute la plus simple des molécules courtes de type silane. J. Quinton et coll. ([Quinton 1997], [Quinton 1998], [Quinton 1999]) ont montré que les molécules de PTMS, après avoir été hydrolysées dans une solution d'acide acétique à $pH=3$, diffusent vers la surface du métal qui a été préalablement polie et traitée à la cuve à ultrasons dans une solution d'acide acétique à $pH=3$, pendant 1h, avant d'être rincée à l'eau distillée et à l'acétone. La concentration en organosilane à la surface augmente très rapidement jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre au bout d'environ 5 secondes. Notons que la vitesse d'adsorption est fortement dépendante de la charge de surface du métal. Tout indique que le mécanisme d'adsorption est un mécanisme d'adsorption de Langmuir dans lequel, au début du processus, les molécules s'adsorbent sur les sites réactionnels libres du substrat sans qu'elles n'interagissent entre elles. Puis tôt ou tard, comme le nombre de sites vacants décroît et que les molécules sont forcées de coalescer, un mécanisme de polymérisation par réaction de condensation de deux monomères PTMS hydrolysés se met en place et un polymère siloxane est formé. Finalement, J. Quinton et coll. obtiennent un film polysiloxane lié au fer par des liaisons Fe-O-Si. Ils ont ensuite montré que le mécanisme d'adsorption était en fait un peu plus compliqué. C'est un mécanisme d'adsorption oscillatoire, dans lequel le recouvrement de

la surface par les molécules de PTMS oscille en fonction du temps d'adsorption. Ainsi, la première adsorption, très rapide correspond à l'adsorption d'un monomère sur un hydroxyde de surface avec formation d'une liaison Si-O-Fe. Il s'ensuit la désorption de cette unité monomère qui se produit via une réaction de déplacement où les molécules d'eau servent d'intermédiaire. Le processus d'adsorption lente et finale est moins clair, mais il semblerait que des unités monomères qui auraient condensé entre elles en solution s'adsorbent ensuite lentement et définitivement sur la surface par l'un des silanols du dimère.

Le mécanisme d'adsorption-polymérisation des molécules que nous avons testé, sur le fer doit être assez similaire de celui décrit précédemment. Quelques détails doivent toutefois différer. Tout d'abord, la surface que nous avons utilisée a un caractère neutre. La vitesse d'adsorption étant plus grande sur des surfaces chargées positivement, le maximum d'adsorption doit être obtenu après un temps beaucoup plus grand. Ceci étant, nous avons laissé la plaque beaucoup plus longtemps en solution.

Notons que le 2-cyanoéthyltriéthoxysilane est plus difficile à hydrolyser que les dérivés triméthoxysilane, et nécessite donc absolument la présence d'eau. Une fois ces molécules hydrolysées, leurs mécanismes d'adsorption-polymérisation sont tout à fait identiques à leurs homologues de type triméthoxysilane.

D'après le mécanisme proposé, les couches obtenues avant polymérisation seraient donc au minimum des bicouches.

II.2.d.i.3. Ancrage : résultats et hypothèses

Sur les couches de 3-méthacryl-oxypropyltriméthoxysilane et de 2-cyanoéthyltriéthoxysilane, les gouttelettes que nous avons déposées sur la surface présentent dans chaque cas une texture d'ancrage planaire que ce soit avant ou après la polymérisation. Le mécanisme proposé ci-dessus suggère une adsorption de dimères sur la surface par un des deux silanols du dimère. Les chaînes des molécules amphiphiles se retrouveraient donc quasiment parallèles à la surface.

Dans les molécules de 2-cyanoéthyltriéthoxysilane, l'orientation du cristal liquide peut être attribuée aux interactions dipolaires entre les $N\equiv C$ - des molécules greffées et les $N\equiv C$ - des nématogènes. Ces interactions forcent les nématogènes à s'aligner parallèlement au dipôle porté par les molécules greffées. Le mécanisme tel qu'il a été proposé permettrait donc d'expliquer l'organisation planaire des molécules de cristal liquide nématique sur la surface.

Les molécules de 3-méthacryl-oxypropyltriméthoxysilane forment sur la surface une couche à l'état liquide avant polymérisation. Les dimères sont adsorbés sur la surface par l'un des silanols et se retrouvent certainement parallèles à la surface, ce qui ne donne pas aux nématogènes la possibilité de s'insérer dans le film et l'orientation obtenue est alors planaire. Au cours de la polymérisation, il est possible que les molécules se redressent légèrement pour leur permettre de s'accrocher via les fonctions actives restantes à la surface et aux molécules

voisines. Il n'en reste pas moins que le film même polymérisé est à l'état liquide. Ces molécules sont courtes (3 CH₂) donc assez flexibles et vont recouvrir la surface autant que possible. De plus, l'encombrement stérique dû au groupement $\text{CH}_2=\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)-$ rend

l'interpénétration des nématogènes plus que difficile. Ceci permet de comprendre pourquoi les molécules de cristal liquide nématique préfèrent s'orienter de façon planaire sur le film constitué de molécules de 3-méthacryl-oxypropyltriméthoxysilane.

II.2.d.ii- Les molécules α - ω -fonctionnelles à chaînes courtes

II.2.d.ii.1. Conditions opératoires

Les molécules que nous avons choisies sont les suivantes :

- Disilane : bis(triéthoxysilyl)éthane (BTSE)

$$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$$
- Aminosilanes : 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTES)

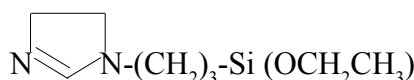
$$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

N-méthylaminopropyl-triméthoxysilane (MAP)

$$\text{CH}_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$
- Diaminosilanes : N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPS)

$$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$$

N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole



Nous avons préparé des solutions à 2% de ces produits en volume dans du méthanol et également dans de l'eau distillée (pour les amino et diaminosilanes) et dans un mélange à 94% de méthanol, 6% d'eau et environ 0,4% d'acide acétique (pour le disilane). Les solutions sont agitées pendant 15 min afin de transformer les triméthoxysilanes ou triéthoxysilanes en trihydroxysilanes. La plaque de fer est ensuite trempée dans la solution (après un prétraitement neutre) et agitée pendant 10 min. Enfin elle est rincée à l'eau distillée ou au méthanol et séchée rapidement sous un flux d'air.

Nous caractérisons l'ancrage par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 déposées sur la surface, puis nous plaçons la plaque à l'étuve à 110°C pendant 15 heures, avant de caractériser de nouveau l'ancrage.

II.2.d.ii.2. Mécanisme de greffage

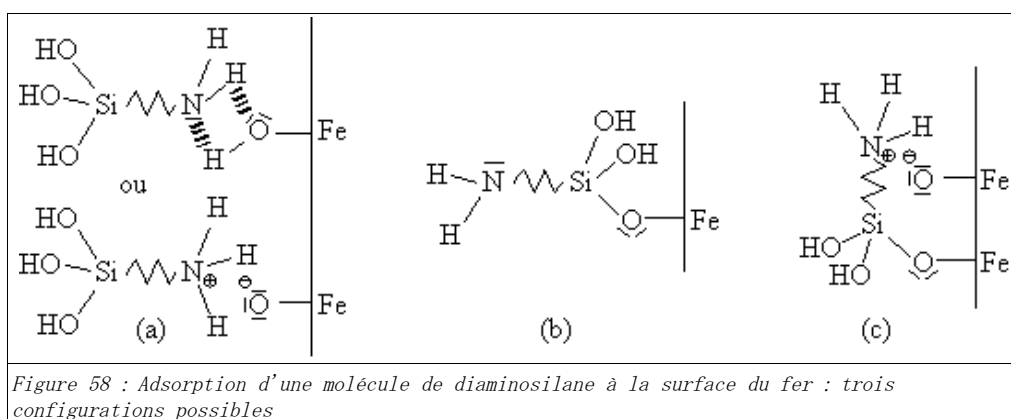
En ce qui concerne les molécules de disilane, le mécanisme de greffage est assez simple. Cette molécule est susceptible de former, avec les hydroxydes ou les oxyhydroxydes de surface, des liaisons Si-O-Fe par réaction de condensation entre la fonction silanol et l'oxyhydroxyde ou l'hydroxyde de la surface. En raison de la symétrie de cette molécule, deux conformations semblent pouvoir co-exister sur la surface même si la seconde sera sans aucun doute moins fréquente :

- la molécule peut se lier par l'une seulement de ses deux extrémités
- l'adsorption peut se faire à la fois par les deux extrémités.

Un film polymérisé pourra alors croître en trois dimensions. Nous reviendrons plus en détail sur le processus de croissance du film à la fin de ce paragraphe.

Concernant le greffage des molécules de type amino et diaminosilane, les mécanismes, qui entrent en jeu, sont beaucoup plus complexes. J. S. Quinton et P. C. Dastoor ont étudié la formation et la structure de films fins de 3-aminopropyltriéthoxysilane (γ -APS) sur des surfaces mécaniquement polies de fer oxydé. Ils ont montré que le recouvrement de la surface par des molécules de γ -APS oscille en fonction du temps : phénomène d'adsorption oscillatoire [Quinton 2000]. Ces molécules sont capables de se lier à la surface de l'oxyde aussi bien via le groupe silanol que via le groupe amine. Trois configurations de l'adsorption de la molécule sont donc envisageables :

- la molécule peut se lier à la surface par des liaisons hydrogènes entre le groupement amine et les hydroxydes de surface ou par des liaisons ioniques avec l'amine protonée (Figure 58 (a)) ;
- elle peut se lier avec le groupement silanol par condensation et former une liaison Si-O-Fe (Figure 58 (b)) ;
- l'adsorption peut se faire à la fois via le groupe amine protoné et via le groupe silanol (Figure 58 (c)).



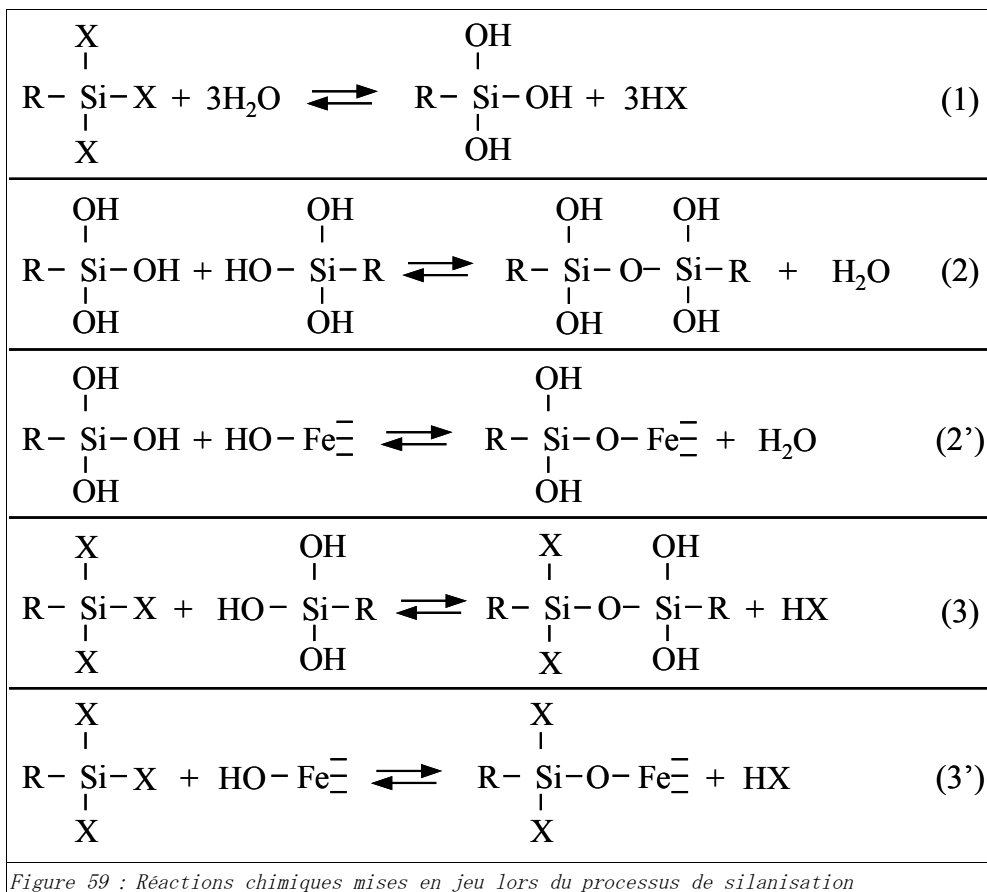
Les trois conformations semblent pouvoir co-exister sur la surface même si la

dernière est moins fréquente que les deux autres. Reste à noter que, l'adsorption de cette molécule est un mécanisme complexe qui présente une réorganisation structurale pendant la croissance du film. Ainsi, la concentration relative des deux premières conformations décrites ci-dessus, dépend du temps. La structure des films de γ -APS varie donc de façon dynamique pendant l'adsorption à partir de la phase liquide.

Les résultats rapportés par Ooij et Sabata [von Ooij 1993] montrent que les molécules de N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPS) ont un degré de protonation de l'amine primaire plus élevé que les molécules de γ -APS, qui est une base moins forte. Le recouvrement des surfaces obtenu par « dipping » à partir des solutions à pH naturel n'est pas homogène, que ce soit les films formés à partir de solutions de AEAPS ou ceux formés à partir des solutions de γ -APS. D'autre part, l'étude de ces couches a permis de montrer que les molécules de AEAPS se lient au substrat par les groupements amines. Contrairement aux observations faites précédemment sur les films de γ -APS, aucune liaison de type métallo-siloxane a été détectée dans les films de AEAPS.

Les auteurs ont également comparé les dépôts par « spin-coating » avec des dépôts par « dipping ». Ils ont conclu que les dépôts obtenus par « dipping » sont beaucoup plus épais que ceux obtenus par spin-coating qui s'approchent de la monocouche.

Dans les conditions dans lesquelles nous travaillons, nous favorisons plutôt la croissance d'un film fin que celle d'une monocouche. La chimie mise en jeu lors de la



croissance du film est relativement simple et bien connue (Figure 59). Les silanes, dont nous allons présenter les mécanismes de polymérisation bidimensionnelle, ont pour formule générale : $R'-(CH_2)_n-SiX_3$. n varie en général de 1 à 31. X peut être un atome de chlore ou un groupement alkoxy : $-O-(CH_2)_m-CH_3$ (m variant de 0 à 2). Enfin, R' peut être un groupe réactif (amine, alcène...) ou non (méthyle). Quelles que soient les variations atomiques sur le squelette de la molécule de silane, les réactions rencontrées sont identiques.

Les vitesses des différentes réactions dépendent d'une part de la molécule utilisée, mais aussi du milieu (substrat, solution).

Dans une première étape, le groupe chloro ou alcoxysilane est hydrolysé. Cette réaction nécessite trois moles d'eau par mole de silane engagée. L'eau joue donc un rôle fondamental dans le processus de silanisation. L'eau peut provenir aussi bien de la solution que de la surface d'un substrat hydraté. La quantité d'eau nécessaire et sa localisation ont été étudiées ([McGovern 1994], [Chen W. 1989]). Les taux de recouvrement des surfaces en octadécyltrichlorosilanes (mesuré par XPS) ont été comparés à la quantité d'eau extraite de la surface du substrat (verre) par les solvants de silanisation. Il a été montré que la quantité d'eau présente naturellement à la surface du verre ou de la silice suffit pour atteindre la concentration optimale (1.5 mg d'eau par litre de solvants de silanisation). Le solvant n'extrait qu'une partie de l'eau présente en surface. Les silanes sont alors hydrolysés mais ne polymérisent pas (sauf si la solution contient trop d'eau). Enfin, les silanes s'adsorbent sur la surface encore partiellement hydratée.

Par des réactions d'homocondensation (réaction du type 2, généralement majoritaire) ou d'hétérocondensation (type 3), les silanes présents à la surface du substrat peuvent condenser entre eux (réaction (2) et (3)) ou former des liaisons avec les hydroxyles de surface (réactions (2') et (3')). Ces liaisons peuvent être des liaisons hydrogènes mais aussi des liaisons covalentes. C'est le cas des ponts siloxanes formés sur la surface de la silice. Les études menées sur le processus de silanisation des oxydes métalliques hydroxylés suggèrent que les liaisons formées avec le substrat dépendent du métal utilisé. Toutefois une étude effectuée sur l'organisation de molécules de méthoxysilanes sur la surface du fer, plus exactement une surface d'oxyhydroxyde de fer hydroxylé, montre la présence de liaisons covalentes $Fe-O-Si$ [Davis 1996].

II.2.d.ii.3. Ancrage : résultats et hypothèses

Intéressons-nous tout d'abord à l'ancrage obtenu sur les surfaces constituées de molécules de BTSE [Franquet 2001]. Avant la polycondensation, l'ancrage n'est pas homogène. En effet, les gouttelettes de cristal liquide nématique déposées sur la plaque présente des textures aussi bien homéotrope, que planaire et certaines semblent même ne pas être organisées. Nous avons ensuite chauffé la plaque à 110°C pendant 15h afin d'obtenir un film condensé. Après la polymérisation, les gouttelettes présentent cette fois-ci une texture clairement planaire. La polymérisation permettrait donc l'organisation des nématogènes. Deux

possibilités s'offre à nous : soit le film est constitué de longues chaînes interconnectées de façon aléatoires mais dont les chaînes ne sont pas suffisamment rigides pour permettre un ancrage homéotrope des molécules de cristal liquide, soit le film est bien organisé, à l'état solide, avec un réseau bien polymérisé dans les trois dimensions. Pour en savoir plus sur l'état de polymérisation du film, nous avons caractérisé celui-ci par spectroscopie infra-rouge.

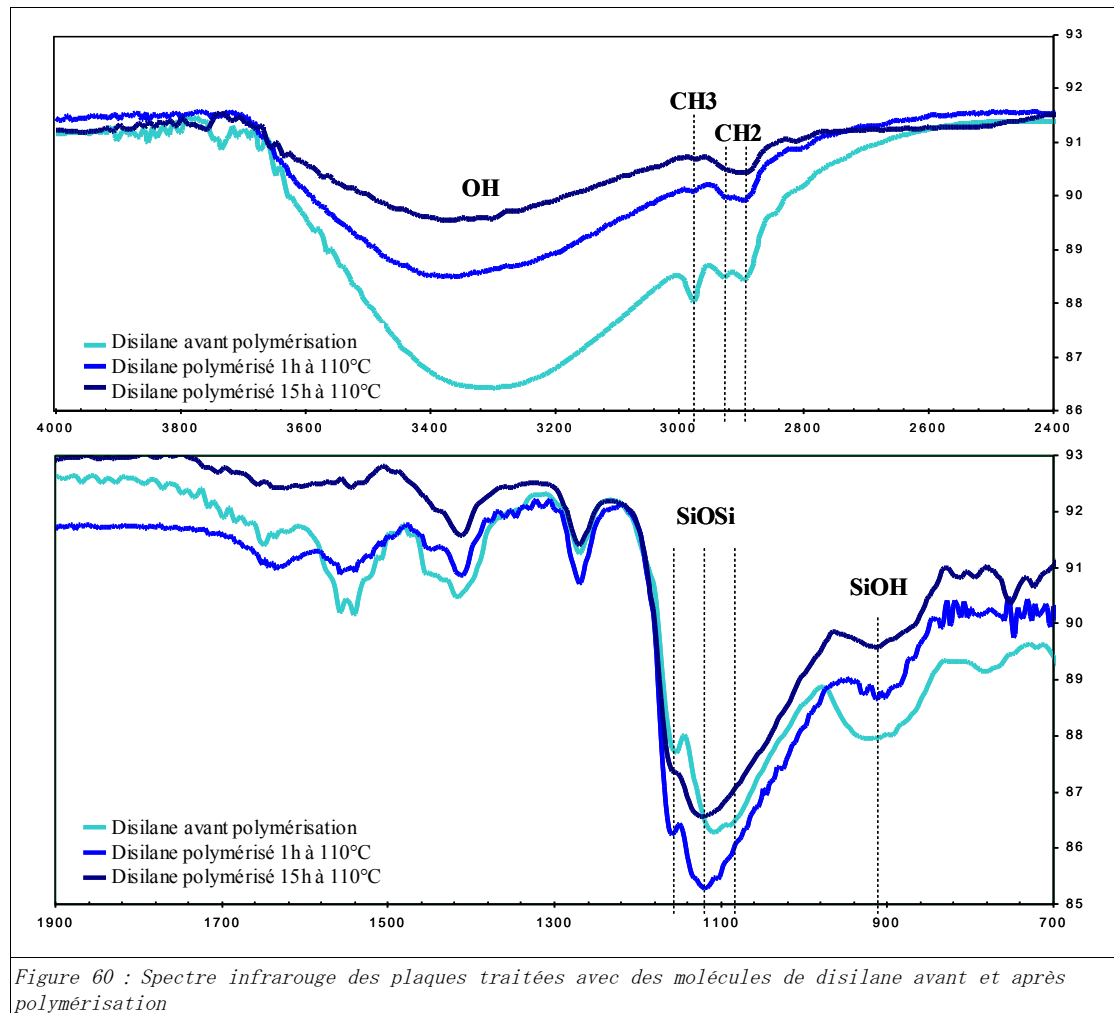


Figure 60 : Spectre infrarouge des plaques traitées avec des molécules de disilane avant et après polymérisation

La figure 60 présente donc les spectres infrarouge en réflexion-absorption du film de disilane avant et après la polymérisation. Nous voyons, qu'au cours de la polymérisation, différents groupements disparaissent [Song 2003] :

- le groupement CH_3 , qui indique que les molécules n'étaient pas totalement hydrolysées ($SiOCH_2CH_3 \rightarrow SiOH$)
- les groupements $SiOH$ et OH diminuent, ce qui correspond à la formation de liaisons $SiOSi$. Nous voyons cependant qu'après 15h de polymérisation, les fonctions OH sont toujours présentes. La forme des bandes $SiOSi$ présentes indique que le film polymérisé est constitué d'assez longues chaînes peu interconnectées entre elles.

Sur ce film, l'ancrage des molécules de cristal liquide est planaire. Les longues chaînes ne sont donc sans doute pas assez rigides pour permettre une orientation des nématogènes. Cet

ancrage peut être relié à des interactions de van der Waals suffisamment fortes entre les molécules constitutives du film polymérisé et les molécules de cristal liquide nématique.

Discutons à présent les résultats obtenus à partir des molécules d'aminosilane et de diaminosilane. Les aminosilanes et les diaminosilanes présentent des résultats tout à fait similaires et indépendants du mode opératoire utilisé (produit en solution dans le méthanol ou dans l'eau distillée). En effet, les gouttelettes de E7 déposées sur la surface des plaques avant la polymérisation ne sont pas clairement organisées, c'est-à-dire que sur une même plaque, nous avons trouvé certaines gouttelettes organisées de façon planaire, d'autres de façon homéotrope et certaines même n'étaient pas organisées de façon homogène (Figure 61). Ce résultat est identique à ce que nous avons obtenu précédemment avec les molécules de disilane, avant polymérisation. La conclusion est que le film adsorbé est constitué de chaînes plus ou moins longues peu connectées entre elles et que le film n'est pas uniforme comme le suggère Ooij et Sabata [von Ooij 1993]. Si nous caractérisons de nouveau l'ancrage après la polymérisation du film à 110°C pendant 15h, nous pouvons, cette fois, conclure à un ancrage homéotrope (Figure 61). Ce résultat suggère que la polymérisation du film permet l'organisation homéotrope des nématogènes contrairement à ce que nous avons obtenu sur le film constitué de molécules de disilane. Notons qu'après un chauffage d'une heure seulement, les résultats sont identiques. La polymérisation, catalysée par les fonctions amines est dans ce cas très rapide.

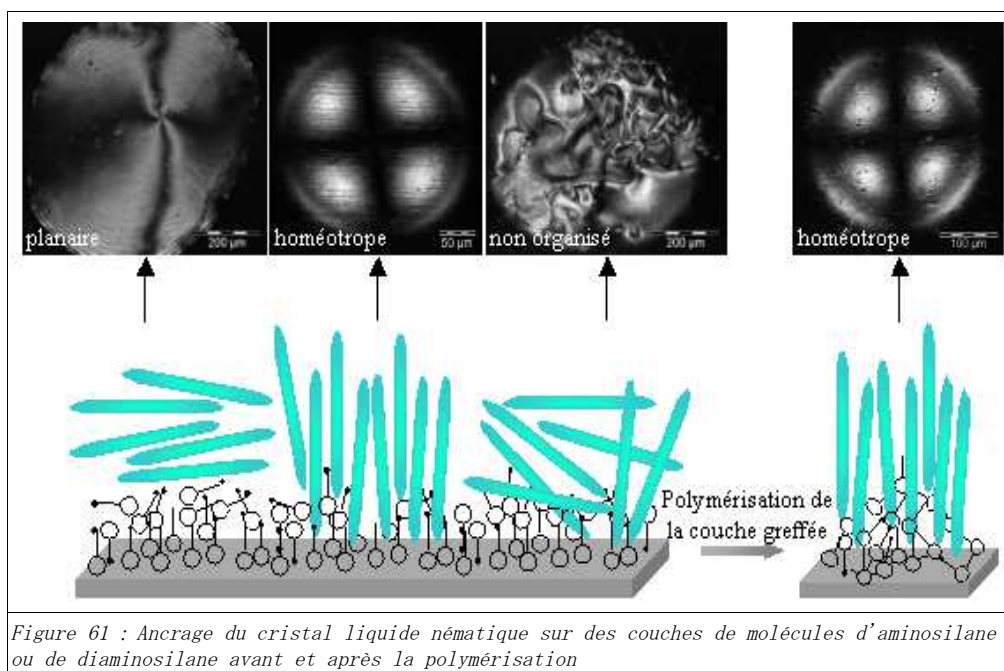
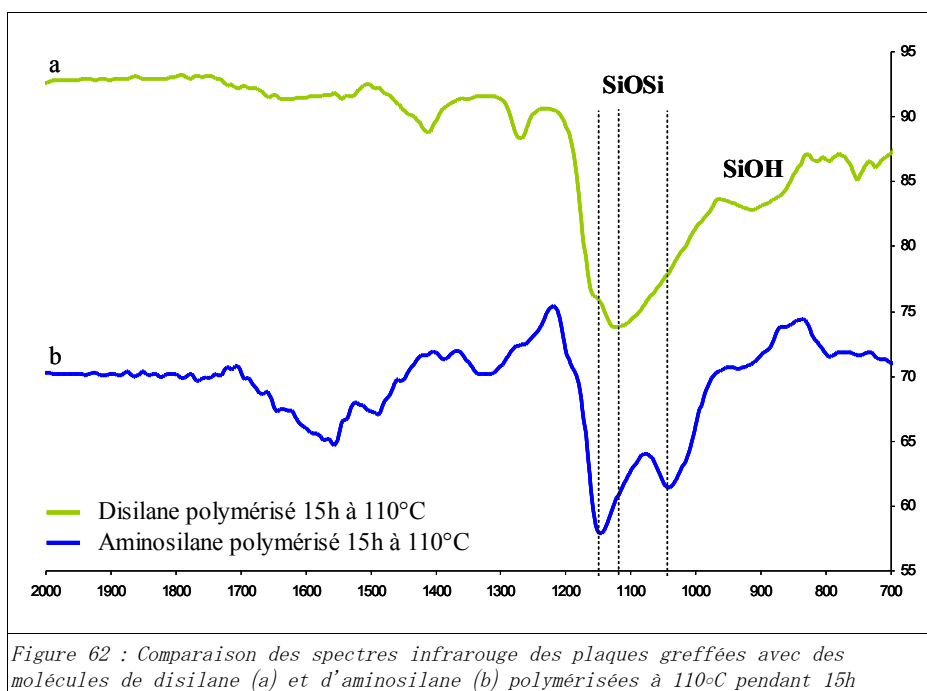


Figure 61 : Ancrage du cristal liquide nématique sur des couches de molécules d'aminosilane ou de diaminosilane avant et après la polymérisation

Pour comprendre la différence obtenue concernant la nature de l'ancrage, comparons le spectre infrarouge du film constitué de molécules de BTSE avec celui du film constitué de molécules d'APTES et ce après une polymérisation de 15h à 110°C (Figure 62).

Le spectre de la figure 62a, correspondant à la plaque greffée avec des molécules de disilane, présente une large bande à 1126 cm^{-1} qui correspond à la formation par des liaisons



$Si-O-Si$ de chaînes longues qui sont peu interconnectées entre elles. Par contre, sur le spectre de la figure 62b, correspondant à la plaque greffée avec des molécules d'aminosilane, les deux bandes $Si-O-Si$ sont positionnées, l'une à 1140 cm^{-1} , l'autre à 1032 cm^{-1} , ce qui prouvent qu'un réseau bien interconnecté s'est formé [von Ooij 1993]. Ce film, après polymérisation, est donc bien polymérisé dans les trois dimensions. Un tel film rend l'interpénétration des nématogènes excessivement difficile, au moins aussi difficile que dans un film constitué de longues chaînes peu rigides comme celui constitué des molécules de disilane. En ce cas, comment expliquer la différence observée au niveau de l'ancrage des molécules de cristal liquide ?

Dans la région comprise entre 1200 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} , de nombreux pics sont observées sur le spectre du film d'APTES (Figure 63). Sachant que les groupements amines sont susceptibles de réagir avec le CO_2 de l'air, nous avons pu identifié ces bandes [Pokrovski 2001]. Nous avons donc identifié la présence sur la surface de bidentate bicarbonate (1634 cm^{-1}), de bidentate carbonate (1575 et 1390 cm^{-1}), de monodentate bicarbonate (1493 et 1432 cm^{-1}) et de monodentate carbonate (1337 cm^{-1}). Ces composés chargés sont présents avant et après polymérisation. Avant traitement thermique, l'ancrage des molécules de cristal liquide est sans doute gêné par le fait que le film soit encore mal polymérisé. Le spectre infrarouge ([Buining 1997], [Sainsbury 2004]) montre que l'hydroxylation est pratiquement totale avec la disparition des pics attribués aux groupements CH_3 à 2960 cm^{-1} et à 2840 cm^{-1} et du pic correspondant aux groupements $SiOCH_3$ à 1191 cm^{-1} . Cependant, la comparaison des spectres avant et après chauffage met en évidence l'élargissement des pics autour de 1100 cm^{-1} et un décalage de 1124 cm^{-1} à 1140 cm^{-1} . Ceci correspond à une meilleure condensation et à un film mieux organisé. L'ancrage homéotrope peut être attribué aux interactions polaires entre les nématogènes et les composés chargés présents sur la surface du film. La présence de ces composés permettrait donc

d'expliquer la différence d'ancrage induite par les films constitués de molécules portant des groupements amine et par les films constitués de molécules de disilane.

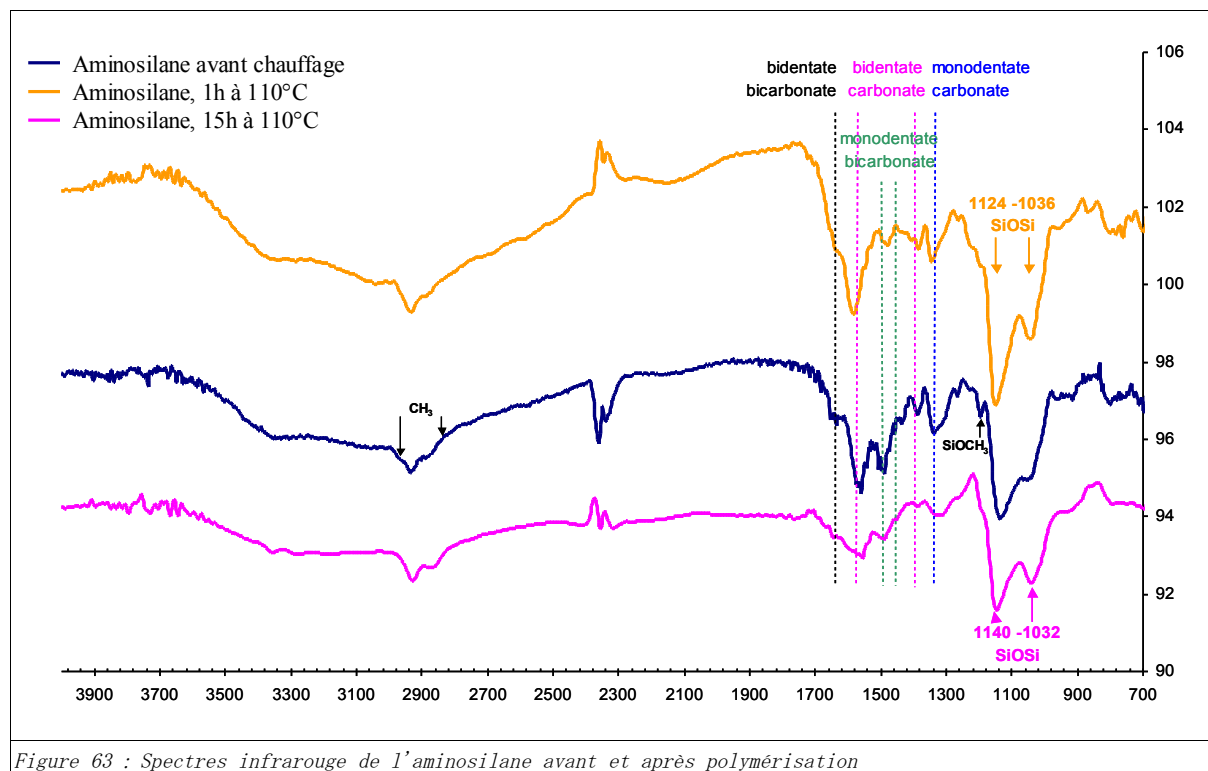


Figure 63 : Spectres infrarouge de l'aminosilane avant et après polymérisation

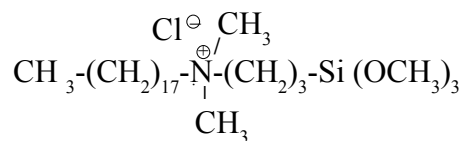
Les couches constituées de molécules d'aminosilane et de diaminosilane ayant une action d'orientation homéotrope sur les molécules de cristal liquide nématique, nous en adapterons les conditions opératoires de formation aux particules de fer magnétiques afin de déterminer si l'ancrage est suffisamment fort pour obtenir une structuration en chaîne des particules.

II.2.d.iii-Les molécules à longues chaînes

II.2.d.iii.1. Conditions opératoires

Les molécules que nous avons choisies sont les suivantes :

- N-octadécyltriméthoxysilane (OTMS) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- N-décyltriéthoxysilane : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
- Octadécyldiméthyl(3-triméthoxysilylpropyl)ammonium chloride (DMOAP)



Nous avons préparé des solutions à 2% de OTMS et de n-décyltriéthoxysilane en volume dans un mélange de méthanol (94%), d'eau distillée (~6%) et d'acide acétique (~0.4%). La plaque de fer est trempée dans la solution (après un prétraitement neutre) et agitée

pendant 15 min. Elle est ensuite rincée à l'eau distillée pour éliminer l'excès de molécules qui ne se sont pas liées avec la surface puis séchée rapidement sous un flux d'air.

Le dépôt de DMOAP a été effectué à partir d'une solution à 2% dans l'eau ou à 2% dans le méthanol. La solution est agitée pendant 15 min, ce qui permet d'hydrolyser les groupements méthoxysilanes. La plaque subit un prétraitement neutre puis elle est trempée dans la solution et agitée pendant 10 min. Elle est enfin rincée à l'eau distillée et séchée sous un flux d'air.

Nous caractérisons l'ancrage par l'observation, en polarisation croisée de la lumière, de gouttelettes de E7 déposées sur la surface, puis nous plaçons la plaque à l'étuve à 110°C pendant 1 heure, avant de caractériser de nouveau l'ancrage.

II.2.d.iii.2. Mécanisme de greffage

L'auto-association des silanes à longues chaînes aliphatiques sur des surfaces d'oxydes hydroxylées et le mécanisme d'une polymérisation bidimensionnelle de la couche a fait l'objet de beaucoup d'études [Fadeev 2000].

Le mécanisme présenté précédemment (II.2.d.ii.2 p. 86) est applicable aux molécules de n-octadécyltriméthoxysilane et aux molécules de n-décyltriéthoxysilane. Notons que dans les couches de OTMS, les molécules doivent être organisées de façon plus serrée que les molécules de la couche de n-décyltriéthoxysilane. En effet, plus la chaîne est longue, plus les interactions de van der Waals peuvent être efficaces, favorisant la phase condensée. Toutefois, notons que la quantité d'eau dans notre mode opératoire est relativement importante, ceci implique qu'une partie des molécules doivent polymériser avant de s'adsorber. Les couches obtenues ne sont donc sans doute pas des couches monomoléculaires. Les couches obtenues sont donc certainement assez mal organisées [Almanza-Workman 2003].

Le mécanisme d'adsorption-polymérisation de la couche de DMOAP est quelque peu différent. L'adsorption de la fonction silanol et la polycondensation des groupements silanés doivent être assez similaires. La principale différence provient de la présence sur le squelette de la molécule d'un groupement ionisé $\{N^+, Cl^-\}$. Ce groupement est attiré par la couche d'eau adsorbée sur la surface de l'oxyde de fer. Les chaînes dans cette couche sont donc a priori plus espacées que celles de la couche d'OTMS.

II.2.d.iii.3. Ancrage : résultats et hypothèses

Les molécules de cristal liquide nématique supportées par les surfaces traitées par adsorption de molécules amphiphiles longues sont ancrées perpendiculairement au plan de la surface, et ce aussi bien avant qu'après la polymérisation. Donc, cette fois, les molécules de E7 déposées sur la surface présentent une organisation homéotrope indépendamment de la polymérisation. On en conclut que les couches issues de l'auto-association des molécules greffantes ne sont pas dans une phase très condensée puisqu'elles autorisent l'interpénétration des molécules de cristal liquide nématique. C'est l'interpénétration et les interactions de van

der Waals qui y sont associées, qui induisent l'organisation homéotrope des molécules de cristal liquide nématique sur la surface de ces couches. Dans le cas des couches constituées de molécules de DMOAP, on peut envisager, en plus du phénomène d'interpénétration, une contribution des charges à l'énergie d'ancrage, puisque ces charges peuvent interagir avec le cristal liquide polaire ([Mullin 1989], [Dennis 1998]).

Ces couches induisant une orientation homéotrope des molécules de cristal liquide nématique, nous en adapterons les conditions opératoires de formation aux particules de fer magnétiques afin de déterminer si l'ancrage est suffisamment fort pour obtenir une structuration en chaîne des particules. Cette étude nous donnera sans doute d'autres éléments de réflexion nous permettant de comprendre l'organisation du film sur la surface et le mécanisme d'ancrage homéotrope des nématogènes sur ces couches.

J'ai tenté de récapituler simplement les résultats obtenus sur la figure 64 p. 93.

Cette étude nous a permis de montrer tout d'abord qu'il était possible de contrôler la nature de l'ancrage en traitant la surface du fer afin de modifier la composition des oxydes qui la compose. Il faut malheureusement noter que la complexité des phases de surface qui peuvent coexister, mais également évoluer, ne permet pas d'obtenir un ancrage clair, stable et reproductible. L'étude de la surface du fer a toutefois été très encourageante puisque les résultats nous ont permis de montrer que la surface était recouverte d'une couche d'hydroxydes et d'oxyhydroxydes de fer. Nous avons par conséquent pu mettre à profit la réactivité des groupes (-OH) natifs vis à vis de nombreuses molécules fonctionnelles capables de former avec l'hydroxyde métallique des liaisons hydrogène, ionique ou encore des liaisons sigma. Nous avons ainsi pu traité la surface avec de nombreuses molécules. Ces traitements permettent d'obtenir des ancrages stables et reproductibles. L'étude de l'ancrage sur les différentes couches de molécules adsorbées ou absorbées sur la surface du fer nous permet de dégager les grandes lignes en ce qui concerne les mécanismes d'ancrage des nématogènes sur la surface. Il semblerait qu'un ancrage homéotrope soit obtenu lorsque la couche en contact avec les nématogènes est constituée de molécules longues et rigides, organisées de façon à permettre l'interpénétration des nématogènes. Une couche organisée de façon dense, ou constituée de molécules peu rigides, favorise plutôt l'ancrage planaire. Il semble également possible de contrôler l'organisation de la première couche de molécules de cristal liquide nématique grâce à la présence de charges dans la couche. L'ancrage obtenu dépend alors à la fois de l'organisation des charges dans la couche et de la nature du cristal liquide en contact avec cette couche. Enfin, cette étude a permis, pour la première fois, à notre connaissance, de montrer qu'il était possible de contrôler la nature de l'ancrage des nématogènes sur la surface du fer. Nous allons donc tenter de transposer les traitements que nous jugeons prometteurs sur la surface des particules magnétiques, afin de déterminer si les ancrages obtenues sont également homéotropes. La question sera alors de savoir si l'ancrage homéotrope est suffisamment fort pour que les particules, une fois dispersées dans la matrice cristal liquide, soient capables d'engendrer des distorsions du champ directeur nématique ayant un caractère

dipolaire, et nécessaires à la formation de structures anisotropes linéaires.

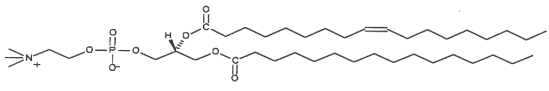
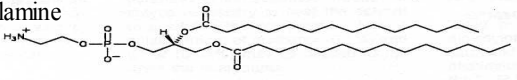
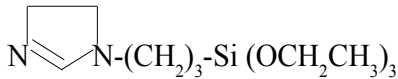
MOLECULE	ANCRAGE
Méthanol	$\text{CH}_3\text{-OH}$ PLANAIRE
Ethanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$ PLANAIRE
Isopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{-CH-OH}$ PLANAIRE
Acide acétique	$\text{CH}_3\text{-COOH}$ PLANAIRE
Sodium dodécyle sulfate	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-SO}_4^\ominus\text{Na}^\oplus$ HOMEOTROPE
Lécithine	 HOMEOTROPE
Dipalmitoylphosphatidylethanolamine	 PLANAIRE
N-dodécylamine	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-NH}_2$ HOMEOTROPE
1-octadécylamine	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-NH}_2$ HOMEOTROPE
Di-N-octylamine	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7 \backslash \text{NH}$ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7 /$ PLANAIRE
Acide stéarique	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-COOH}$ PLANAIRE
Acide dodécanoïque	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{10}\text{-COOH}$ PLANAIRE
2-cyanoéthyltriéthoxysilane	$\text{N}\equiv\text{C-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si (OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$ PLANAIRE
3-méthacryl-oxypropyltriméthoxysilane	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{-C(=O)-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ PLANAIRE
bis(triéthoxysilyl)éthane	$(\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_3\text{Si-(CH}_2\text{)}_2\text{-Si (OC}_2\text{H}_5\text{)}_3$ PLANAIRE
3-aminopropyltriméthoxysilane	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ HOMEOTROPE
N-méthylaminopropyl-triméthoxysilane	$\text{CH}_3\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ HOMEOTROPE
N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane	$\text{NH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-NH-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ HOMEOTROPE
N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole	 HOMEOTROPE
N-octadécyltriméthoxysilane	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ HOMEOTROPE
N-décyltriéthoxysilane	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_9\text{-Si (OCH}_2\text{CH}_3\text{)}_3$ HOMEOTROPE
Octadécyldiméthyl(3-triméthoxysilylpropyl)ammonium chloride	$\text{Cl}^\ominus \text{CH}_3$ $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{17}\text{-N}^\oplus\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si (OCH}_3\text{)}_3$ CH_3 HOMEOTROPE

Figure 64 : Tableau récapitulant les ancrages obtenus en fonction des molécules adsorbées sur la surface du fer

CHAPITRE C : AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNÉTIQUES DANS UNE MATRICE CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE

Dans les systèmes colloïdaux traditionnels, le solvant est un fluide isotrope. Une organisation contrôlée des colloïdes est obtenue par application d'un champ électrique ou magnétique, c'est le cas des fluides magnéto- ou électro-rhéologiques. Les interactions entre particules doivent être attractives dans une direction particulière et répulsives dans les autres directions afin d'aboutir à des structures anisotropes bien définies, et donc à des propriétés physiques spécifiques. Nous verrons dans ce chapitre qu'il est possible de contrôler l'organisation spatiale des colloïdes sans avoir recours à l'application d'un champ externe (magnétique ou électrique) mais simplement en les dispersant dans un solvant anisotrope tel un cristal liquide.

CHAPITRE C : AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNÉTIQUES DANS UNE MATRICE CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE 95
--

I - État de l'art concernant les particules sphériques en suspension dans un cristal liquide nématique	97
I.1. <i>Émulsion multiple eau/cristal liquide nématique</i>	98
I.2. <i>Modèle théorique d'une particule en suspension dans un cristal liquide nématique</i>	99
I.2.a) <i>En émulsion multiple</i>	99
I.2.b) <i>En émulsion inverse</i>	101
I.2.b.i- <i>Ancrage homéotrope fort</i>	102
I.2.b.i.1. <i>Configuration dipolaire</i>	102
I.2.b.i.2. <i>Configuration « saturn ring »</i>	103
I.2.b.ii- <i>Ancrage homéotrope faible : configuration « surface ring »</i>	103
I.2.b.iii- <i>Ancrage planaire fort : configuration « boojum »</i>	104
I.3. <i>Interactions colloïdales et structuration</i>	104
I.3.a) <i>Interactions dipolaires</i>	105
I.3.b) <i>Interactions quadrupolaires</i>	106
II - Auto-structuration des particules magnétiques dans une matrice cristal liquide nématique	107
II.1. <i>Élaboration des cellules</i>	107
II.2. <i>Traitements de surface des particules magnétiques</i>	109
II.2.a) <i>Molécule tensioactive à longue chaîne : lécithine</i>	112
II.2.b) <i>Molécules greffantes : acides et amines à longues chaînes</i>	114
II.2.c) <i>Molécules greffantes et polymérisables</i>	117
II.2.c.i- <i>Les molécules α-ω-fonctionnelles à chaînes courtes</i>	117
II.2.c.ii- <i>Les molécules à longues chaînes</i>	121

I - État de l'art concernant les particules sphériques en suspension dans un cristal liquide nématique

Les émulsions, à base de cristaux liquides, où des gouttes de cristaux liquides entourées de surfactants sont dispersées dans de l'eau, ont été un milieu particulièrement fertile pour l'étude des défauts topologiques depuis une trentaine d'années. Les gouttelettes isolées dans ces émulsions sont faciles à étudier au microscope en lumière polarisée et présentent une phase nématique en géométrie confinée sphérique idéale. L'étude de ce type d'émulsions a été étendue aux cristaux liquides confinés en géométrie complexe comme les gouttes déformées dans des matrices polymères ([Pierron 1995], [Sixou 2001 (a)], [Sixou 2001 (b)]) ayant pour application les stores dont la lumière transmise est électriquement contrôlée, ce sont les PDLC (polymer-dispersed liquid crystals).

Ici, nous nous intéressons au problème inverse: aux particules dispersées dans un solvant nématique. Déjà en 1970, F. Brochard et P.-G. de Gennes [Brochard 1970] ont étudié une suspension de grains magnétiques dans une phase nématique et l'implication sur le champ directeur nématique loin de la particule. L'idée était d'orienter les molécules de cristal liquide, d'anisotropie magnétique faible, avec un champ magnétique raisonnable grâce au couplage entre les molécules de cristal liquide et les grains magnétiques nanométriques. Ceci a été réalisé expérimentalement par deux équipes ([Chen S.-H. 1983], [Figueiredo Neto 1986]). La suspension de particules dans un cristal liquide aboutit à de nouveaux matériaux composites où le comportement des particules reflètent l'ordre nématique. Lorsque les particules sont très petites ($\approx 150 \text{ nm}$) et que l'ancrage sur leurs surfaces est suffisamment faible, une séparation de phase avec formation d'une structure cellulaire est observée ([Anderson 2001 (a)], [Anderson 2001 (b)]). Lorsque les particules sont grosses, typiquement de l'ordre du micron, donc très grosses devant la taille des nématogènes (environ 30 \AA), les inclusions génèrent de fortes distorsions élastiques dans l'ordre nématique. Ces inclusions ont un coût énergétique très important, de l'ordre de KR par particule, où R est le rayon de la particule et K une constante élastique typique du nématique. Ainsi, l'ordre nématique rend les processus de dispersion plus coûteux en énergie que dans un fluide isotrope. Des défauts topologiques, provenant de la minimisation de l'énergie élastique de déformation de l'ordre nématique, apparaissent au sein du cristal liquide. Les défauts topologiques et les distorsions autour des particules génèrent alors des forces élastiques qui gouvernent la stabilité et l'arrangement des suspensions. Les propriétés de surface des particules imposent les conditions aux limites du cristal liquide et les distorsions du champ qui en découlent. Les structures qui en résultent, dépendent de la balance entre l'énergie élastique en volume, de l'ordre de KR , et l'énergie de surface du cristal liquide, c'est-à-dire l'ancrage directeur, de l'ordre de WR^2 , où W représente l'énergie d'ancrage.

1.1. Émulsion multiple eau/cristal liquide nématique

En 1997, Philippe Poulin ([Poulin 1997 (a)], [Poulin 1997 (b)]) réalisa avec succès des émulsions nématiques inverses et multiples. Le terme inverse se réfère aux gouttelettes d'eau dispersées dans un solvant nématique, en opposition aux émulsions directes de cristal liquide dans de l'eau. Si le cristal liquide lui-même forme des gouttes entourées d'une phase aqueuse, on parle d'émulsions multiples. Philippe Poulin a dispersé des gouttelettes d'eau de 1 à 5 μm de diamètres dans un cristal liquide nématique, le pentylcyanobiphényle (5CB), qui forme de larges gouttes (d'environ 50 μm de diamètre) elles-même entourées d'une phase continue d'eau. Une faible quantité de sodium dodécyle sulfate a été ajoutée comme surfactant. Normalement, ce composé ne permet pas de stabiliser des émulsions d'huile dans l'eau. Cependant, les gouttelettes d'eau colloïdales restent stables pendant plusieurs semaines, ce qui suggère que l'origine de cette stabilité repose sur le cristal liquide environnant, une hypothèse qui a été confirmée en observant la coalescence de ces gouttelettes moins d'une heure après avoir chauffé le cristal liquide jusqu'à atteindre sa phase isotrope. Le surfactant garantit également des conditions d'ancrage homéotrope à chacune des surfaces générées entre l'eau et le cristal liquide nématique. Les émulsions nématiques multiples ont été étudiées en les observant entre polariseurs croisés avec un microscope optique. Nous avons reproduit cette expérience (Figure 65).

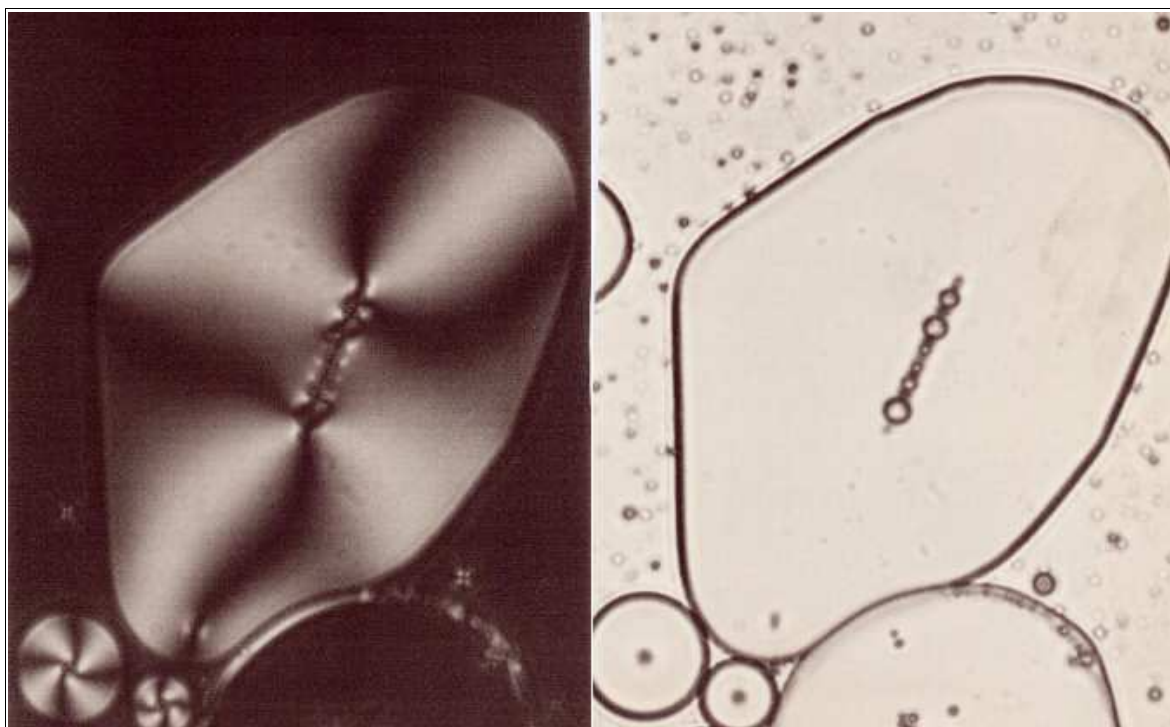


Figure 65 : Système eau/SDS/E7 formant une émulsion multiple vu au microscope optique en transmission en polarisation croisée de la lumière (à gauche, l'eau apparaît noir tandis que le cristal liquide est lumineux) et en contraste de phase (à droite)

Plusieurs phénomènes ont été observés. Tout d'abord, le nombre de gouttelettes d'eau tend à augmenter avec la taille de la goutte nématique. Ces gouttelettes se situent au centre ou très près du centre de la goutte nématique. De plus, le mouvement brownien, habituellement

observé dans les dispersions colloïdales, a complètement cessé. Cependant, lorsque l'échantillon est chauffé afin de transformer le nématique en fluide isotrope, le mouvement brownien des gouttelettes colloïdales est clairement visible au microscope. Enfin, le phénomène sans doute le plus surprenant est le comportement des gouttelettes lorsque plusieurs d'entre elles cohabitent dans la même goutte nématique : les gouttelettes colloïdales forment invariablement des chaînes linéaires. Ce comportement est dû au cristal liquide nématique. En effet, les chaînes se cassent immédiatement lorsque l'échantillon chauffé atteint la phase isotrope. Cependant, bien que le fluide anisotrope induise une interaction attractive qui conduit à la formation de ces chaînes, il induit également une interaction répulsive à plus courte portée. En effet, cette dernière interaction empêche les particules d'être trop proches, la distance séparant les particules étant une fraction significative de leur diamètre. Entre deux gouttelettes colloïdales, on peut observer un point noir que l'on identifiera par la suite comme étant un défaut topologique ponctuel.

1.2. Modèle théorique d'une particule en suspension dans un cristal liquide nématique

1.2.a) En émulsion multiple

Essayons de comprendre qualitativement les observations précédentes. C'est Terentjev et ses collaborateurs qui, les premiers, ont étudié le champ directeur autour d'une sphère par des méthodes numérique et analytique ([Kuksenok 1996], [Ruhwandl 1997 (a)], [Ruhwandl 1997 (b)]). Attardons nous tout d'abord sur le cas le plus simple d'une goutte de nématique habitée par une unique gouttelette d'eau. Les interfaces constituées de molécules de surfactant induisent un ancrage homéotrope sur les deux surfaces sphériques. Nous nous limiterons donc à la description de cette situation. Notons toutefois qu'un ancrage planaire sur la surface interne de la goutte nématique aboutit à d'autres types de configurations [Stark 1998].

Nous avons vu au chapitre A paragraphe I.5.c p. 25 que les cristaux liquides présentaient des défauts topologiques de façon spontanée tels que les disinclinaisons. Ces défauts topologiques peuvent également être induits dans l'ordre nématique par les conditions aux limites en géométrie confinée. Ainsi, lorsqu'un cristal liquide est confiné en géométrie sphérique avec des conditions d'ancrage homéotrope, il apparaît au centre de la goutte de nématique un point de défaut radial appelé « radial hedgehog », comme on peut le voir sur la figure 66, où les lignes sont tangentes au champ directeur nématique. La goutte nématique possède alors une charge topologique $m = +1$.

Une gouttelette d'eau entourée de molécules de surfactant induit un ancrage homéotrope du cristal liquide et est équivalente à un défaut topologique de type « radial hedgehog » (Figure 66). Lorsque cette gouttelette d'eau se trouve dans la goutte de nématique, celle-ci joue le rôle du « radial hedgehog » et la charge topologique reste égale à 1.

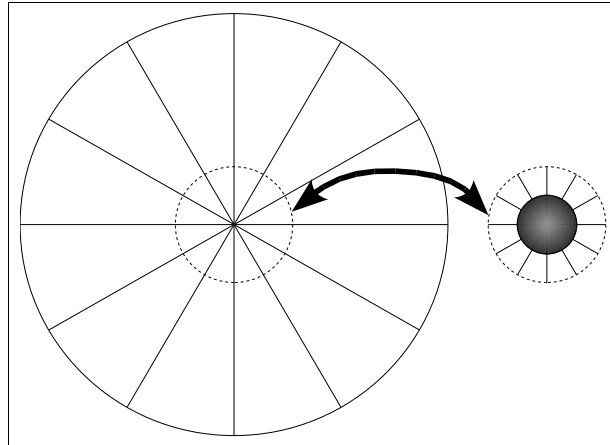


Figure 66 : Une goutte nématique dont l'ancrage est homéotrope sur la surface externe présente un "radial hedgehog" en son centre (à gauche), la gouttelette d'eau dont la surface induit un ancrage homéotrope est topologiquement équivalent à un "radial hedgehog" (à droite)

Par contre, si l'on insère une deuxième gouttelette d'eau, celle-ci ayant une charge topologique potentielle égale à 1 , un autre défaut de charge -1 doit être généré pour compenser la charge topologique totale de la goutte de nématique. La façon la plus simple de satisfaire cette contrainte est, pour chaque gouttelette d'eau supplémentaire, de générer un défaut « hyperbolic hedgehog » au sein du cristal liquide nématique, c'est le défaut que l'on voit au centre de la goutte sur la figure 67. En effet, la somme des charges d'un défaut « radial hedgehog » représenté par la gouttelette d'eau et d'un défaut ponctuel « hyperbolic hedgehog » est nulle. Ainsi, N gouttelettes d'eau dans une goutte de nématique doivent être accompagnées de $N-1$ défauts hyperboliques afin de satisfaire la charge totale de la goutte nématique égale à 1 . Ce sont ces défauts hyperboliques qui empêchent les particules d'entrer en contact et finalement de coalescer. Notons qu'il existe une configuration alternative également décrite dans la référence [Stark 1998], qui met en jeu d'autres types de défauts. Cette configuration étant métastable, nous ne la décrivons pas ici.

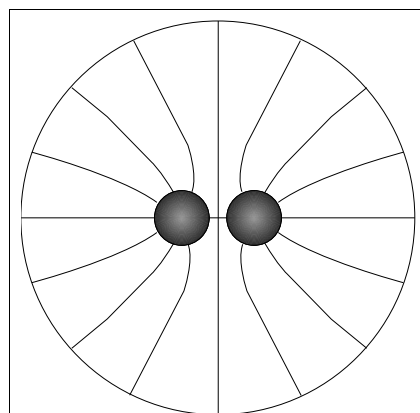
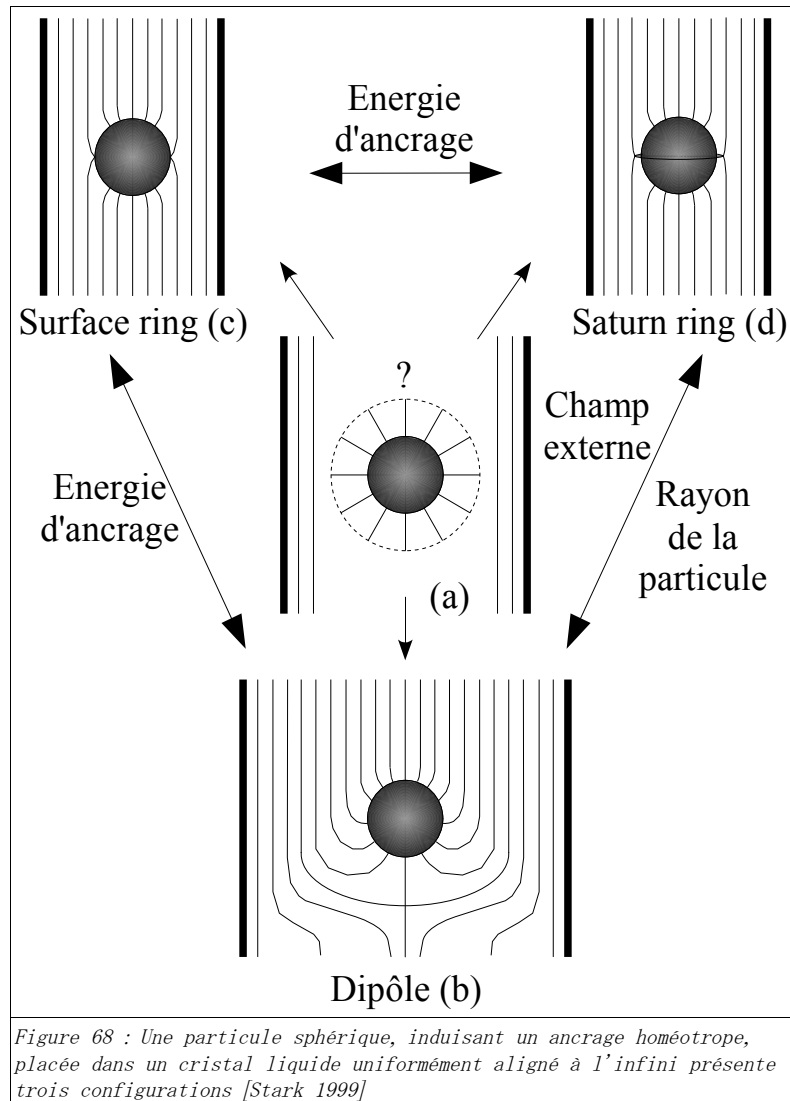


Figure 67 : Goutte de nématique habitée par deux gouttelettes d'eau

I.2.b) En émulsion inverse

Considérons à présent un échantillon de cristal liquide confiné entre deux surfaces induisant un ancrage planaire parallèle. Différentes configurations permettent de satisfaire les conditions aux limites (a), ces configurations sont au nombre de trois : le dipôle (b), le « saturn ring » (d) et le « surface ring » (c), nous les présentons sur la figure 68.



La biréfringence du cristal liquide permet, par l'intermédiaire d'une observation au microscope en polarisation croisée de la lumière, de déterminer la structure du directeur autour d'une particule isolée, et d'identifier les défauts topologiques qui l'accompagnent. La charge topologique imposée par les conditions aux limites est nulle donc l'insertion d'une gouttelette d'eau, dont la surface crée un ancrage homéotrope fort (Figure 68a), sera obligatoirement accompagnée d'un défaut de charge -1 . La distorsion générée par une particule dont l'ancrage est très faible en surface sera moindre. Le cristal liquide nématique choisira préférentiellement l'une ou l'autre de ces configurations en fonction du rayon de la particule, et de la force de l'ancrage sur cette particule. Il est également possible de transformer une configuration dipolaire en une configuration de type « saturn ring » en

appliquant un champ externe (Figure 68 b → d) ([Loudet 2001(a)], [Loudet 2001(c)]).

1.2.b.i-Ancrage homéotrope fort

Lorsque l'énergie d'ancrage est forte, c'est-à-dire lorsque cette énergie, de l'ordre de WR^2 , domine largement l'énergie élastique en volume KR , deux configurations sont envisageables et dépendent du rayon de la particule.

1.2.b.i.1. Configuration dipolaire

La configuration dipolaire est la configuration stable lorsque les particules sont grosses, typiquement de rayon supérieur à 720 nm ([Stark 1999], [Stark 2001]), et que l'ancrage fort est homéotrope. Dans cette configuration, la particule est accompagnée d'un défaut topologique « hyperbolic hedgehog ». Comme nous l'avons dit précédemment, la charge topologique $+1$ du « radial hedgehog », représenté par la particule, et la charge topologique -1 du « hyperbolic hedgehog » se compensent afin d'aboutir à une charge totale nulle. Dans ces conditions, la configuration obtenue a un caractère dipolaire (Figure 68 a → b).

La biréfringence optique du cristal liquide nématique permet, par une observation en microscopie optique entre polariseurs croisés, une caractérisation simple et rapide des défauts engendrés par la présence des particules sphériques à l'intérieur de la matrice cristal liquide. A chaque configuration correspond une image optique. L'image optique, en polarisation croisée de la lumière, d'un cristal liquide nématique, en configuration dipolaire autour d'une particule sphérique, a fait l'objet de simulations numériques dont les résultats sont rapportés dans la publication référencée [Lubensky 1998]. Voici l'image obtenue à l'issue de la simulation numérique (Figure 69) :

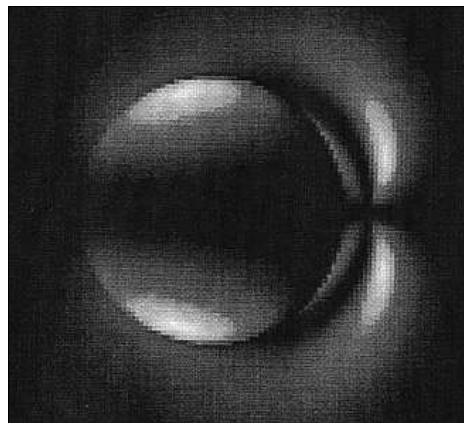


Figure 69 : Simulation numérique de l'image optique en polarisation croisée de la lumière du cristal liquide nématique en configuration dipolaire autour d'une particule sphérique [Lubensky 1998]

Il est facile d'identifier le défaut, d'autant plus que seule cette configuration présente une asymétrie dans son image optique. Au microscope optique entre polariseurs croisés, cette configuration est caractérisée par une croix bien définie au voisinage immédiat de la particule

(à droite sur la figure 69). Le centre de la croix et celui de la particule sont alignés le long du champ directeur global de la cellule. La petite croix correspond au défaut topologique hyperbolique. La distance entre le coeur du défaut, c'est-à-dire le centre de la croix, et la particule est proportionnelle au rayon de la particule. Des observations au microscope ont permis d'estimer que $D/R=1.2\pm 0.1$, où D correspond à la distance entre le centre de la croix et celui de la particule et R au rayon de la particule [Poulin 1997 (a)]. Cette relation a été confirmée par des méthodes numériques [Poulin 1997 (b)].

1.2.6.i.2. *Configuration « saturn ring »*

Lorsque le rayon des particules diminue ($a < 720 \text{ nm}$), la configuration stable est la configuration « saturn ring » (d). Dans cette configuration, la particule génère des distorsions ayant un caractère quadrupolaire. Un anneau de disclinaison entoure la particule sphérique à son équateur et compense la charge topologique de la particule. L'anneau de disclinaison peut se déplacer vers le haut ou vers le bas, ou se rétrécir jusqu'à l'obtention d'un défaut « hyperbolic hedgehog ». Cela signifie que la configuration « saturn ring » peut être transformée de façon continue en configuration dipolaire. Ce type de transformation peut être obtenu en appliquant un champ externe ([Loudet 2001(a)], [Loudet 2001(c)], [Fukuda 2004]). Cependant, par le calcul, Holger Stark [Lubensky 1998] a montré qu'une position non symétrique de l'anneau de disclinaison n'est jamais stable. Notons que de récents travaux prédisent que la configuration « saturn ring » peut persister pour des particules de taille micrométrique ([Andrienko 2001], [Feng 2004]).

Cette configuration est facilement reconnaissable au microscope en lumière polarisée lorsque l'analyseur est enlevé. Dans ces conditions d'observation, le fond nématique apparaît clair et un anneau noir, qui correspond à l'anneau de disclinaison, entoure la particule en position équatoriale. Une approche utilisant des simulations de type Monte Carlo permet de relier le rayon de l'anneau A et le rayon R de la particule par la relation : $A=1,10 R$ [Kuksenok 1996].

1.2.6.ii- *Ancrage homéotrope faible : configuration « surface ring »*

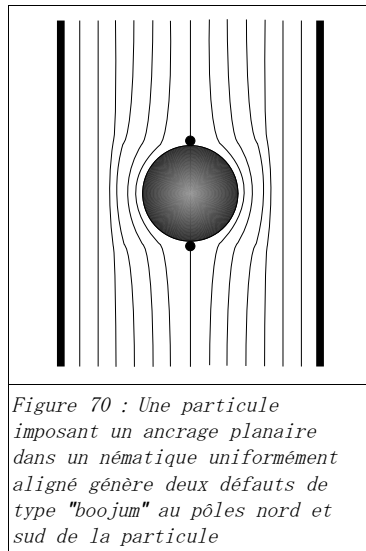
Lorsque l'énergie d'ancrage est très faible, les forces élastiques en volume dominent devant les forces d'ancrage ($WR/K \ll 1$). Dans ce cas, l'« anneau de disclinaison » est situé directement sur la surface : c'est la configuration « surface ring ». En d'autres termes, lorsque l'énergie d'ancrage est suffisamment faible, le champ directeur nématique est faiblement distordu par la présence de la particule, puisque à l'équateur de la sphère, le directeur nématique est orienté de façon tangentielle à la surface. Dans cette situation, la charge topologique de la particule est nulle. Ainsi, aucun défaut ou disclinaison supplémentaire n'est nécessaire pour satisfaire les conditions limites à l'infini, à savoir une charge topologique totale nulle. Comme dans le cas d'une configuration de type « saturn ring », cette configuration a un caractère quadrupolaire.

Comme dans le cas de la configuration « saturn ring », cette configuration est

caractérisée par la présence, au microscope en lumière polarisée, où l'analyseur est décalé de l'axe optique, d'un anneau noir ayant cette fois-ci un rayon égal à celui de la particule. Il est donc parfois difficile de faire la différence entre ces deux configurations [Mondain-Monval 1999].

I.2.b.iii-Ancrage planaire fort : configuration « boojum »

Notons également que dans le cas d'un ancrage planaire à la surface de la gouttelette, il existe une seule configuration qui est représentée sur la figure 70. Cette configuration est caractérisée par l'apparition de deux défauts de surface, appelés « boojum » et situés aux pôles nord et sud de la particule. Dans ces conditions, la particule génère des distorsions ayant un caractère quadrupolaire.



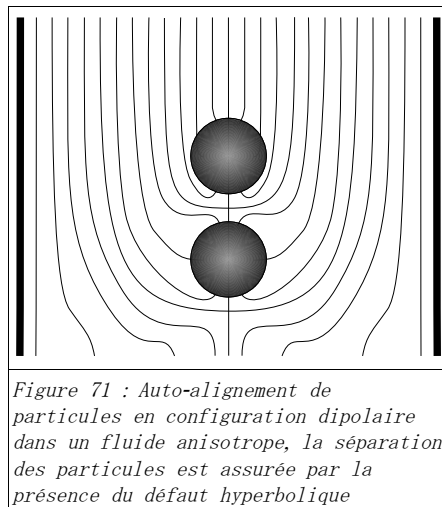
Au microscope optique entre polariseurs croisés, cette configuration est caractérisée par deux régions fortement biréfringentes. Ces deux zones fortement lumineuses sont situées sur les bords de la particule de façon diamétralement opposée et sont alignées le long du champ directeur global de la cellule. Chacune de ces zones lumineuses correspond à un défaut topologique de type « boojum ».

1.3. Interactions colloïdales et structuration

Attardons-nous à présent sur les interactions entre particules et leur implication sur le comportement des particules colloïdales. Ces interactions sont reliées aux propriétés élastiques de la matrice cristal liquide nématique. Lors de la préparation de l'échantillon, des particules isolées sont observées. Après un certain temps, ces particules diffusent et sont attirées les unes par les autres, ce qui favorise la formations d'agrégats. La présence de ces agrégats confirme l'existence d'interactions attractives à longue portée entre les particules, interactions induites par l'élasticité de la matrice cristal liquide. Ces agrégats ont une structure anisotrope bien définie et qui reflète le caractère dipolaire ou quadrupolaire de ces interactions colloïdales.

1.3.a) Interactions dipolaires

Intéressons-nous au cas des particules dont la charge topologique est compensée par un défaut de type « hyperbolic hedgehog ». Ces dipôles topologiques, formés de la particule (+1) et du défaut (-1) qui l'accompagne, se comportent à longue distance comme des dipôles électrostatiques. Ils s'attirent et cette attraction permet la formation de longues chaînes dans la direction du champ directeur globale de la cellule (Figure 71). La conservation de la charge topologique impose qu'il y ait exactement le même nombre de défauts que de particules. Ces défauts se situent entre les particules et engendrent une interaction répulsive à courte distance qui empêche le contact entre particules voisines. A plus long terme, les chaînes linéaires diffusent à travers l'échantillon et forment des agrégats plus gros et de géométrie plus complexe, comme l'ont montré P. Poulin et A. Weitz [Poulin 1997 (a)]. La nature linéaire de l'interaction persiste, mais à partir d'une certaine longueur, les chaînes deviennent ramifiées. Notons que même en présence de ramifications, il y a toujours un défaut par particule. Quand les clusters deviennent encore plus gros, ils tendent à devenir plus compacts, si bien que de plus en plus de ramifications apparaissent. Ainsi, après un certain temps, les gouttelettes ne restent pas dispersées mais forment de gros clusters. Ceci permet d'expliquer la difficulté, couramment observée, à suspendre des particules dans un fluide nématique : l'attraction provenant de l'élasticité d'un tel fluide pousse les particules à former de gros clusters, rendant la dispersion difficile.



Une analogie électrostatique permet d'expliquer les interactions attractives anisotropes qui aboutissent à la formation des chaînes [Lubensky 1998]. Cependant, à l'intérieur d'une chaîne, les particules ne se touchent pas, mais préfèrent rester séparées par quelques dixièmes de micron. Cette séparation S augmente avec la taille des particules et correspond à $2*(D-R)$, c'est-à-dire à deux fois la distance séparant la particule du coeur du défaut. Cette séparation provient d'effets à plus courte distance qui peuvent également être attribués à l'élasticité d'orientation du cristal liquide autour des particules. Cette distance d'équilibre indique une répulsion dont la portée est beaucoup plus grande que la portée de la répulsion observée dans les systèmes plus classiques, où des gouttelettes d'eau sont stabilisées dans une

huile grâce à un surfactant. Dans ce dernier cas, la portée de la répulsion stérique est moléculaire.

Cette séparation de quelques dixièmes de micron provient de l'interaction répulsive due au fait qu'entre les particules, le directeur doit changer son orientation de la verticale à l'horizontale en une distance de l'ordre de $S/2$. Ce changement induit un coût énergétique considérable. Ce phénomène, basée sur le fait que le surfactant impose des conditions d'ancrage homéotrope dans le fluide anisotrope, correspond à une nouvelle forme de stabilisation colloïdale, puisque les gouttelettes ainsi dispersées ne peuvent pas venir au contact et coalescer. Ceci est totalement différent des moyens usuels de stabilisation d'émulsion en cas de vieillissement par coalescence, puisque habituellement la stabilisation de l'émulsion dépend de la capacité du surfactant à induire des forces répulsives locales. De plus, puisque ce phénomène est induit par l'ordre au sein du fluide anisotrope, il peut être supprimé en chauffant le cristal liquide afin d'atteindre sa phase isotrope. En phase isotrope, au dessus de la température de transition nématique-isotrope, les particules diffusent librement et coalescent si le surfactant ne fournit pas une stabilisation suffisante. Ceci représente un moyen contrôlé d'initier la fusion entre particules. Enfin, la formation de chaînes linéaires de particules fait penser au comportement des particules colloïdales dans les fluides électro- ou magnétorhéologiques. Dans de tels fluides, les particules sont polarisées par un champ externe, électrique ou magnétique, et se comportent comme des dipôles s'alignant sur la direction du champ externe. Dans les fluides nématiques, un tel champ externe n'est pas nécessaire pour aligner les particules. Les particules restant séparées les unes des autres, de nouvelles applications, faisant appel à la modulation de la distance qui les sépare par l'application d'un champ, sont envisageables.

1.3.b) Interactions quadrupolaires

Considérons à présent les cas où la particule génère des distorsions ayant un caractère quadrupolaire. Dans ces conditions, les gouttelettes forment également des agrégats anisotropes, indiquant que des interactions attractives résultent également des distorsions élastiques du cristal liquide nématique. Cependant, contrairement au cas précédent, à l'équilibre, les gouttelettes entrent en contact avec leurs voisines (Figure 72).

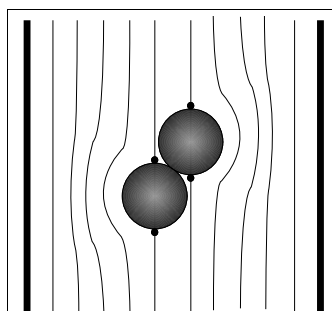


Figure 72 : Agrégat anisotrope de particules générant dans le cristal liquide nématique des distorsions à caractère quadrupolaire

Ceci indique qu'il n'y a pas, dans ce cas, d'interactions répulsives fortes. La stabilité des gouttelettes en contact est alors assurée par les seules interactions stériques provenant du surfactant. Ainsi, les gouttelettes coalescent après quelques minutes si le pouvoir stabilisant du surfactant est trop faible. Il est alors souvent difficile de trouver des agrégats de grandes tailles. Dans les agrégats, les gouttelettes ne sont plus alignées le long de l'axe du champ directeur imposé par la surface des lames de verres constituant la cellule, comme elles le sont dans le cas où les interactions sont de nature dipolaire. La ligne qui joint les centres de deux particules forme un angle θ avec cet axe. Cet angle a été mesuré et vaut environ 30° pour des particules de même taille, dont l'ancrage imposé par la surface est fort et planaire ([Poulin 1997 (a)], [Poulin 1999]). Cette situation semble correspondre à un minimum d'énergie élastique. Une analogie des gouttelettes avec des quadrupôles peut être tentée. Ainsi, l'interaction doit être répulsive lorsque les particules sont perpendiculaires ou alignées, et attractive pour des angles dont la valeur est comprise entre 0 et 90° . Selon l'analogie électrostatique, l'angle pour lequel l'attraction à longue distance est maximale est approximativement de 49° . Cette valeur théorique est différente de ce qui a été observée expérimentalement, ce qui peut être expliqué par le fait que cette analogie ne tient pas compte des effets à courte portée.

II - Auto-structuration des particules magnétiques dans une matrice cristal liquide nématique

II.1. Élaboration des cellules

Les cellules que nous utilisons sont constituées d'une lame de verre, dont la longueur peut varier suivant les besoins, et d'une lamelle de verre entre lesquelles nous avons intercalé, afin de contrôler l'épaisseur, une bande découpée à la largeur de l'échantillon dans un film polyester de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Pour d'obtenir des alignements de particules dans le plan de la cellule afin de pouvoir les observer facilement au microscope, il est essentiel de traiter la surface des cellules afin que celle-ci induise une orientation planaire des molécules de cristal liquide nématique. Cet ancrage peut être obtenu par des dépôts de films minces de polymère de type polyimide par exemple. D'autre part, si l'ancrage planaire est parallèle, les chaînes de particules seront alignées parallèlement les unes aux autres dans la direction du champ nématique. L'ancrage parallèle peut être obtenu mécaniquement par brossage avec une pièce de tissu en velours ou simplement sur du papier.

Nous avons remarqué qu'un simple lavage de la surface du verre avec du méthanol induisait un ancrage planaire comme le prouve les gouttelettes de cristal liquide nématique E7 déposées sur cette surface et observée en polarisation croisée de la lumière (Figure 73).

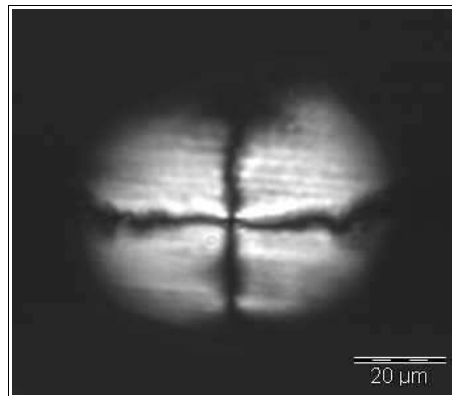


Figure 73 : Texture planaire (obtenue en microscopie optique entre polariseurs croisés) d'une gouttelette de E7 déposée sur une lame de verre nettoyée au méthanol

Voici la procédure très simple et efficace que nous avons suivie. Les lames et les lamelles de verre sont nettoyées dans un bain de méthanol que nous plaçons dans la cuve à ultrasons pendant 15 minutes. Elles sont ensuite rincées sous fort débit d'eau afin d'éliminer tout les résidus du nettoyage. Nous effectuons enfin un dernier rinçage au méthanol avant de sécher les lames et les lamelles sous un flux d'air. Par précaution et ayant pour objectif d'obtenir des cellules induisant une orientation planaire parallèle du cristal liquide, toutes les étapes de rinçage et de séchage se font dans le même sens, le sens dans lequel sera ensuite effectué le brossage. Une fois séchées, les lames et les lamelles sont brossées sur du papier ayant un grain assez grossier dans la direction privilégiée que nous aurons choisie. Nous éliminons les résidus éventuels du brossage par un flux d'air comprimé. Ces étapes étant terminées, il ne reste plus qu'à fabriquer la cellule sous hotte afin de limiter les poussières (Figure 74).

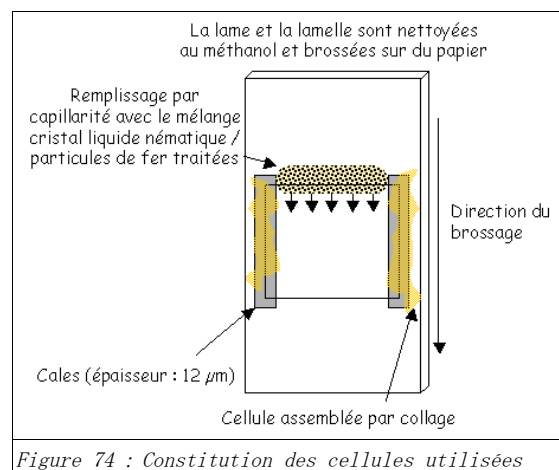
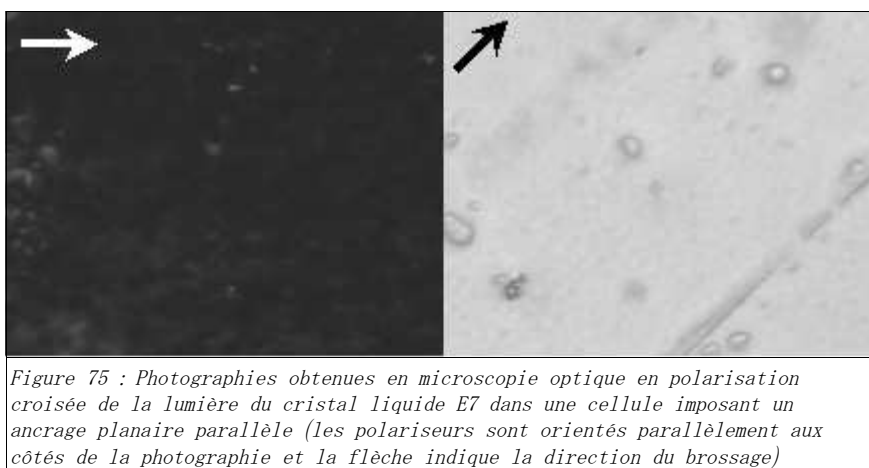


Figure 74 : Constitution des cellules utilisées

Nous découpons, dans un film polyester de $12 \mu\text{m}$ d'épaisseur, des cales de longueur légèrement supérieure à celle de la lamelle. Les cales seront manipulées à l'aide d'une pince propre afin d'éviter les traces de doigt et les poussières. Elles sont intercalées entre une lame et une lamelle dont les surfaces se faisant faces ont subi le brossage. Les directions de brossage de la lame et de la lamelle doivent être parallèles. La cellule est alors assemblée par collage à

l'aide d'une colle suffisamment visqueuse pour ne pas s'insérer par capillarité à l'intérieur de la cellule. Par précaution, un poids est déposé sur la lamelle pendant le séchage. La cellule est ensuite remplie par capillarité avec le mélange cristal liquide nématique / particules de fer traitées à observer. Pour cela, nous déposons rapidement du mélange sur toute la largeur de la lamelle afin que le front de cristal liquide au cours du remplissage soit perpendiculaire à la direction du brossage, le directeur nématique ayant une tendance naturelle à s'orienter parallèlement au champ de vitesse.

Grâce à cette procédure, nous obtenons des cellules induisant une orientation du cristal liquide planaire et parallèle au sens du brossage. Ceci est vérifié par l'observation au microscope en polarisation croisée de la lumière qui révèle que l'extinction maximale de la cellule est obtenue lorsque la direction nématique, donc la direction initiale du brossage, est parallèle à l'axe d'un des polariseurs alors que, si la direction du brossage fait un angle de 45° avec celle des polariseurs, l'intensité lumineuse est maximale (Figure 75).



La préparation de cellules de cristal liquide uniformément aligné est d'une importance cruciale dans cette étude car la cellule conditionne en partie la qualité des alignements que nous pourrions observer. Même si leur préparation est assez longue et fastidieuse, un soin particulier a donc été apporté à la préparation des échantillons.

II.2. Traitements de surface des particules magnétiques

Les particules magnétiques que nous utilisons ont été présentées au paragraphe II.3.a du chapitre A p. 40. Elles sont de trois types :

- ◆ particules de fer 99,5% (c'est-à-dire de même composition que les plaques utilisées précédemment en vue d'étudier la nature de l'ancrage)
- ◆ particules de fer ex-carbonyle
- ◆ particules de fer-nickel

Les différents traitements seront appliqués à ces trois types de particules

indifféremment et suivant le même mode opératoire. Nous comparerons la qualité des auto-alignements obtenus en fonction de la nature des particules.

Ces particules seront dispersées aussi bien dans du E7 que dans du MBBA, deux matrices cristal liquide nématique que nous avons présentées au paragraphe I.6 du chapitre A p. 29.

Notre but est d'obtenir des structures anisotropes bien définies. Lorsque les molécules de cristal liquide nématique sont en configuration dipolaire autour des particules, la structure anisotrope obtenue est contrôlée par les interactions dues à l'élasticité d'orientation du fluide suspendant, à savoir une attraction à longue portée qui permet d'aboutir à l'auto-alignement des particules magnétiques dans la matrice, et une répulsion à courte portée qui empêche le contact entre particules voisines. Cette méthode d'élaboration permet donc de contrôler l'organisation spatiale des colloïdes. D'autre part, l'organisation spatiale obtenue offre de nombreuses perspectives. En effet, dans les fluides nématiques, aucun champ externe n'étant nécessaire pour aligner les particules, et les particules restant séparées les unes des autres, de nouvelles applications faisant appel à la modulation de la distance qui sépare les particules par l'application d'un champ sont envisageables.

Deux conditions sont nécessaires pour obtenir ce type de structures hautement organisées, c'est-à-dire pour que la configuration stable soit la configuration dipolaire, comme nous l'avons décrit au paragraphe I.2.b.i.1 p. 102. Tout d'abord, il faut que les particules soient suffisamment grosses, typiquement de rayon supérieur à 720 nm . Les particules utilisées étant globalement micrométriques, leur choix semble judicieux. D'autre part, il faut que la surface des particules magnétiques dispersées dans la matrice nématique impose aux nématogènes un ancrage qui soit non seulement homéotrope mais également suffisamment fort. La principale problématique se situe donc ici : obtenir un ancrage homéotrope suffisamment fort sur la surface de la particule, pour que celle-ci, se comportant comme un défaut radial, soit compensée par un défaut hyperbolique. Cette configuration peut facilement être identifiée au microscope optique entre polariseurs croisés en comparant avec les images issues des simulations effectuées par T. C. Lubensky et coll. [Lubensky 1998] (Figure 76).

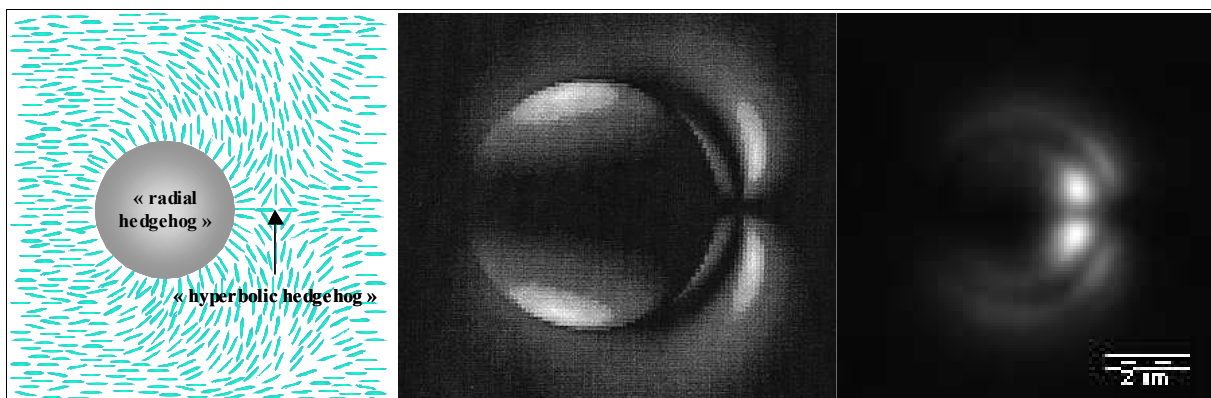
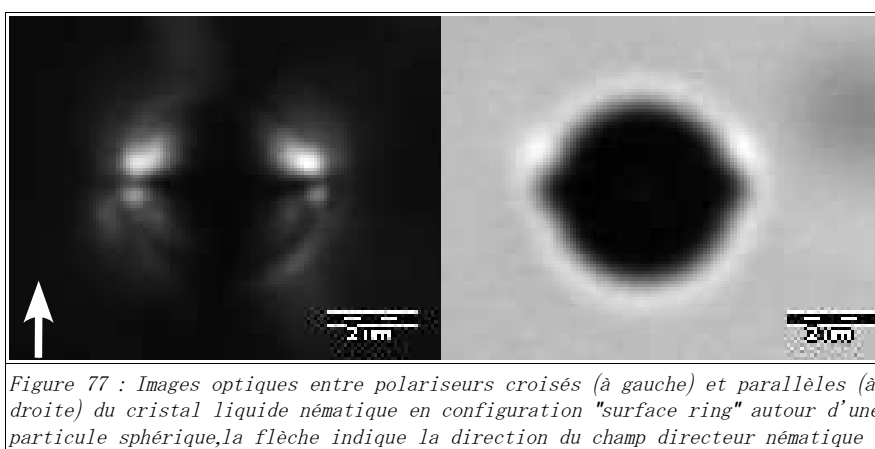


Figure 76 : De gauche à droite, représentation schématique, simulation numérique [Lubensky 1998] et image optique en polarisation croisée de la lumière du cristal liquide nématique en configuration dipolaire autour d'une particule sphérique, celle-ci est obtenue expérimentalement par inclusion de particules de fer dans E7

Sur l'image optique en polarisation croisée de la lumière, des zones sombres apparaissent lorsque le champ directeur nématique est parallèle ou perpendiculaire à l'axe des polariseurs, des zones lumineuses apparaissent sinon. La microscope optique entre polarisation croisée est donc une technique simple pour identifier les défauts. Au microscope optique entre polariseurs croisés, la configuration dipolaire est caractérisée par une croix bien définie au voisinage immédiat de la particule. Le centre de la croix et celui de la particule sont alignés le long du champ directeur global de la cellule. La petite croix correspond au défaut topologique hyperbolique.

Si l'ancrage homéotrope n'est pas suffisamment fort, le cristal liquide sera en configuration « surface ring » autour des particules. L'image optique caractéristique de cette configuration est présentée sur la figure ci-dessous (Figure 77) :



Cette configuration est caractérisée par la présence d'un anneau noir entourant la particule à son équateur. Ce type de configuration aboutit également à des alignements en chaîne mais cette fois-ci les particules sont accolées les unes aux autres.

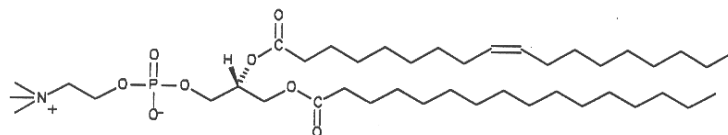
L'étude, présentée au chapitre B, nous a permis d'identifier les traitements permettant l'obtention d'un ancrage homéotrope sur la surface du fer. Nous allons donc adapter certains des traitements étudiés précédemment aux particules magnétiques afin de déterminer si l'ancrage obtenu est suffisamment fort pour induire les défauts topologiques nécessaires à l'auto-alignement des particules magnétiques. Quelles que soient les molécules que nous aurons choisi d'utiliser pour traiter la surface, les particules de fer subissent un prétraitement afin d'obtenir une surface d'oxyde de fer naissant reproductible et réactive vis à vis des traitements ultérieurs. Ce prétraitement a été décrit au II.3.a.ii.2 p. 43. Nous avons choisi de traiter la surface des particules avec les différents molécules ayant donné des résultats prometteurs quant à la nature de l'ancrage :

- des molécules tensioactives
- des molécules greffantes à longues chaînes
- des molécules greffantes et polymérisables (α - ω -fonctionnelles à chaînes courtes et α -fonctionnelles à longues chaînes)

Dans ce qui suit, nous allons donc décrire les résultats obtenus à l'issue de ces différents traitements. Notons que sur les photographies prises au microscope optique entre polariseurs croisés, à moins que cela soit spécifiquement précisé, les axes des polariseurs seront toujours parallèles aux côtés des photographies et l'axe du brossage sera parallèle au grand côté.

II.2.a) Molécule tensioactive à longue chaîne : lécithine

- Lécithine : Mélange dont le principal composé est le suivant :



Nous effectuons tout d'abord un prétraitement des particules. Nous préparons ensuite une solution de lécithine à 0,5% dans l'eau. Les particules sont agitées dans cette solution pendant 20 minutes dans une cuve à ultrasons. Le surplus de solution est ensuite vidé, puis nous séchons les particules à la trompe à vide ce qui permet d'éliminer ce qui reste de solution de lécithine. Les particules sont ensuite séchées sous vide pendant 1h.

Après avoir traité les particules, elles sont mélangées au cristal liquide nématique et insérées dans une cellule. Immédiatement après le remplissage de la cellule, nous avons pu observer des défauts de type « hyperbolic hedgehog » permettant l'auto-alignement des particules. Mais ces défauts ne sont pas stables. En effet, après un moment, nous observons la disparition des alignements. Les liaisons formées entre la tête de la molécule de lécithine et les sites hydroxyde ou oxyhydroxyde de la surface du fer étant relativement faibles, les molécules de lécithine se désorbent de la surface et préfèrent s'auto-assembler pour former des agrégats à l'intérieur du cristal liquide. Ceci engendre la disparition des alignements, la surface des particules étant alors incapable d'induire un ancrage homéotrope fort des molécules de cristal liquide nématique. En effet, la figure 78 montre en microscopie optique entre polariseurs croisés des particules de fer agrégées dans le cristal liquide ainsi, que les agrégats formés par les molécules de lécithine.

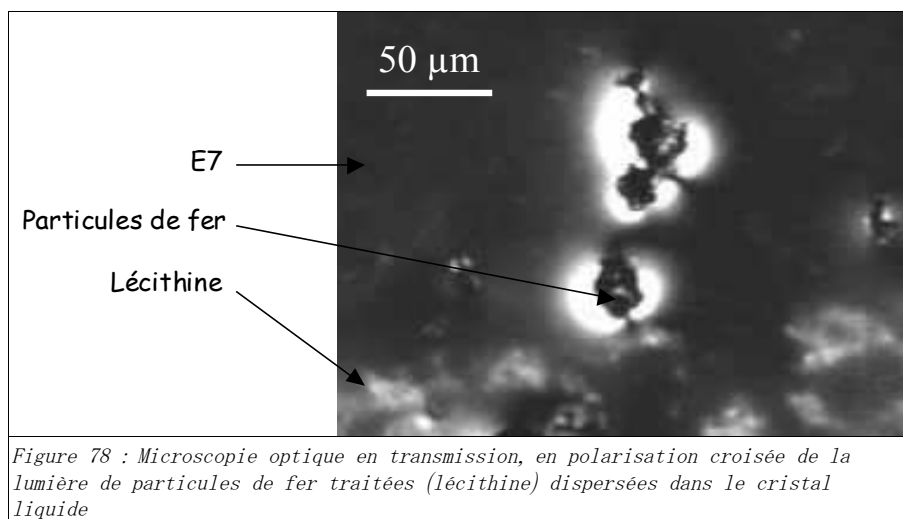


Figure 78 : Microscopie optique en transmission, en polarisation croisée de la lumière de particules de fer traitées (lécithine) dispersées dans le cristal liquide

De plus, si on laisse évoluer l'échantillon, il semble que des molécules de lécithine libres s'adsorbent également sur les parois de la cellule, ce qui engendre une transition d'ancrage dans la cellule. Les surfaces de la cellule qui imposaient aux nématogènes un ancrage planaire parallèle n'en sont plus capables. Nous voyons alors apparaître des zones dans lesquelles le cristal liquide est ancré de façon homéotrope sur les surfaces de la cellule. Ces zones sont séparées des zones planaires par des parois mobiles. A l'intérieur de ces parois, l'orientation du champ directeur nématique passe d'un angle de 0° à un angle de $\pm\pi/2$ par rapport au plan de la cellule. Lorsque deux zones homéotropes se rencontrent, elles coalescent comme nous pouvons le voir sur la figure 79. Sur cette photographie prise en microscopie optique entre polariseurs croisés, l'axe des polariseurs coïncidant avec les côtés de la photographie, les zones où le cristal liquide est ancré de façon planaire sur la surface apparaissent en clair tandis que les zones homéotropes sont noires. Ces photographies ont été prises avec 1 seconde d'intervalle.

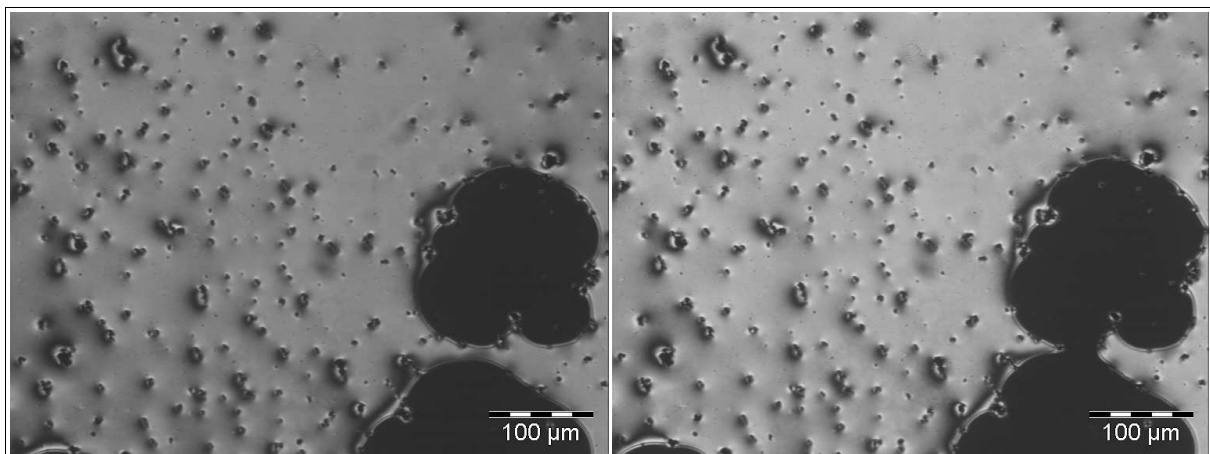


Figure 79 : Coalescence de deux zones homéotropes vue en microscopie optique en polarisation croisée de la lumière

Les zones homéotropes s'agrandissent petit à petit et les parois emmènent les particules sur leurs passages. Au bout d'un certain temps, la totalité de la cellule est homéotrope et les particules forment de gros amas. Notons que dans le cas d'une transition nématique-isotrope, le même phénomène est observé [West 2002], le front isotrope emmène également les particules sur son passage.

Les photographies ci-dessous (Figure 80) montrent l'état de la cellule lorsque l'évolution est terminée. On voit que le cristal liquide est ancré de façon homéotrope dans toute la cellule, sauf autour des particules formant de gros amas où il semble rester planaire.

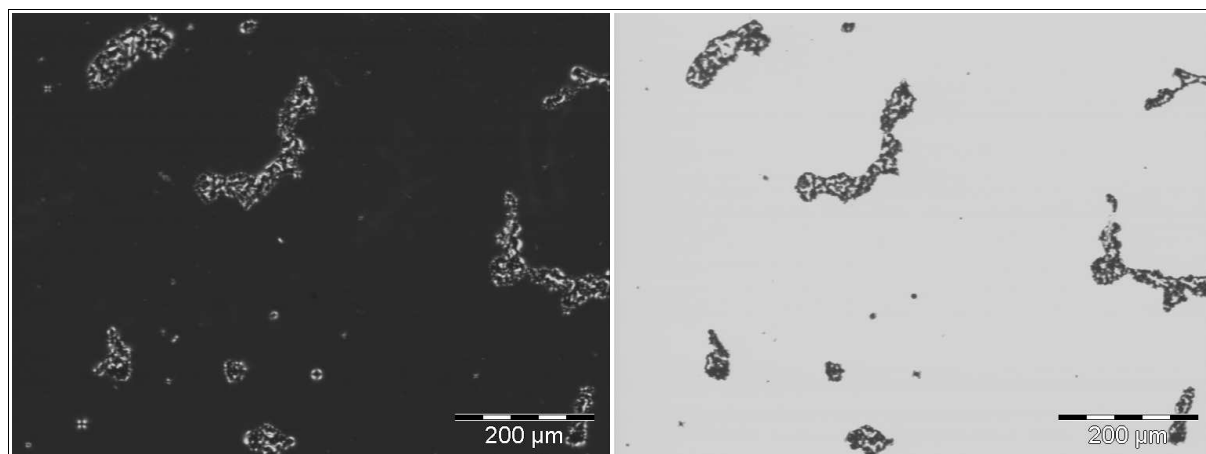


Figure 80 : Photographie en microscopie optique entre polariseurs croisés à gauche et parallèles à droite

II.2.b) Molécules greffantes : acides et amines à longues chaînes

Au vu des résultats, que nous avons obtenus sur les plaques de fer, nous avons choisi de favoriser la formation de couches désorganisées afin d'obtenir l'ancrage homéotrope des molécules de cristal liquide nématique sur la surface des particules. Ainsi, nous utilisons des solutions greffantes à forte concentration ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$), un temps de réaction court (5 minutes) et une réaction sous agitation violente.

- Amines : 1-octadécylamine : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{NH}_2$

Nous avons préparé une solution de 1-octadécylamine à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du méthanol. Les particules sont introduites dans cette solution et sonifiées à faible énergie pendant 5 minutes. Nous effectuons ensuite un rinçage au sonificateur dans du méthanol (1 minute à faible énergie) afin d'évacuer les molécules qui ne se sont pas liées avec la surface. Les particules sont enfin séchées à 110°C pendant 2 heures sous vide puis sous argon avant d'être mélangées au cristal liquide et d'être insérées dans la cellule.

Grâce à ce traitement, nous obtenons de très bons alignements comme le montre la photographie ci-dessous (Figure 81). Notons que l'axe du brossage de la cellule est ici à environ 45° par rapport aux côtés de la photographie. Ceci explique que le cristal liquide apparaisse clair et que les alignements, qui sont parallèles au champ directeur nématique dans la cellule, forment un angle de 45° avec les côtés de la photographie. Nous constatons sur cette photographie que les particules forment des agrégats linéaires mais qu'à partir d'une certaine longueur, les chaînes deviennent ramifiées. D'autres part, il faut également noter que les chaînes sont séparées les unes des autres d'une cinquantaine de microns environ. Ce phénomène est caractéristique de ce type de structures et a déjà été mis en évidence notamment sur des systèmes de gouttelettes d'huile de silicone en émulsion dans du cristal liquide nématique E7 par J.- C. Loudet et coll. ([Loudet 2000], [Loudet 2001(b)]).

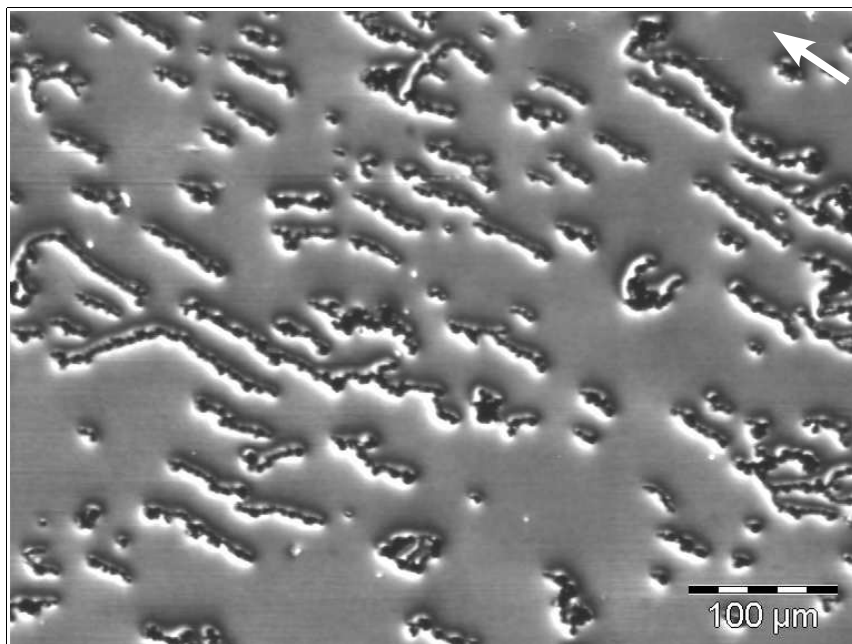


Figure 81 : Particules de fer traitées avec des molécules de 1-octadécylamine dispersées dans E7 et vues en microscopie optique entre polariseurs croisés, la flèche indique le sens du broyage des surfaces constituant la cellule

Nous assistons au bout d'un certain temps au même phénomène que précédemment. En effet, la cellule subit une transition d'ancrage planaire/homéotrope. Il est possible qu'une partie des molécules qui était liées à la surface se désorbent préférant s'adsorber sur les parois de verre constituant la cellule. Toutefois, notons qu'après un léger cisaillement, un ancrage planaire, malheureusement très instable, réapparaît et que les particules continuent à s'auto-aligner très facilement (Figure 82). Sur ces photographies, l'ancrage est planaire dans les zones colorées mais le champ directeur nématique n'est pas uniformément aligné à l'infini. Ce type de configuration est décrite ([Cluzeau 2001], [Yamamoto 2004]) dans le cas de l'auto-alignement de particules sphériques dans un cristal liquide smectique C en 2 dimensions.

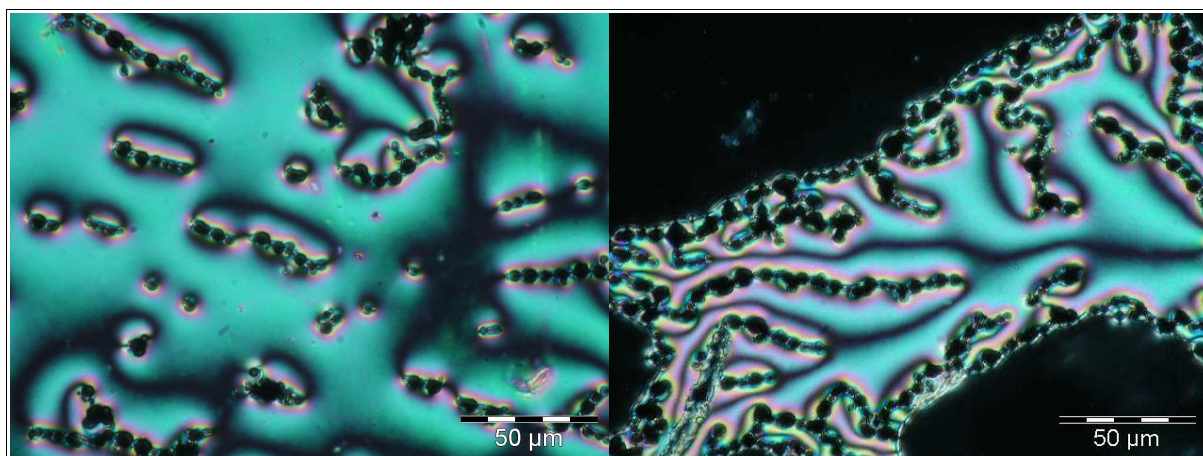


Figure 82 : Après cisaillement, les particules dispersées s'auto-alignent de nouveau mais ces alignements sont détruits par l'instabilité de la cellule

A la vue de ces photographies, il est donc possible de conclure que, malgré la désorption d'un certain nombre de molécules de la surface des particules de fer, l'ancrage sur

les particules persiste et est toujours suffisamment fort pour engendrer les défauts topologiques nécessaire à l'auto-alignement des particules.

- Acides : Acide stéarique : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$

Après le prétraitement classique des particules, nous avons effectué un dernier lavage au toluène à l'aide du sonificateur (5 minutes à forte énergie). Puis, nous avons préparé une solution d'acide stéarique à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans du toluène. Les particules sont ensuite mises dans cette solution et sonifiées à faible énergie pendant 5 minutes. Nous effectuons ensuite un rinçage au sonificateur dans du toluène (1 minute à faible énergie) afin d'évacuer les molécules qui ne se sont pas liées avec la surface. Les particules sont enfin séchées à 110°C pendant 2 heures sous vide puis sous argon avant d'être mélangées au cristal liquide et d'être insérées dans la cellule.

Ce traitement induit les mêmes résultats que le traitement à base de molécules de 1-octadécylamine. Nous observons également de très beaux alignements de particules magnétiques (Figure 83) mais les cellules ne sont pas très stables.

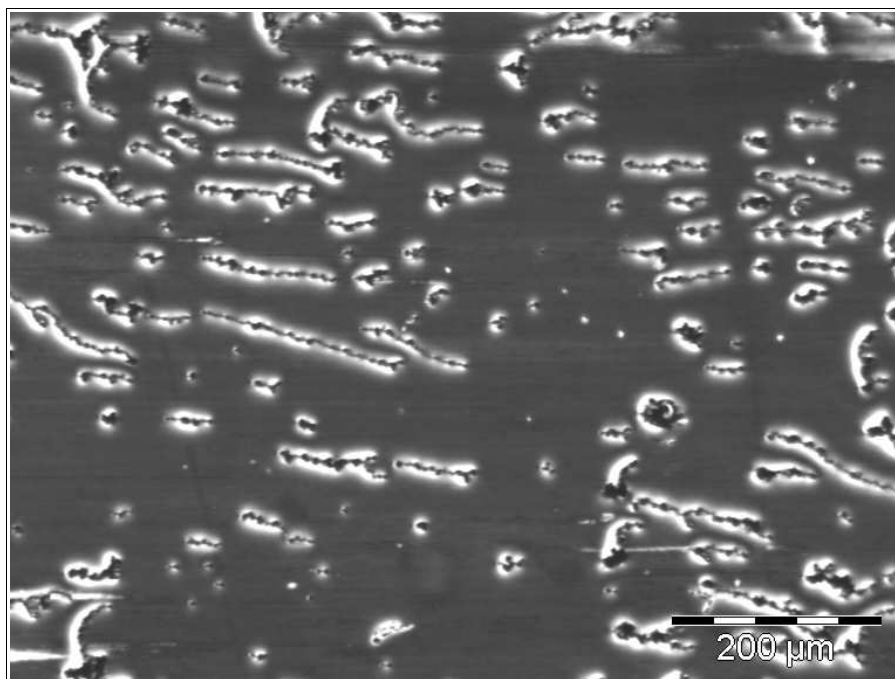


Figure 83 : Particules de fer traitées avec des molécules d'acide stéarique dispersées dans E7 et vues en microscopie optique entre polariseurs croisés

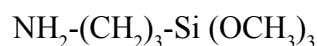
L'adaptation du mode opératoire aux particules magnétiques engendre une auto-organisation des molécules d'acide stéarique en une couche peu dense favorisant l'interpénétration des molécules de cristal liquide nématique. Cette couche constituée de molécules longues et suffisamment rigides permet d'induire un ancrage homéotrope et suffisamment fort pour engendrer, à l'intérieur de la matrice cristal liquide, des distorsions ayant un caractère dipolaire permettant l'auto-alignement des particules magnétiques.

II.2.c) Molécules greffantes et polymérisables

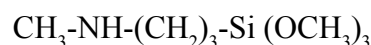
Nous avons préparé pour chacune des molécules de cette catégorie des solutions à 10% en volume dans du méthanol ou dans de l'eau distillée. Ces solutions ont ensuite été agitées durant 15 minutes afin de transformer les groupements alcoxysilanes $-Si(OCH_3)_3$ en groupements hydroxysilanes $-Si(OH)_3$ capables de réagir avec la surface oxydée du fer. Le greffage a ensuite été effectué à l'aide d'un sonificateur. En effet, les particules ont été sonifiées dans les solutions contenant les molécules greffantes à faible énergie pendant 5 minutes. Les particules ont ensuite été rincées, également à l'aide du sonificateur, dans du méthanol (2 minutes à faible énergie) afin d'éliminer les molécules non greffées sur la surface. Enfin, les couches greffées ont été polymérisées par chauffage pendant 1 heure à 110°C sous vide puis sous argon.

II.2.c.i- Les molécules α - ω -fonctionnelles à chaînes courtes

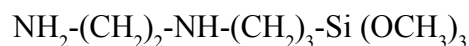
- Aminossilanes : 3-aminopropyltriméthoxysilane (APTES)



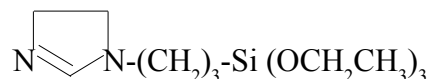
N-méthylaminopropyl-triméthoxysilane (MAP)



- Diamossilanes : N-(2-aminoéthyl)-3-aminopropyltriméthoxysilane (AEAPS)



N-(3-triéthoxysilylpropyl)-4,5-dihydroimidazole



Aucune différence notable n'a été observée entre les résultats obtenus en greffant ces différentes molécules. Nous pouvons voir sur la figure 84, que les particules de fer ainsi traitées présentent des défauts de type « surface ring ».

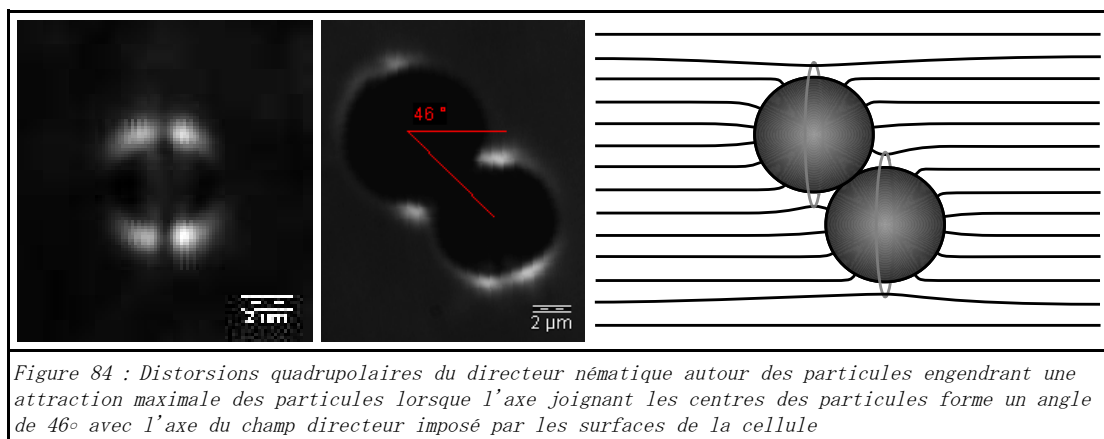


Figure 84 : Distorsions quadrupolaires du directeur nématique autour des particules engendrant une attraction maximale des particules lorsque l'axe joignant les centres des particules forme un angle de 46° avec l'axe du champ directeur imposé par les surfaces de la cellule

Dans ces conditions, les particules forment également des agrégats anisotropes, indiquant que des interactions attractives résultent également des distorsions élastiques du cristal liquide nématique. Cependant la formation des agrégats de particules est sensiblement différente de celle à laquelle nous pouvons assister lorsque le cristal liquide est en configuration dipolaire autour des particules. En effet, dans le cas présent, la particule génère des distorsions ayant un caractère quadrupolaire. Contrairement au cas précédent, à l'équilibre, les particules entrent en contact avec leurs voisines. Ceci indique qu'il n'y a pas, dans ce cas, d'interactions répulsives fortes. Dans les agrégats, les particules ne sont plus alignées le long de l'axe du champ directeur imposé par la surface des lames de verres constituant la cellule, comme elles le sont dans le cas où les interactions sont de nature dipolaire. La ligne qui joint les centres de deux particules forme un angle θ avec cet axe. Selon l'analogie électrostatique, l'angle pour lequel l'attraction à longue distance est maximale est approximativement de 49° . Expérimentalement, nous mesurons sur ce système un angle de $47,5^\circ$ environ qui confirme la nature quadrupolaire des distorsions engendrées par les particules ainsi traitées. Sur la photographie de la figure 85, la particule centrale s'associe avec des particules suivant deux directions particulières. L'angle que forme chacune des deux branches avec l'axe du champ directeur moyen imposé par les surfaces des lames constituant la cellule est de 49° environ.

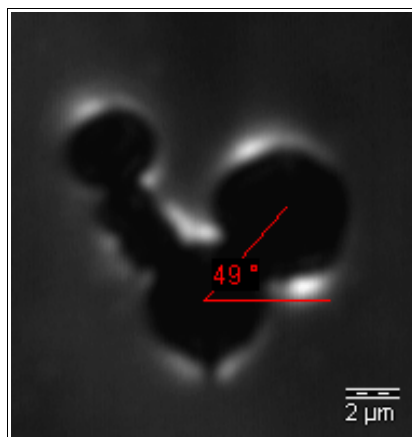
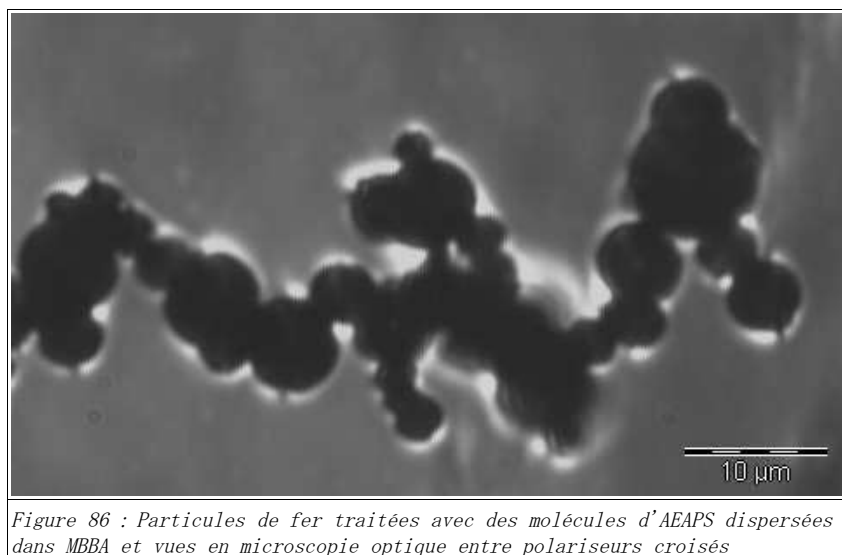


Figure 85 : Particules de fer traitées avec des molécules d'APTES dispersées dans E7 et vues en microscopie optique entre polariseurs croisés

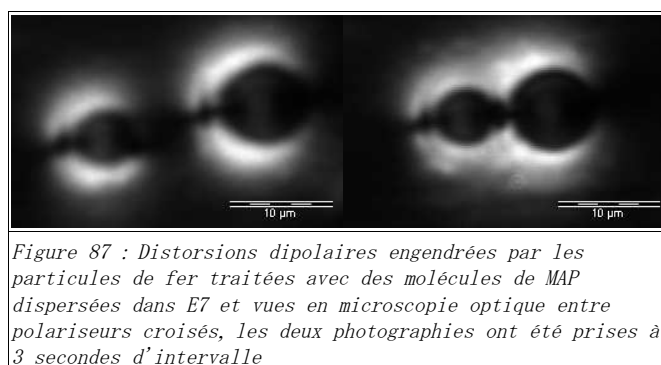
Par symétrie, les particules peuvent s'associer à leurs voisines suivant quatre directions particulières. Ceci aboutit donc à des agrégats non seulement beaucoup plus compacts mais également beaucoup plus complexes que dans le cas où le cristal liquide est en configuration dipolaire autour des particules (Figure 86). Ce type d'agrégats a été expérimentalement beaucoup moins étudié que les agrégats issus des interactions résultant des distorsions élastiques de nature dipolaire. Ceci est dû au fait que contrairement aux distorsions de nature dipolaire, les distorsions de nature quadrupolaire ne permettent pas de stabiliser les émulsions puisque les particules entrent en contact avec leurs voisines.



Comment expliquer que dans le cas des traitements de particules de fer avec des molécules de type amino ou diaminosilane, ce type de structures ait été observé ?

D'après l'étude que nous avons effectuée sur les plaques de fer (paragraphe II.2.d.ii du chapitre B p. 83), les fonctions silanes induisent la formation d'un film dense ; la polycondensation, catalysée par la présence des fonctions amines, étant assez rapide. Ce réseau polymérique dense ne permet sans doute pas l'interpénétration des nématogènes. Le mécanisme d'ancrage est donc différent de celui qui permettait précédemment aux particules de fer traitées avec des molécules amphiphiles longues d'engendrer au sein de la matrice cristal liquide des distorsions de nature dipolaire. En effet, dans le cas du greffage de molécules de type amino ou diaminosilane, l'ancrage homéotrope pourrait être associé à la présence de composés chargés (monodentate carbonate, monodentate bicarbonate bidentate carbonate et bidentate bicarbonate) et dû à la réaction des fonctions amine avec le dioxyde de carbone présent dans l'air. D'après les résultats que nous obtenons sur les particules, il semble que ce type d'ancrage soit moins fort que lorsque la couche greffée autorise l'interpénétration des nématogènes. Cet ancrage n'est pas suffisamment fort pour induire des distorsions ayant un caractère dipolaire.

Pourtant, dans certaines zones de la cellule, nous observons des distorsions de nature dipolaire autour des particules comme on le voit sur la figure 87.



Il semblerait que l'obtention de distorsions ayant un caractère dipolaire soit également tributaire, outre la force de l'ancrage sur les particules, de la force de l'ancrage sur les parois de verre constituant la cellule ou du confinement imposé par la cellule. L'obtention de distorsions ayant un caractère dipolaire serait la résultante de la balance entre ces deux forces d'ancrage. En effet, si l'ancrage planaire imposé par les parois de la cellule est plus fort, l'ancrage homéotrope imposé par la surface des particules doit être d'autant plus fort pour permettre d'obtenir des distorsions ayant un caractère dipolaire.

Nous pourrions comparer ce qui se passe lorsque la force d'ancrage, imposée par les lames de verre constituant la cellule, augmente avec ce qui se passe lorsque l'on applique un champ électrique à l'intérieur de la cellule. En effet, il a été montré que, comme un champ externe transforme les distorsions ayant un caractère quadrupolaire en des distorsions ayant un caractère dipolaire, l'augmentation du confinement a le même effet sur l'organisation du cristal liquide autour des particules ([Gu Y. 2000], [Stark 2002]). Il est donc possible, avec un ancrage identique sur la surface des particules, d'obtenir à la fois des défauts « hedgehog » et des défauts « saturn ring ».

De la même manière que les distorsions autour des particules dépendent du confinement du cristal liquide à l'intérieur de la cellule, il est probable que ces distorsions dépendent de la force de l'ancrage sur les parois de la cellule. Une force d'ancrage plus importante aurait alors le même effet qu'un confinement plus important et inversement. Ainsi, si la force d'ancrage n'est pas homogène à l'intérieur de la cellule, il est possible que dans certaines zones, l'ancrage soit suffisamment faible sur la surface de la cellule pour que les distorsions du cristal liquide autour des particules soit de nature dipolaire. Ceci permettrait d'expliquer ce que l'on observe. Cette idée peut être renforcée par le fait que dans ces zones, le cristal liquide présente une texture particulièrement homogène, suggérant que l'ancrage sur la surface des lames constituant la cellule est particulièrement faible.

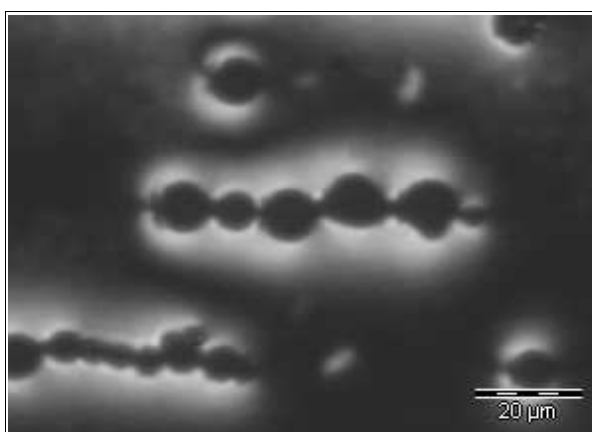


Figure 88 : Auto-alignement de particules de fer traitées avec des molécules d'APTES dispersées dans E7 et vues en microscopie optique entre polariseurs croisés

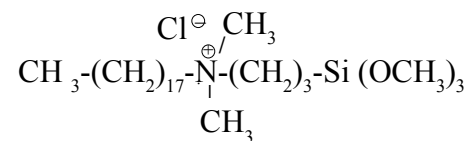
Lorsque les distorsions du cristal liquide autour des particules sont de nature dipolaire,

les interactions élastiques génèrent une attraction maximale des particules le long de l'axe reliant le défaut hyperbolique au centre de la particule. Les particules sont alors alignées le long de cet axe qui est parallèle à l'axe du champ directeur imposé par la surface des lames de verres constituant la cellule. On obtient alors des chaînes de particules, dans lesquelles les particules sont séparées les unes des autres par le défaut hyperbolique qui accompagne chacune d'elles comme on peut le voir sur la figure 88.

Malgré ces quelques zones particulières, nous considérerons que l'ancrage imposé par la surface des particules traitées avec des molécules d' amino ou de diamonosilane n'est pas suffisamment fort puisque dans ce cas, la nature des distorsions du cristal liquide nématique autour des particules n'est pas homogène dans la cellule et est relié à la force de l'ancrage sur les parois de la cellule.

II.2.c.ii-Les molécules à longues chaînes

- N-octadécyltriméthoxysilane (OTMS) : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
- N-décyltriéthoxysilane : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_9-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$
- Octadécyldiméthyl(3-triméthoxysilylpropyl)ammonium chloride (DMOAP)



Nous avons également traité les particules magnétiques avec des molécules longues dérivées de silane. Après l'étude effectuée sur les plaques de fer, nous avons conclu que l'organisation homéotrope des molécules de cristal liquide nématique sur la surface de ces couches était due à l'interpénétration possible des nématogènes dans la couche greffée et aux interactions de van der Waals qui y sont associées. Dans le cas des couches constituées de molécules de DMOAP, en plus du phénomène d'interpénétration, une contribution des charges à l'énergie d'ancrage peut être envisagée, puisque ces charges peuvent interagir avec le cristal liquide polaire.

La dispersion de ces particules dans la matrice cristal liquide aboutit pour toutes les molécules à des structures anisotropes similaires. En effet, ces molécules greffées sur la surface des particules engendrent un ancrage suffisamment fort pour que les distorsions du champ directeur nématique soit de nature dipolaire. Les particules s'auto-alignent alors le long de l'axe du brossage des cellules. Sur la figure 89, on voit à fort grossissement trois particules magnétiques traitées avec des molécules de DMOAP et dispersées dans E7. L'axe des polariseurs fait un angle de 45° avec les côtés de la photographie et le sens du brossage est parallèle à ces mêmes côtés. Sur cette photographie, on voit très bien que les particules sont séparées et que chacune d'elles est accompagnée d'un défaut « hyperbolic hedgehog ».

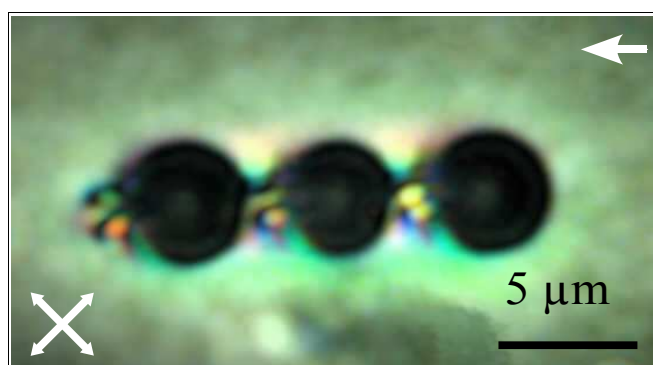


Figure 89 : Image optique de particules magnétiques traitées avec des molécules de DMOAP et dispersées dans E7, la flèche indique la direction de brossage de la cellule tandis que les branches de la croix indiquent les axes respectivement de l'analyseur et du polariseur

Retenons que ces structures sont dues aux interactions provenant de l'élasticité orientationnelle du fluide anisotrope. Deux contributions interviennent : une attraction élastique à longue distance qui aboutit à la formation de la structure en chaîne et une répulsion à courte distance due au défaut hyperbolique et qui empêche le contact entre particules voisines. Le chapitre D sera consacré à l'étude des interactions régissant ce système.

En résumé, d'après les résultats que nous avons obtenus, il semblerait que l'obtention d'un ancrage suffisamment fort nécessite l'interpénétration des nématogènes dans la couche greffée. En effet, lorsque l'ancrage est seulement dû à la présence de charge dans la couche greffée, celui-ci est homéotrope comme nous l'avions prédit grâce à l'étude sur plaque, mais il n'est pas suffisamment fort pour que la dispersion des particules ainsi traitées engendre des distorsions de nature dipolaire dans la matrice cristal liquide. D'autre part, il est préférable d'utiliser des molécules capable de former avec la surface des liaisons fortes. En effet, si les molécules se désorbent de la surface des particules, ceci engendre au mieux une instabilité au sein de la cellule, rendant l'ancrage homéotrope (sur les parois de la cellule) et détruisant les structures anisotropes formées. Au pire, ceci engendre la disparition définitive des alignements, la surface des particules étant alors incapable d'induire un ancrage homogène des molécules de cristal liquide nématique. D'autre part, il semble que globalement nous obtenons des ancrages similaires sur les plaques et sur les particules. Le mode opératoire que nous avons adopté pour les particules semble donc permettre de générer des couches adsorbées semblables à celles obtenues sur plaques. Notons cependant que ces couches sont certainement moins bien organisées sur les particules. Enfin, nous pouvons noter qu'aucune différence significative n'a été observée quant aux structures obtenues à la suite des dispersions des différents types de particules et que ce soit dans le cristal liquide E7 ou dans le MBBA. Les distorsions obtenues sont pour un même traitement de même nature. Toutefois, les structures anisotropes linéaires obtenues à l'issue des dispersions des particules magnétiques sont globalement plus régulières lorsque l'on utilise les particules de fer 99,5%. Ceci peut s'expliquer par la morphologie des particules (paragraphe II.3.a.i du chapitre A p. 40). En effet, les particules de fer-nickel par comparaison aux particules de fer pur sont moins

sphériques et ceci peut perturber la formation de structures régulières. De plus, la présence de très petites particules ou d'une polydispersité en taille trop importante est également gênante. Le fait que les alignements de particules de fer ex-carbonyle obtenus soient globalement moins bons que ceux obtenus après dispersion de particules de fer pur pourrait être expliqué par la présence de nombreuses particules dont la taille est inférieure à $1 \mu m$. Ces particules, difficilement visibles au microscope optique, peuvent gêner la formation de structures régulières, d'autant plus qu'au dessous de $720 \mu m$, les distorsions engendrées sont de nature quadrupolaire malgré un ancrage fort sur la surface.

CHAPITRE D : CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES INTERACTIONS PARTICULAIRES

En mettant à profit les propriétés élastiques anisotropes de la matrice cristal liquide, nous avons réalisé l'auto-alignement de particules magnétiques sans l'aide d'un champ externe. A l'équilibre, la distance entre les particules est due à une attraction élastique à longue distance qui génère l'alignement en chaîne, d'une part, et à une répulsion à courte distance qui empêche le contact entre particules voisines, d'autre part. Je me propose dans ce chapitre de décrire les expériences qui nous ont permis de mesurer les contributions attractive et répulsive de la force élastique. Ces expériences consistent à mesurer, en microscopie optique, les distances d'équilibre entre deux particules sous champ magnétique perpendiculaire et parallèle à l'axe reliant les centres des deux particules. Ces mesures permettent via un logiciel de calcul par éléments finis d'accéder aux valeurs de la force magnétique et d'en déduire les valeurs de la force élastique.

CHAPITRE D : CARACTÉRISATION PHYSIQUE DES INTERACTIONS

PARTICULAIRES	125
----------------------------	-----

I - Nature des interactions régissant la structuration	127
II - Présentation des différents couples de particules étudiées	129
III - Force attractive à longue distance	130
III.1. Dispositif expérimental	131
III.1.a) La cellule	131
III.1.b) La bobine	131
III.2. Nature dipolaire de la force	132
III.2.a) Force attractive par mesure de la cinétique de rapprochement des particules : méthode 1	132
III.2.b) Résultats pour les couples de particules n°1 et 2	132
III.3. Mesure sous champ magnétique perpendiculaire	134
III.3.a) Force attractive par mesure de la distance d'équilibre sous champ magnétique perpendiculaire : méthode 2	134
III.3.b) Résultats pour le couple de particules n°1	135
III.3.c) Résultats pour des couples de particules de différentes tailles	139
III.4. Comparaison des deux méthodes sur les couples de particules n°1 et 2 .	141
III.5. Origine élastique de la force attractive à longue portée	143
IV - Force répulsive à courte portée	145
IV.1. Dispositif expérimental	145
IV.1.a) La cellule	145
IV.1.b) L'électro-aimant	146
IV.2. Mesure sous champ magnétique parallèle	147
IV.2.a) Force répulsive par mesure de la distance d'équilibre sous champ magnétique parallèle	147
IV.2.b) Résultats pour le couple de particules n°1	148
IV.2.c) Résultats pour des couples de particules de différentes tailles	150
IV.3. Retour élastique	152
V - Potentiel d'interaction	160

I - Nature des interactions régissant la structuration

Dans un fluide isotrope tel que l'eau, les particules colloïdales solides sont traitées afin de produire des interactions répulsives électrostatiques permettant de masquer les forces attractives de van der Waals, qui tendent à réunir les surfaces, et assurant ainsi la stabilisation colloïdale. Ces interactions sont très bien décrites par la théorie DLVO ([Derjaguin 1941], [Verwey 1948]).

Une nouvelle classe d'interactions colloïdales apparaît lorsque le fluide suspendant est anisotrope. En effet, dans un cristal liquide nématique, les interactions mises en jeu proviennent de l'énergie élastique d'orientation du fluide anisotrope. Ces interactions, dans le cas d'un ancrage homéotrope fort sur la surface de particules sphériques de rayon typiquement de l'ordre du micron, aboutissent à la formation de structures anisotropes dans le cristal liquide nématique, c'est-à-dire à la formation de longues chaînes de particules colloïdales. Ces interactions ont à la fois une composante attractive et une composante répulsive. La force d'attraction est de nature dipolaire à longue distance et engendre l'alignement des particules. La force de répulsion, quant à elle, est à courte distance et empêche le contact entre particules voisines, ce qui aboutit à un nouveau mécanisme de stabilisation colloïdale. Les particules se trouvent alors séparées d'une fraction significative de leur rayon.

Pour expliquer la formation de ces structures hautement organisées observées expérimentalement par Philippe Poulin, Holger Stark et ses collaborateurs ont construit un modèle théorique basé sur une analogie électrostatique ([Stark 2001], [Poulin 1997 (b)], [Lubensky 1998]).

Considérons tout d'abord les propriétés du vecteur champ unitaire $\vec{n}(\vec{r})$, appelé directeur de Franck, et qui donne la direction de l'alignement local des molécules de cristal liquide anisotrope au point $\vec{r}=(x, y, z)$. Dans un tel fluide, les vecteurs \vec{n} et $-\vec{n}$ (ce dernier correspondant à une rotation de 180° de \vec{n}) sont strictement équivalents du point de vue de la symétrie. L'énergie libre de distorsion élastique en volume est donnée par l'énergie libre de Franck (F), qui dans le cadre de l'approximation de la constante élastique unique (c'est-à-dire $K=K_1=K_2=K_3$), a pour expression :

$$F = \frac{K}{2} \sum_{(i,j)} \int d^3 r \nabla_i n_j \nabla_i n_j \quad (28)$$

Où l'intégrale est prise sur le volume de cristal liquide nématique; $i, j=x, y, z$; n_i est la i -ième composante du directeur et $\nabla_i = \partial / \partial x_i$. La constante élastique K est de l'ordre de 10^{-6} dyne pour un fluide nématique typique. Cette expression peut être utilisée pour déterminer l'énergie E_D du dipôle gouttelette-défaut en fonction de la distance R qui sépare le coeur du défaut hyperbolique du centre de la gouttelette et obtenir la distance d'équilibre R_0 . Mais afin d'obtenir une estimation plus fiable, ils ont construit une approche

variationnelle du vecteur champ unitaire $\vec{n}(\vec{r})$. Ce vecteur, parallèle à l'axe z à l'infini, est perpendiculaire à la surface des gouttelettes, et forme un défaut « hyperbolic hedgehog » quelque part dans le volume. Un vecteur champ satisfaisant ces conditions peut être obtenu à partir d'un problème électrostatique considérant une sphère conductrice de charge positive Q placée dans un champ électrique uniforme $\vec{E}_0 = E_0 \vec{e}_z$ parallèle à l'axe z . La solution du problème fournit un champ qui provient du champ externe, de la charge de la sphère et d'un dipôle induit au centre de la sphère. Il n'y a pas de charge électrique négative dans ce problème, mais il existe un point où le champ s'annule. La configuration du champ électrique au voisinage de ce point est identique à celle du vecteur champ unitaire au voisinage du défaut « hyperbolic hedgehog ». Ainsi, une approche variationnelle du directeur qui satisfait toutes les conditions est :

$$\vec{n}(\vec{r}) = \frac{\vec{E}(\vec{r})}{|\vec{E}(\vec{r})|} \quad (29)$$

Cette approche permet de déterminer le point où le champ électrique s'annule, et ainsi de prédire la distance R séparant le coeur du défaut hyperbolique du centre de la particule ainsi que d'estimer l'énergie E_D du dipôle gouttelette-défaut en fonction de la distance R . Il a été montré que l'énergie E_D varie linéairement avec la distance R/a lorsque $R \gg a$ et qu'elle présente un minimum de $13\pi Ka$ pour $R_0 = 1.17a$, la distance d'équilibre, a étant le rayon de particule. Cette approche permet également de prédire que la droite reliant le coeur du défaut hyperbolique au centre de la particule est parallèle à l'axe z , c'est-à-dire à la direction nématique loin de la particule. Cette approche permet donc de déterminer précisément les deux positions possibles que peut adopter le centre du défaut hyperbolique et qui est fonction du rayon de la particule.

En outre, cette approche électrostatique permet également de traiter les interactions attractives à longue distance entre particule qui aboutissent à la formation de chaînes. En effet, la tendance que les particules ont à former des chaînes peut être expliquée par la nature dipolaire de la force attractive à longue distance. L'approche électrostatique permet de prédire que la force d'attraction à longue distance varie comme une loi de puissance $1/x^4$ avec la distance x qui sépare les centres de deux particules. Une autre approche, basée sur les brisures de symétrie du champ directeur nématique, confirme cette loi [Lev 2002].

Cette dernière prédiction a également été vérifiée expérimentalement par Philippe Poulin [Poulin 1997 (c)]. La méthode qu'il a utilisée consiste à réaliser une dispersion de gouttelettes de ferrofluide dans un cristal liquide nématique en ajoutant un surfactant capable d'orienter le cristal liquide perpendiculairement à la surface des gouttelettes. Cette émulsion est alors confinée entre deux lames de verre traitées, afin d'établir un ancrage planaire parallèle des molécules de cristal liquide nématique sur ces surfaces. Le cristal liquide autour des gouttelettes est dans la configuration dipolaire ce qui entraîne l'auto-alignement de ces dernières. Par application d'un champ magnétique uniforme perpendiculaire au plan de la cellule, des dipôles magnétiques sont induits à l'intérieur des gouttelettes de ferrofluide

parallèlement à la direction du champ. Ceci aboutit à une interaction répulsive qui force les particules voisines à s'éloigner les unes des autres. La mesure consiste alors à choisir un couple de particules de même taille, à les séparer d'une vingtaine de microns grâce au champ magnétique et, une fois le champ coupé, à mesurer la vitesse à laquelle les particules se rejoignent. En pratique, la détermination de cette vitesse s'effectue indirectement en mesurant la distance r séparant les particules à intervalle de temps donné. La force attractive à longue distance $F_a(r)$ est alors directement déduite de la relation suivante :

$$\frac{m \ddot{r}}{2} = F_a(r) - 3 \pi \eta_{eff} a \dot{r} \quad (30)$$

Où a correspond au rayon de la particule, m à la masse et η_{eff} à la viscosité effective du cristal liquide. La force d'inertie étant négligeable, la mesure de la vitesse en fonction de la distance permet d'accéder à la force $F_a(r)$. Ils ont ainsi pu montrer que la force d'attraction à longue distance variait en r^{-4} comme l'avait prédit l'approche électrostatique.

II - Présentation des différents couples de particules étudiées

Dans ce chapitre, je me propose de décrire les expériences qui nous ont permis de mesurer les contributions attractive et répulsive de la force élastique. Ces expériences consistent à mesurer, en microscopie optique, les distances d'équilibre entre deux particules sous champ magnétique perpendiculaire et parallèle à l'axe reliant les centres des deux particules. Cette étude a porté sur 6 couples de particules de différentes tailles dont je vais à présent donner les caractéristiques.

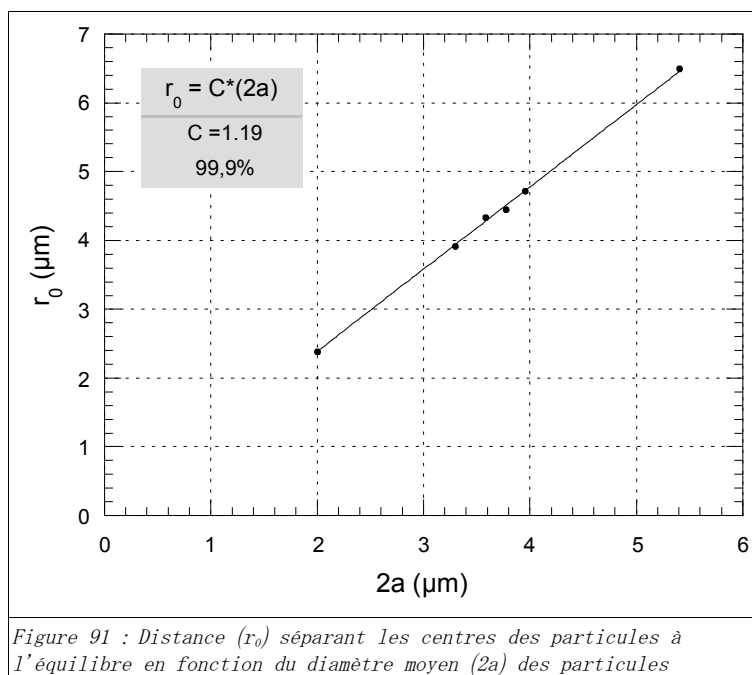
Nous avons utilisé des particules de fer pur. Ces particules sont comme nous l'avons vu au paragraphe II.3.d du chapitre A p. 50 des particules magnétiques de type ferromagnétique doux dont la perméabilité initiale est de $\mu_i=7500$ et l'aimantation de saturation de $\vec{M}_s=1\ 331\ 800\ A/m$.

Nous avons consigné dans le tableau suivant (Figure 90) les rayons des particules 1 et 2 (notés respectivement a_x^{p1} et a_x^{p2}) constituant les six couples étudiés, ainsi que leur rayon moyen ($a_x, 1 < x < 6$). Ces tailles ont été mesurées au microscope optique avec le maximum de précision ($\pm 0,03\ \mu m$) à l'aide du logiciel ANALYSIS.

	$a_x^{p1} (\mu m)$	$a_x^{p2} (\mu m)$	$a_x (\mu m)$
Couple n°1	2,12	1,84	1,98
Couple n°2	1,93	1,85	1,89
Couple n°3	1,60	1,70	1,65
Couple n°4	1,01	0,99	1,00
Couple n°5	1,67	1,91	1,79
Couple n°6	2,75	2,66	2,70

Figure 90 : Tableau consignant les caractéristiques dimensionnelles des couples de particules étudiés

Pour chaque couple nous avons également mesuré la distance séparant les centres des particules à l'équilibre r_0 . Nous avons tracé la variation de cette distance avec le diamètre moyen des particules (Figure 91) :



Comme nous pouvions le prédire, en se référant à la littérature, la distance r_0 séparant les centres des particules à l'équilibre varie linéairement avec le diamètre $2a$ des particules. Ces deux paramètres sont liés, d'après nos observations, par un facteur de proportionnalité de 1,19, ce qui est en accord avec les valeurs qui ont été publiées. En effet, cette valeur correspond tout à fait aux estimations obtenues à l'issue d'observations au microscope données et rapportées par P. Poulin [Poulin 1997 (a)], à savoir $r_0/2a = 1.2 \pm 0.1$. Cette relation a été confirmée par des méthodes numériques ([Stark 2001], [Poulin 1997 (b)]).

III - Force attractive à longue distance

Dans cette partie, nous nous intéressons à la force attractive à longue distance. Après avoir décrit le dispositif expérimental, nous allons vérifier, dans un premier temps, la nature dipolaire de la force en réalisant sur notre système l'expérience effectuée par Philippe Poulin [Poulin 1997 (c)] et décrite à la fin du paragraphe I. Puis dans un second temps, nous décrirons une autre expérience réalisée sous champ magnétique perpendiculaire qui, par l'intermédiaire d'un logiciel de calcul par éléments finis, nous permet d'accéder à la mesure de la force attractive à longue distance. Enfin, dans un troisième temps, nous comparons ces deux méthodes de mesure.

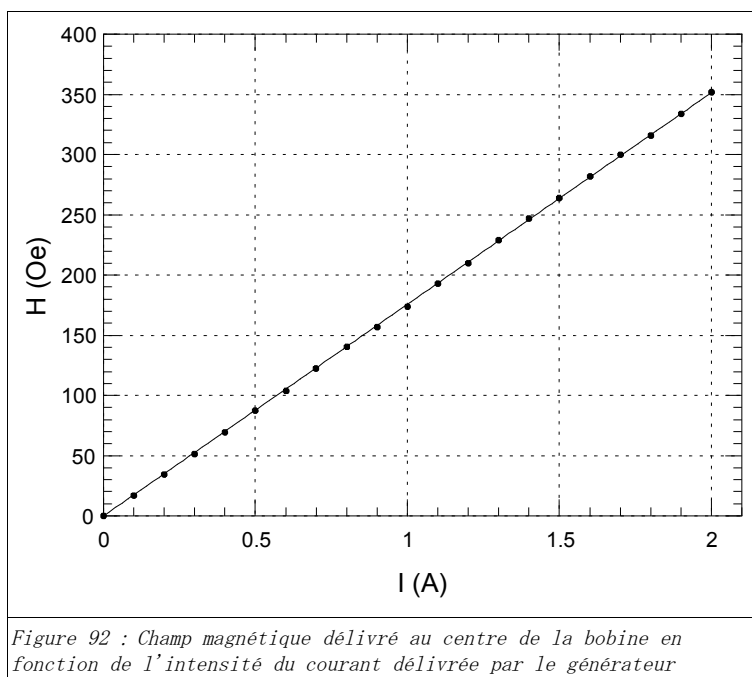
III.1. Dispositif expérimental

III.1.a) La cellule

Pour réaliser ces expériences, les cellules doivent remplir certaines conditions. Tout d'abord, la surface des lamelles de verre doit imposer un ancrage planaire. Pour obtenir ceci, nous avons procédé comme nous l'avons décrit précédemment (II.1 p. 107). D'autre part, les cellules doivent être d'épaisseur faible. En effet, nous avons remarqué qu'avec des cellules d'épaisseur trop importante, les particules, au lieu de s'éloigner sous l'influence du champ externe, avaient tendance à tourner pour s'aligner sur la direction du champ magnétique. Nous avons utilisé indifféremment des cellules commerciales de $4 \mu\text{m}$ d'épaisseur et des cellules constituées d'une lame et d'une lamelle assemblées par des pinces.

III.1.b) La bobine

Pour obtenir le champ magnétique, nous avons utilisé une bobine cylindrique de 5 cm de diamètre intérieur, au centre de laquelle sera placé l'échantillon. L'épaisseur de la bobine est d'environ 3 cm, ce qui nous permet de la positionner sans problème sur la platine du microscope. Elle est reliée à un générateur de courant ELC DC power supply AL 924A permettant de délivrer un courant d'intensité variant de 0 à 10 A. Nous avons mesuré le champ magnétique, homogène à l'échelle de deux particules, grâce à un Gauss-mètre à l'endroit où sera placé l'échantillon en fonction du courant délivré par le générateur. Voici la caractéristique de la bobine que nous avons utilisée (Figure 92) :



III.2. Nature dipolaire de la force

III.2.a) Force attractive par mesure de la cinétique de rapprochement des particules : méthode 1

Nous avons reproduit l'expérience de P. Poulin sur notre système afin de vérifier la nature dipolaire de la force attractive à longue portée. Le choix des couples de particules sur lesquelles nous réalisons l'expérience est primordial et assez délicat. Celui-ci doit satisfaire plusieurs conditions pour permettre de mener à bien cette expérience. Les particules doivent être de même taille. Elles ne doivent pas être trop petites par rapport à l'épaisseur de la cellule afin que l'effet du confinement permette l'éloignement des particules, mais elles ne doivent pas non plus être trop grosses sans quoi les particules sédimentent et ne bougent plus. Les particules doivent se situer dans un cristal liquide uniformément aligné. Et enfin, elles doivent être suffisamment isolées des autres particules, afin que même sous champ magnétique ces deux particules n'interfèrent pas avec leurs voisines. Nous utilisons un champ magnétique perpendiculaire au plan de l'échantillon afin d'éloigner les deux particules l'une de l'autre. Le champ perpendiculaire est délivré par une bobine dans laquelle on fait passer un courant d'une intensité de quelques dixièmes d'ampère, ce qui correspond à un champ d'une centaine d'oersted. Le champ délivré par la bobine est uniforme au centre de la bobine. Lorsque le champ est coupé, les particules reviennent à leur position d'équilibre. Le dispositif expérimental nous permet d'obtenir des séries d'images avec une résolution en temps donnée par le délai d'acquisition de l'image qui est de $\Delta t = (0,34 \pm 0,02) s$. Pour avoir un maximum de précision, nous utilisons le grandissement maximal accessible, c'est-à-dire un grandissement de 150. Ainsi, sur les images numériques obtenues, un pixel correspond à $0,08 \mu m$. Nous mesurons donc la distance centre à centre que nous traçons en fonction du temps.

III.2.b) Résultats pour les couples de particules n°1 et 2

La distance de séparation des centres des particules, r , est mesurée directement sur les images numériques grâce au logiciel ANALYSIS. Les résultats pour deux paires de particules de rayon moyen respectif $a_1 = 1.98 \mu m$ (couple n°1) et $a_2 = 1.89 \mu m$ (couple n°2) sont tracés sur la figure 93. Nous avons représenté la distance r mesurée en fonction du temps t , $t=0$ étant l'instant où le champ magnétique est coupé. Cette courbe montre que la distance de séparation varie lentement dans un premier temps, puis de plus en plus vite. Le mouvement des particules cesse ensuite brusquement, ce qui reflète l'influence de la répulsion à courte distance due à la présence du défaut « hyperbolic hedgehog ».

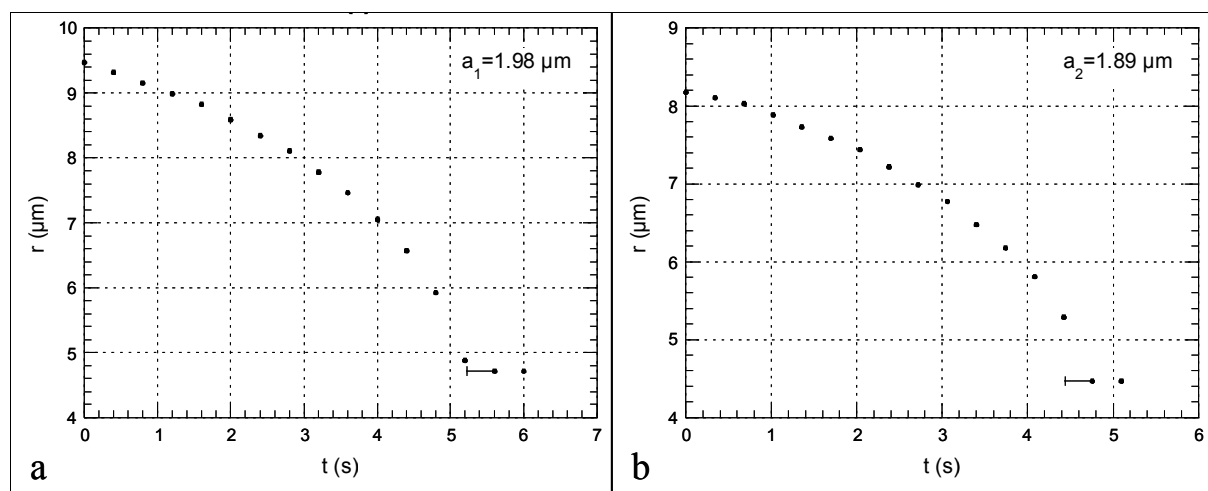


Figure 93 : Mesure, en fonction du temps, de la distance séparant les centres de deux particules lorsque, le champ étant coupé, l'interaction élastique attractive force les particules à se rapprocher, a : couple de particules n°1, b : couple de particules n°2

Sur cette courbe les distances sont mesurées avec une précision de l'ordre de $\pm 0,04 \mu\text{m}$ et les temps avec une précision de $\pm 0,02 \text{ s}$. Nous avons toutefois une indétermination importante sur le point correspondant au moment où les particules atteignent leur distance d'équilibre. En effet, l'évolution étant terminée, on ne peut pas déterminer avec précision le temps qu'il faut aux particules pour parcourir les derniers nanomètres. Nous l'éliminerons donc des calculs qui découlent de cette expérience.

La vitesse des particules peut être déterminée directement à partir de la dérivée de la distance r par rapport au temps t . Ce calcul génère malheureusement des incertitudes assez importantes, comme on le voit sur la figure 94. La vitesse augmente au fur et à mesure que les particules se rapprochent jusqu'à atteindre plus de $2,5 \mu\text{m/s}$ puis diminue brusquement lorsque la distance de séparation tend vers la distance d'équilibre.

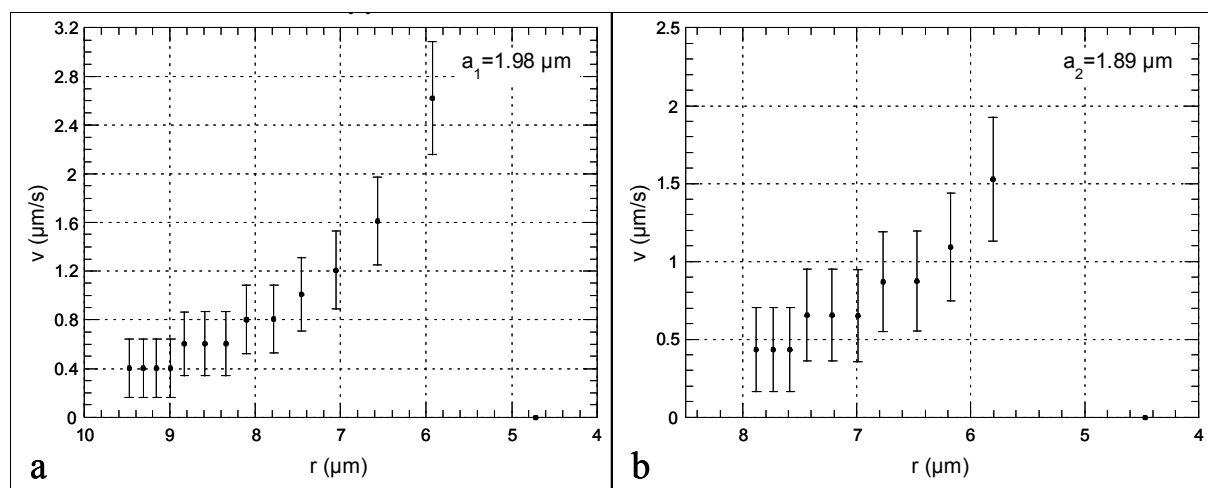


Figure 94 : Profil de la vitesse au cours de l'attraction des deux particules en fonction de la distance qui sépare leurs centres, a : couple de particules n°1, b : couple de particules n°2

On a vu que la force attractive entre les particules, $F_a(r)$, était donné par :

$$F_a(r) = \frac{6\pi\eta_{eff}ar}{2} \quad (31)$$

Dans cette équation, le terme de droite représente la force visqueuse agissant sur les particules. Dans ce terme, on retrouve la vitesse des particules \dot{r} , que l'on a calculée précédemment, le rayon de la particule a , et la viscosité effective η_{eff} . Cette viscosité effective représente une combinaison des cinq coefficients indépendants de viscosité d'un cristal liquide nématique. Nous avons approximé cette viscosité par la viscosité dynamique calculée à partir de la viscosité cinématique donnée par le fournisseur, à savoir 39 cP.

La force attractive $F_a(r)$, entre une paire de particules, représente la force par particules, c'est pourquoi on introduit un facteur 2.

Pour estimer l'accord avec une loi de puissance en r^{-4} , nous avons mis de côté les points dont l'abscisse r est inférieur à $3a$ et nous avons tracé la force d'attraction, en valeur absolue, en fonction de la distance r sur une échelle logarithmique (Figure 95).

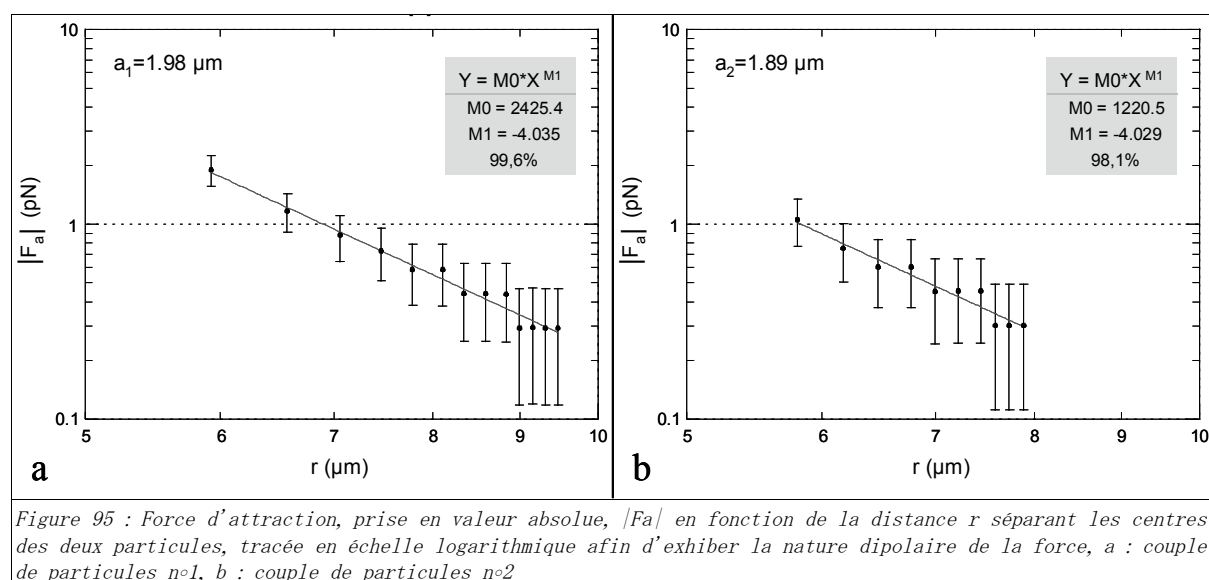


Figure 95 : Force d'attraction, prise en valeur absolue, $|F_a|$ en fonction de la distance r séparant les centres des deux particules, tracée en échelle logarithmique afin d'exhiber la nature dipolaire de la force, a : couple de particules n°1, b : couple de particules n°2

Nous voyons que cette dernière courbe est une droite sur l'échelle logarithmique, de pente 4,035 pour le couple n°1 et 4,029 pour le couple n°2. Ainsi $|F_a(r)| \propto r^{-4}$, ce qui confirme la nature dipolaire de la force attractive.

III.3. Mesure sous champ magnétique perpendiculaire

III.3.a) Force attractive par mesure de la distance d'équilibre sous champ magnétique perpendiculaire : méthode 2

Nous avons réalisé une autre expérience sous champ magnétique perpendiculaire. L'expérience consiste cette fois-ci à mesurer la distance qui sépare les centres des deux particules en fonction de la valeur du champ magnétique (Figure 96).

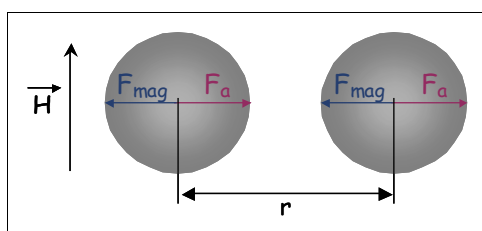


Figure 96 : A l'équilibre, les forces magnétiques, que l'on peut calculer, sont contrebalancées par les forces d'attraction que l'on cherche à déterminer

Pour réaliser cette expérience, nous avons placé la cellule au centre de la bobine comme précédemment et nous observons les particules au microscope optique avec le maximum de grandissement. Pour optimiser la précision de la mesure, nous utilisons au lieu de la caméra, un appareil photo numérique qui permet d'acquérir des images de très haute qualité. Nous n'avons pas pu l'utiliser pour l'expérience précédente car le délais d'acquisition de l'appareil photo numérique est très important. Nous mesurons ensuite la distance séparant les particules directement sur les images numérisées à l'aide du logiciel ANALYSIS. Dans ces conditions, un pixel correspond à $0,047 \mu m$.

III.3.b) Résultats pour le couple de particules n°1

Cette expérience a permis de mettre en évidence un phénomène surprenant comme on peut le voir sur la figure 97. Sur cette courbe les distances sont mesurées avec une précision de l'ordre de $\pm 0,03 \mu m$ et le champ à $\pm 0,1 Oe$.

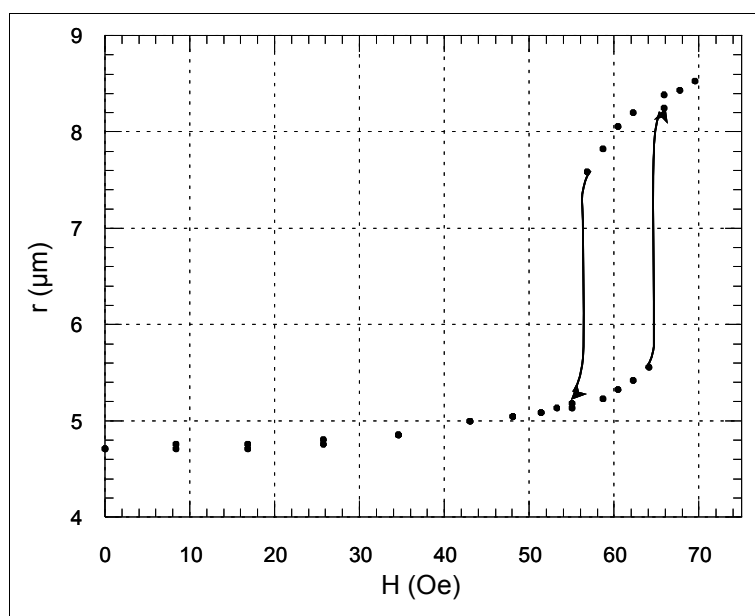
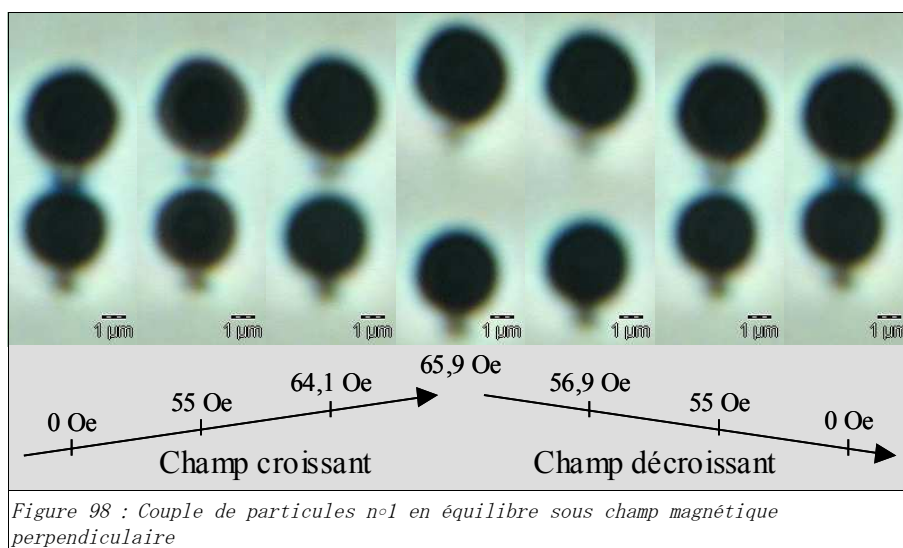


Figure 97 : Courbe représentant la distance séparant les centres des deux particules en fonction d'une variation croissante puis décroissante d'un champ magnétique perpendiculaire

En effet, la courbe représentant la distance en fonction du champ magnétique décrit un cycle d'hystérésis. Lorsque les particules se trouvent à l'équilibre et que l'on applique un champ magnétique, les particules s'éloignent et atteignent un nouvel état d'équilibre caractérisé par la distance r (Figure 98). Plus le champ augmente plus la distance augmente.

On voit que, dans un premier temps, la distance augmente lentement avec le champ, puis de plus en plus vite, à partir d'un champ de 40 Oe environ. On assiste alors à un brusque saut pour une valeur de champ de 65,9 Oe, où la distance qui sépare les particules passe de 5,6 μm à environ 8,2 μm . Si on continue à augmenter la valeur du champ magnétique, la variation de la distance redevient faible.



Nous avons augmenté le champ jusqu'à atteindre la valeur d'environ 70 Oe avant de diminuer lentement le champ jusqu'à 0. Nous remarquons que, la partie de la courbe qui correspond à une variation décroissante du champ, ne se superpose pas à la partie de la courbe qui correspond à une variation croissante du champ. La distance qui sépare les centres des deux particules décrit donc un cycle d'hystérésis en fonction de la variation du champ magnétique externe appliqué. De la même façon que précédemment, la variation de la distance r en fonction de la décroissance du champ magnétique perpendiculaire est de plus en plus rapide, jusqu'à un saut brusque pour un champ de 55 Oe, qui correspond à une attraction brutale des particules. En effet, la distance qui sépare les centres des deux particules passe soudainement de 7,6 μm à 5,2 μm . En dessous de la valeur de ce champ, la variation devient lente.

Cette mesure nous permet d'accéder à la force d'attraction. En effet, nous avons utilisé un logiciel de calcul par éléments finis qui permet de calculer la force magnétique entre deux particules soumises à un champ perpendiculaire à l'axe reliant les centres des deux particules. Le système étant à chaque instant dans un état d'équilibre, la somme des forces agissant sur le système est nulle ; la force magnétique tendant à séparer les particules est contre-balançée par la force élastique du cristal liquide, et on peut écrire :

$$F_a + F_{\text{magnétique}} = 0 \quad (32)$$

Ainsi, en calculant la force magnétique agissant sur les particules, il est possible d'avoir directement accès à la valeur de la force attractive pour une distance r donnée. Nous entrons les paramètres géométriques de notre système (Figure 99) afin de créer un maillage tridimensionnel.

La figure 100 montre que les mailles sont de formes triangulaires et que, plus l'on s'approche des particules et surtout de l'espace qui les sépare, plus le maillage est fin. Ceci est nécessaire à un calcul précis de la force. Le logiciel calcule la force magnétique régnant entre deux sphères (de perméabilité μ_r et d'aimantation de saturation \vec{M}_s), soumises à un champ, en tenant compte de la réponse magnétique non linéaire des constituants.

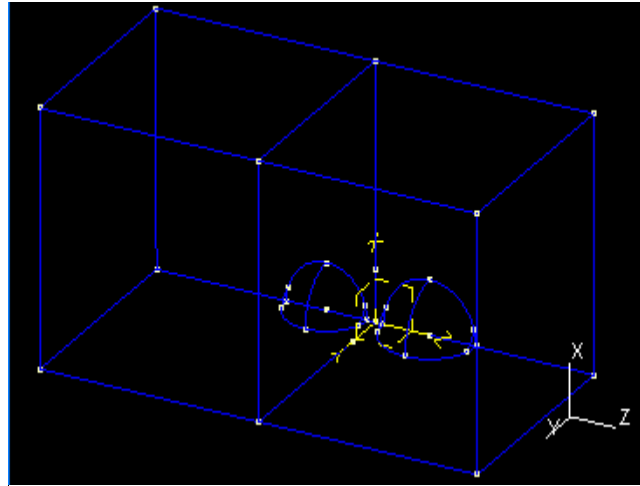


Figure 99 : Le logiciel de calcul par éléments finis procède au calcul sur une boîte contenant un quart de chaque particule

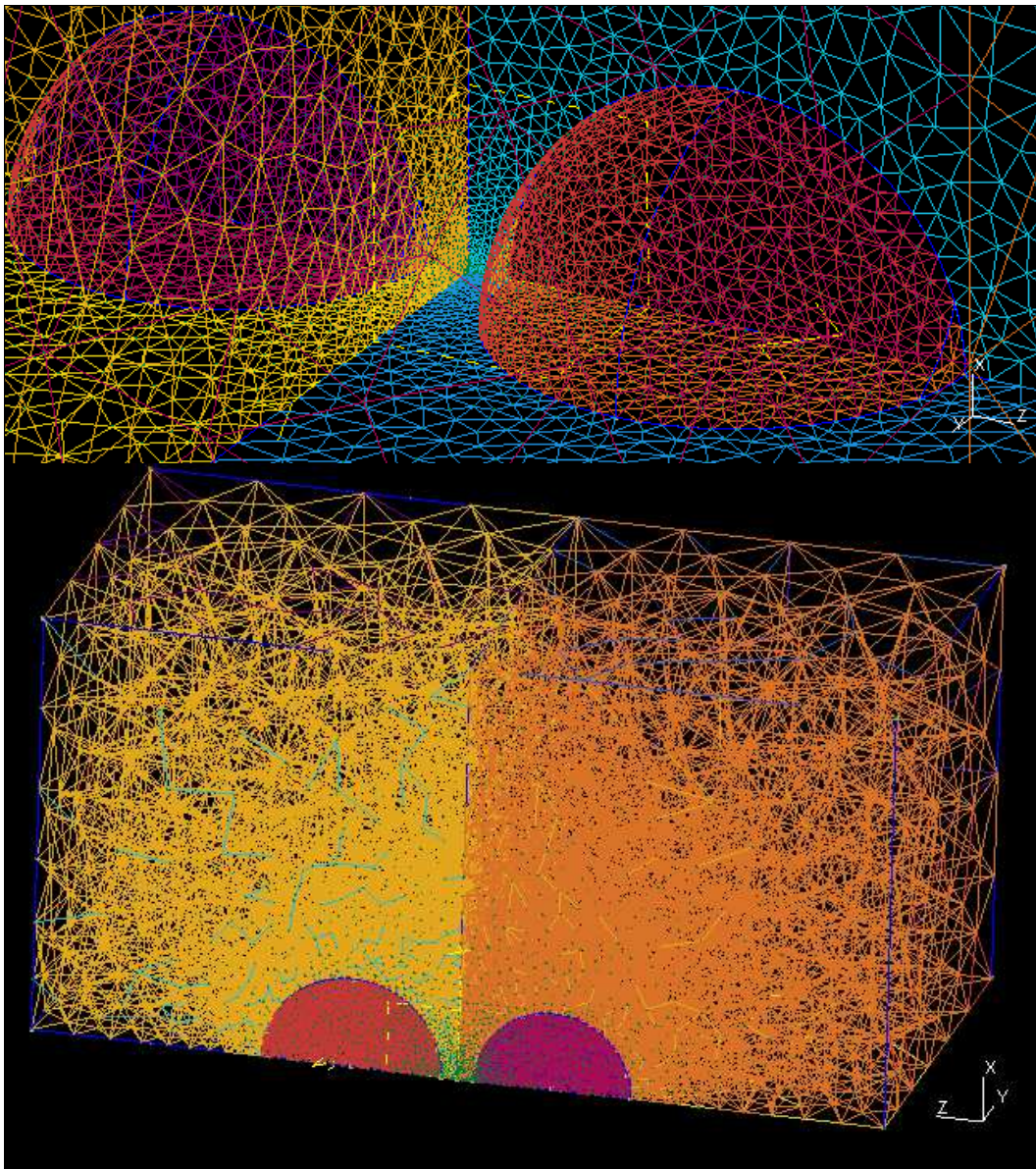
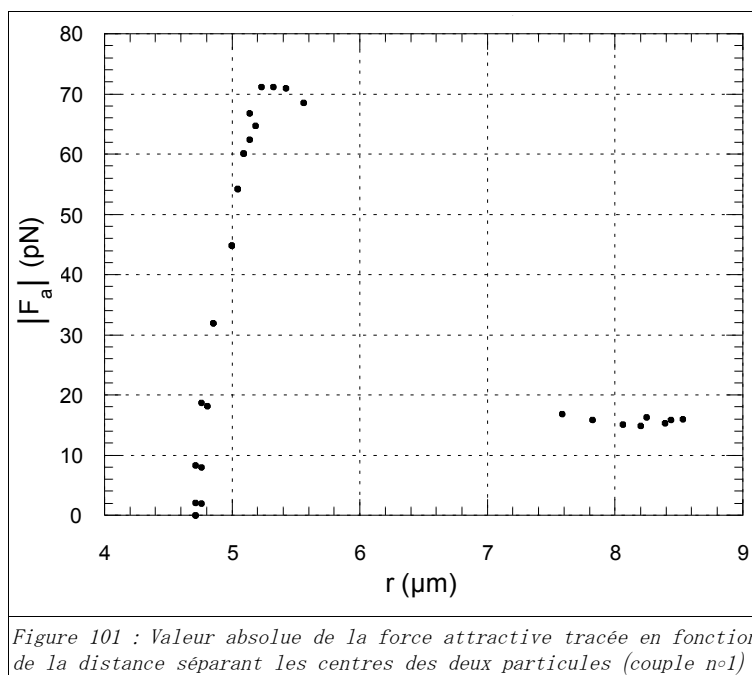


Figure 100 : Maillage 2D (en haut) et 3D (en bas)

Il nous faut donc également préciser les paramètres magnétiques des particules de fer que nous utilisons, à savoir, la perméabilité et l'aimantation de saturation du matériau ferromagnétique (voir paragraphe II.3.d du chapitre A p. 50). La perméabilité magnétique des particules de fer pur est de 7500. En ce qui concerne la valeur de l'aimantation de saturation, nous avons utilisé $\vec{M}_s = 1\,331\,800\text{ A/m}$. Voici, les résultats obtenus à l'issue des simulations (Figure 101) :



Cette méthode ne permet malheureusement pas de mettre en évidence la nature dipolaire de la force attractive à longue portée. En effet, c'est exactement dans cette zone que l'on observe une variation brutale de la distance r , ne permettant pas d'accéder à la force magnétique pour des valeurs de r comprise entre environ $3a$ et $4a$ environ.

Le saut dans la trajectoire peut s'interpréter aisément si l'on considère la forme générale de la force attractive que l'on cherche à déterminer. Par convention, une force attractive est précédée d'un signe « - ». Si l'on regarde plus en détail cette courbe (Figure 102), nous voyons que celle-ci est nulle à une distance donnée (ici $4,7\ \mu\text{m}$) et évidemment tend vers zéro pour les grandes séparations.

Elle présente donc un minimum et un point d'inflexion, pour des distances appelées r_m et r_i . La force magnétique répulsive entre deux particules est continûment décroissante en fonction du champ. On a représenté cinq courbes correspondant à cinq valeurs différentes du champ et représentant l'opposé de la valeur absolue de la force magnétique en fonction de la distance. Lorsque l'on augmente le champ, on a un équilibre entre la force magnétique $F_m(r)$ et la force attractive $F_a(r)$ pour des distances croissantes jusqu'à r_m , les courbes se croisent. Pour un champ supérieur ($H > H_m$) la force attractive décroît, par conséquent le nouvel équilibre des forces ne sera possible que pour une distance beaucoup plus grande, $r = r_3$, où les courbes se croisent à nouveau (il se peut aussi que ces courbes ne se croisent

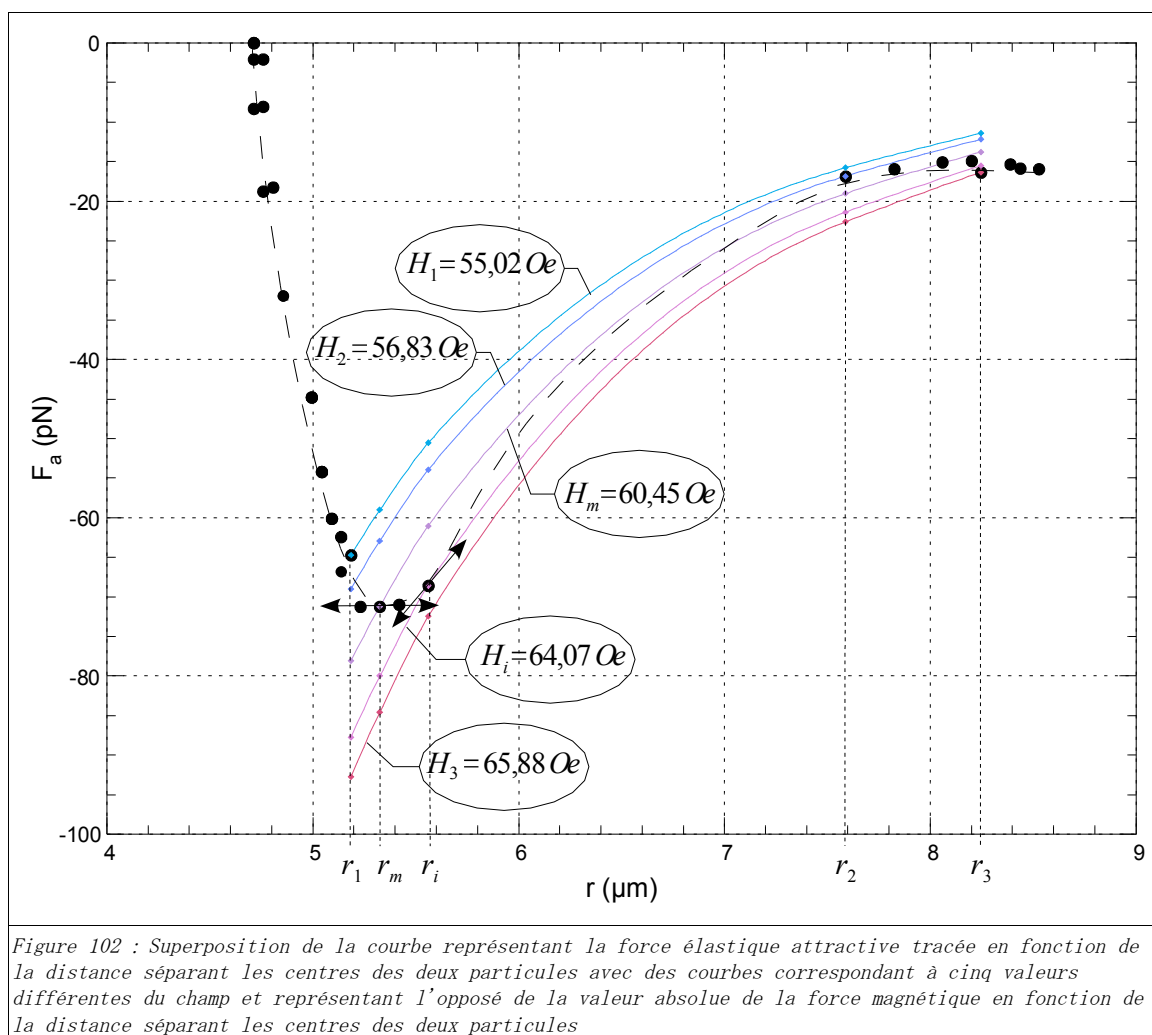


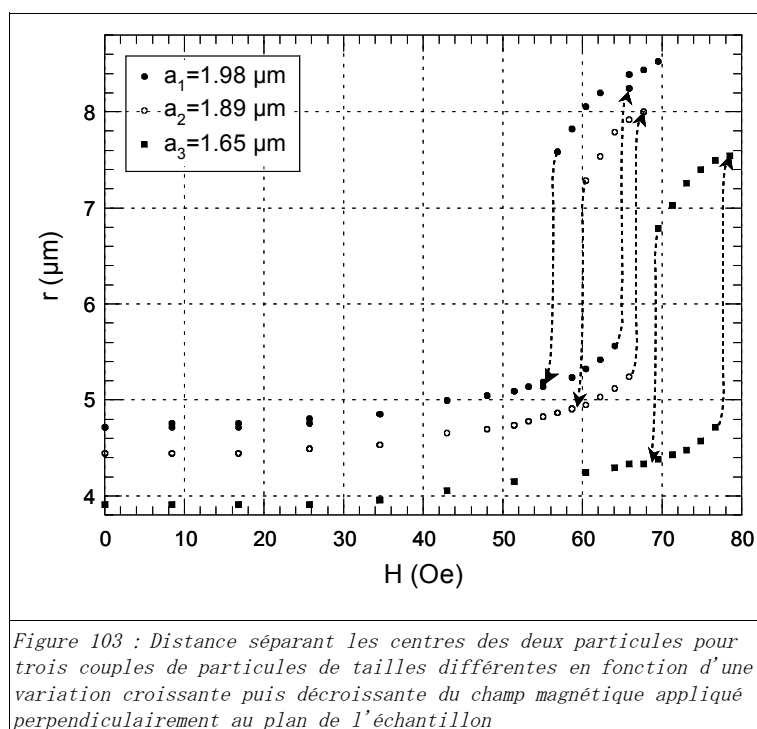
Figure 102 : Superposition de la courbe représentant la force élastique attractive tracée en fonction de la distance séparant les centres des deux particules avec des courbes correspondant à cinq valeurs différentes du champ et représentant l'opposé de la valeur absolue de la force magnétique en fonction de la distance séparant les centres des deux particules

plus ; alors la force répulsive étant toujours plus grande que la force attractive, les particules continueraient à s'éloigner jusqu'à ce que la friction visqueuse ou les interactions avec les autres particules les stoppe). En décroissant le champ, le phénomène inverse ($F_a(r) > F_m(r)$ quand H décroît) va se produire avec cette fois-ci un saut de r_2 à r_1 . La détermination de la force attractive est donc difficile dans cette zone (il faudrait rapidement changer le champ pour stopper les particules) mais cette expérience permet de déterminer précisément la force attractive jusqu'à son maximum et pour les grandes distances de séparation.

III.3.c) Résultats pour des couples de particules de différentes tailles

Nous avons réalisé cette expérience sur trois couples de particules de différentes tailles. Nous assistons à chaque fois au même phénomène d'hystérésis. Cette expérience est délicate à réaliser puisque, comme nous l'avons dit précédemment, il arrive que la courbe de force élastique ne croise plus la courbe de force magnétique au cours de l'éloignement des particules ; alors la force répulsive étant toujours plus grande que la force attractive, les particules continuent à s'éloigner jusqu'à ce que la friction visqueuse ou les interactions avec les autres particules les arrête. Nous ne pouvons donc pas monter trop haut en champ

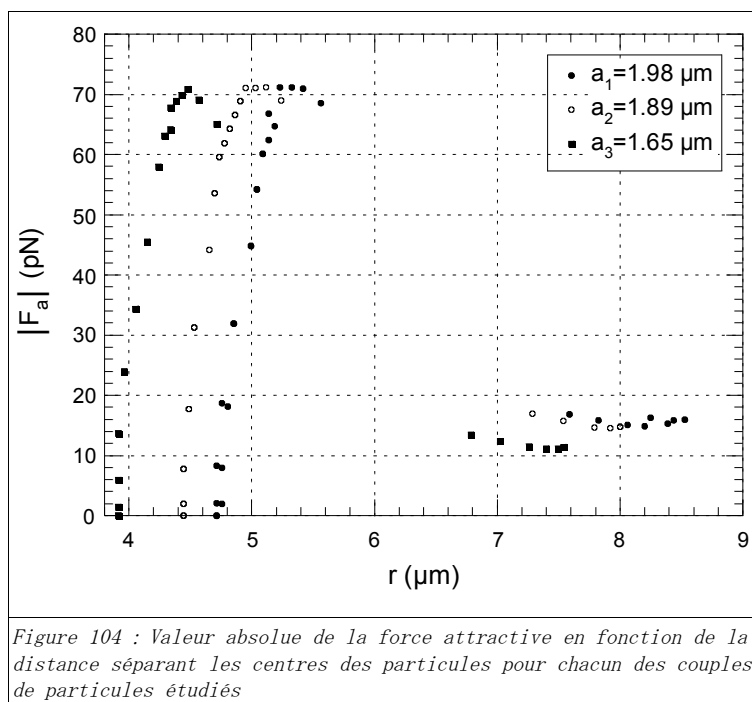
magnétique. Nous voyons sur les courbes présentées ci-dessous (Figure 103) et représentant la distance en fonction du champ magnétique, que pour assister à une brusque séparation des particules le système nécessite un champ d'autant plus fort que les particules sont petites.



En effet, on note que lorsque le champ croît, on assiste à ce saut pour une valeur de champ de $65,9 \text{ Oe}$ pour le couple n°1 de rayon moyen $a_1=1,98 \mu\text{m}$, de $67,7 \text{ Oe}$ pour le couple n°2 ($a_2=1,89 \mu\text{m}$) et de $78,5 \text{ Oe}$ pour le couple n°3 ($a_3=1,65 \mu\text{m}$). De la même façon, en champ décroissant, on assistera à une attraction brutale des particules pour un champ d'autant plus faible que les particules sont grosses.

Comme précédemment, cette mesure nous permet d'accéder à la force d'attraction via l'utilisation du logiciel de calcul par éléments finis qui permet de calculer la force magnétique entre les deux particules soumises au champ, perpendiculairement à l'axe reliant les centres des particules. Nous en avons reporté les résultats sur la figure 104.

Nous notons sur cette figure que quelle que soit la taille des particules étudiées, la force attractive atteint à chaque fois la même valeur maximale, à savoir 71 pN . Bien que la valeur obtenue soit sensiblement différente, ce phénomène est tout à fait en accord avec ce qui avait été observé par P. Poulin [Poulin 1997 (c)]. Nous reviendrons sur la différence observée au niveau des valeurs de la force dans le paragraphe suivant consacré à la comparaison de la méthode de mesure que nous utilisons à celle utilisée par P. Poulin ; et que nous avons reproduite sur les couples de particules 1 et 2. Notons, d'ores et déjà, que cette méthode de mesure paraît fiable puisque les seuls paramètres ajustables sont les paramètres magnétiques des particules et que ces derniers semblent avoir une très faible influence sur les résultats obtenus.



III.4. Comparaison des deux méthodes sur les couples de particules n°1 et 2

La comparaison des deux méthodes expérimentales utilisées afin de déterminer la force d'attraction à longue portée révèle, tout d'abord, un écart assez important au niveau des valeurs numériques de la force d'attraction. En effet, lors de la première méthode, la force d'attraction mesurée atteint en valeur absolue $1,9 \text{ pN}$ (Figure 95 p. 134). La seconde méthode nous donne une force attractive atteignant plus 70 pN (Figure 104 p. 141). Comme nous l'avons dit précédemment, dans la méthode n°2, les seuls paramètres ajustables sont les paramètres définissant les propriétés magnétiques des particules utilisées ; et ceux-ci ne semblent pas avoir d'influence significative sur les valeurs de la force. Dans la première méthode, le paramètre ajustable est la valeur de la viscosité. La différence constatée entre les deux méthodes pourrait donc être due à une mauvaise estimation de la viscosité utilisée dans la méthode n°1. Nous n'avons pas accès à la valeur de la viscosité qui est difficile à mesurer dans un cristal liquide, nous avons donc approximé la viscosité effective, utilisée lors du calcul de la force attractive, par la viscosité dynamique, à savoir 39 cP à 20°C . Cette valeur ne tient pas compte des fluctuations possibles de température, paramètre qui peut influencer de façon assez importante la valeur de la viscosité. Surtout, la viscosité utilisée ne tient compte ni de l'orientation du directeur nématique, qui tourne d'un angle $\pm\pi/2$, ni de la proximité des surfaces. En effet, le confinement étant très important, les effets des surfaces, et en particulier l'ancrage du cristal liquide sur la surface des particules et sur celle de la cellule génère sans doute une augmentation de la viscosité.

Nous avons donc cherché à recalculer la valeur de la viscosité. Pour ce faire, nous avons extrapolé les courbes obtenues par la seconde méthode afin d'obtenir les paramètres

d'ajustement B_1 et B_2 (respectivement pour les couples de particules 1 et 2) dans la zone où la force obéit à une loi de puissance en B/r^4 . Nous obtenons $B_1=61081$ et $B_2=49128$. Rappelons que nous avons obtenu, à partir de la méthode n°1 des paramètres de fit $A_1=2425,4$ et $A_2=1220,5$ respectivement pour les couples de particules 1 et 2 (Figure 95 p. 134). Pour réajuster la force attractive obtenue à l'issue de la méthode n°1 sur la base de celle obtenue à l'issue de la méthode n°2, il nous suffit donc de multiplier celle-ci par le facteur de proportionnalité B/A . Ainsi :

$$|F_a|_{\text{Méthode n}^\circ 2} = |F_a|_{\text{Méthode n}^\circ 1} * \frac{B}{A} = 3 \pi \eta_{\text{eff}}(\text{ajusté}) a v \quad (33)$$

Dans cette équation, $|F_a|_{\text{Méthode n}^\circ 1/2}$ sont les valeurs expérimentales obtenues à l'issue des expériences n°1 et 2 respectivement. Le paramètre a est le rayon moyen des particules, v la vitesse à laquelle les particules se rapprochent et $\eta_{\text{eff}}(\text{ajusté})$ la viscosité que nous cherchons à ajuster. Cette équation nous permet donc de déduire une valeur de viscosité de :

$$\eta_{\text{eff}}(\text{ajusté}) = \eta_{\text{eff}} * \frac{B_1}{A_1} = 0,982 \text{ N.s.m}^{-2} \quad (34)$$

Ceci équivaut à 982 cP pour le cristal liquide entourant le couple de particules n°1. Et de :

$$\eta_{\text{eff}}(\text{ajusté}) = \eta_{\text{eff}} * \frac{B_2}{A_2} = 1,57 \text{ N.s.m}^{-2} \quad (35)$$

Soit 1570 cP pour le cristal liquide environnant le couple de particules n°2.

Ces valeurs sont effectivement nettement supérieures à celle utilisées précédemment $\eta_{\text{eff}}=39 \text{ cP}$.

Compilons à présent les données obtenues grâce à la méthode n°2 avec les données obtenues en recalculant les valeurs de la force attractive issue de la méthode n°1, nous voyons sur ces courbes (Figure 105) que les deux méthodes donnent des résultats tout à fait en accord.

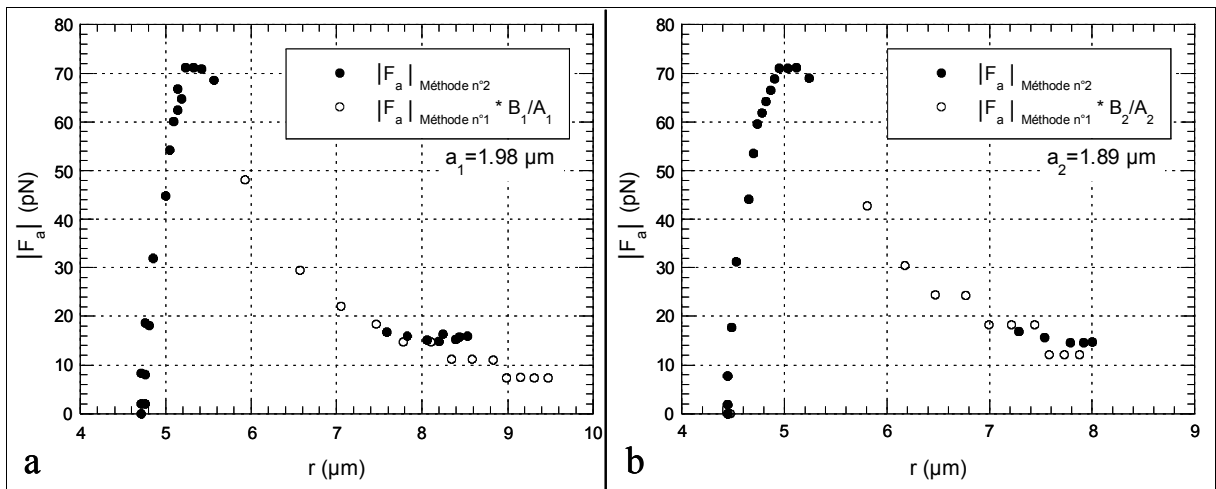


Figure 105 : Comparaison des forces attractives à longue portée obtenues par les deux méthodes expérimentales et tracées en valeur absolue en fonction de la distance r séparant les centres des deux particules de chacun des couples, a : couple de particules n°1, b : couple de particules n°2

Notons également que ces deux méthodes sont complémentaires. En effet, d'une part, dans la méthode n°1, le nombre de points dans la zone où $r < 3a$ est limité par le délai d'acquisition de la caméra. D'autre part, la méthode n°2 ne permet pas de mettre en évidence la nature dipolaire de la force puisque la distance de séparation varie brutalement dans cette zone ne donnant pas accès à la mesure de la force.

III.5. Origine élastique de la force attractive à longue portée

P. Poulin [Poulin 1997 (c)] a montré expérimentalement que la force attractive à longue portée était de la forme :

$$|F_a(r)| = \frac{CKa^4}{r^4} \quad (36)$$

Dans cette expression, C est une constante; a est le rayon de la particule; r , la distance séparant les centres des deux particules et K la constante élastique moyenne du cristal liquide. En prenant la moyenne des trois constantes élastiques du cristal liquide $K = 10 \text{ pN}$, ils ont pu déterminer expérimentalement que $C = 70$.

A l'aide d'une analogie électrostatique, Lubensky et coll. [Lubensky 1998] ont formulé une théorie concernant les forces élastiques attractives à longue portée régissant l'alignement des particules accompagnées chacune d'un défaut hyperbolique. Lorsque deux particules de rayon a situées respectivement en $r(0,0)$ et en $r(r, \theta)$ sont en interaction via des forces de type dipôle-dipôle, l'énergie d'interaction peut s'exprimer en fonction du moment dipolaire p_z et du potentiel d'interaction dipolaire $V_{pp}(\vec{r})$ selon l'expression :

$$U(\vec{r}) = 4\pi K p_z^2 V_{pp}(\vec{r}) \quad (37)$$

Ici, K est la constante élastique de Franck dans l'approximation de la constante unique, $V_{pp}(\vec{r}) = r^{-3} (1 - \cos^2 \theta)$ et $p_z = 2.04a^2$ a été déterminé théoriquement. La force interparticulaire peut alors être calculée à partir de la formule :

$$\vec{F}_a = -\frac{\partial U}{\partial \vec{r}} \quad (38)$$

On en déduit :

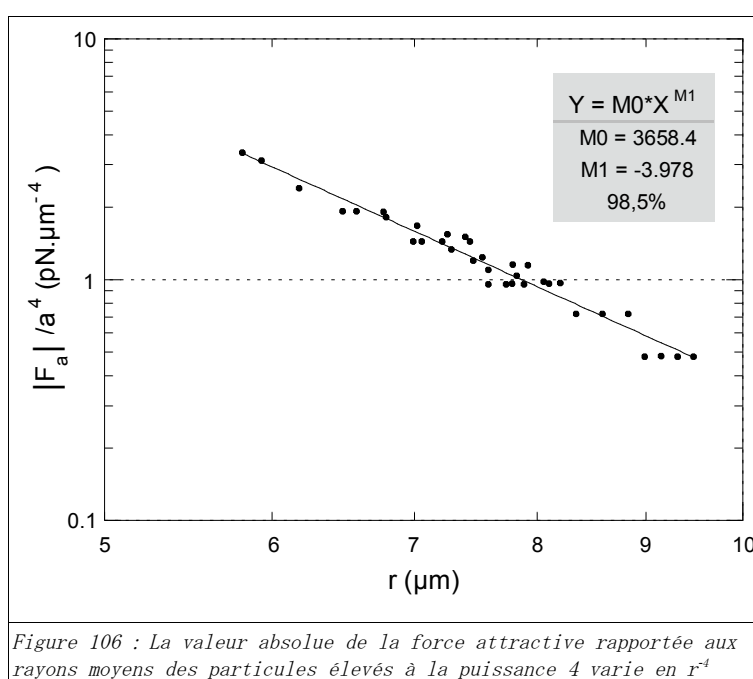
$$\vec{F}_a = \frac{12 \pi K p_z^2}{r^4} ((1 - 3\cos^2 \theta)\vec{e}_r - 2\cos \theta \sin \theta \vec{e}_\theta) \quad (39)$$

Dans cette équation, \vec{e}_r et \vec{e}_θ sont des vecteurs unitaires orthogonaux. Cette équation prédit le mouvement d'une particule située en $r(r, \theta)$. Dans le cas particulier où $\theta = 0$, il apparaît que la force dipolaire dépend de la distance de séparation r des centres des deux particules sur l'axe des z telle que :

$$|F_a(r)| = (2 * 12 * \pi * 2.04^2) * \frac{Ka^4}{r^4} = 313.6 * \frac{Ka^4}{r^4} \quad (40)$$

Cette théorie s'accorde donc à l'expérience. De la même façon, elle permet de montrer que $F_a(r)/a^4$ ne dépend pas de la taille des particules. Elle permet également d'accéder à la valeur théorique du paramètre C , à savoir $C=313.6$.

Afin de montrer que cette loi est également vérifiée sur notre système, nous avons compilé toutes les données obtenues précédemment et nous nous sommes intéressés pour chaque couple de particules aux valeurs de forces attractives correspondant à des distances de séparation centre à centre $r > 3a$. Nous avons ainsi tracé sur une même courbe $|F_a(r)|/a^4$ en fonction de r sur une échelle logarithmique afin de mettre en évidence la loi de puissance attendue (Figure 106) :



Nous voyons sur cette courbe que toutes les valeurs se situent sur une même droite en échelle logarithmique, indépendamment de la taille des particules. Ceci confirme l'origine élastique de la force attractive à longue portée.

Intéressons nous au paramètre du fit $M0$. D'après l'équation (28), on déduit que

$$M0 = CK \quad (41)$$

Le terme K correspond à la moyenne des trois constantes élastiques du cristal liquide K_1 , K_2 et K_3 . Sachant d'après [de Feo 1998] que $K_1=12.1 pN$, $K_2=6.53 pN$ et $K_3=15.3 pN$, on obtient alors $K=11.31 pN$. Nous pouvons alors en déduire la valeur du paramètre C :

$$C = \frac{3658.4}{11.31} = 323.5 \quad (42)$$

Cette valeur est donc en très bon accord avec la valeur déterminée théoriquement.

Notons qu'une autre équipe a publié récemment des résultats d'expériences qui, d'une part, permettent de confirmer que la force varie proportionnellement à $(a/r)^4$ lorsque $\theta=0$ et qui, d'autre part, permettent de déterminer la force en fonction notamment de l'angle θ [Yada 2004].

Pour conclure sur cette étude, résumons les résultats que nous avons obtenus. Nous avons tout d'abord vérifié la nature dipolaire de la force attractive à longue portée qui est, comme nous l'avons précisé, de nature purement élastique. Nous avons fait l'étude de cette contribution attractive à la force élastique grâce à deux méthodes expérimentales qui se sont révélées complémentaires. En compilant ces deux méthodes, nous avons ainsi pu avoir accès à cette contribution attractive depuis les grandes distances de séparation jusqu'à la distance d'équilibre. Notons enfin que le protocole expérimentale que nous avons élaboré, et qui consiste à mesurer les distances d'équilibre sous champ magnétique perpendiculaire permet d'accéder aux valeurs de force attractive en s'affranchissant du coefficient de viscosité qui semble varier d'une expérience à l'autre. Pour compléter l'étude de la force élastique induisant l'auto-organisation des particules sphériques au sein et via la matrice cristal liquide nématique, nous allons à présent nous intéresser à la contribution répulsive à courte portée de cette force. Cette contribution répulsive, rappelons-le, empêche le contact entre particules voisines au sein de la chaîne.

IV - Force répulsive à courte portée

Intéressons-nous, à présent, à la force répulsive à courte distance qui est due à la présence du défaut hyperbolique entre particules voisines et qui empêche leur contact, stabilisant ainsi la dispersion. Nous décrirons, tout d'abord, le dispositif expérimental que nous avons mis en place. Puis nous décrirons le principe de la mesure qui aboutit, par l'intermédiaire d'un logiciel de calcul par éléments finis, au calcul de la force répulsive à courte portée. Enfin, nous nous attarderons sur un phénomène de retour élastique observée au cours de cette expérience.

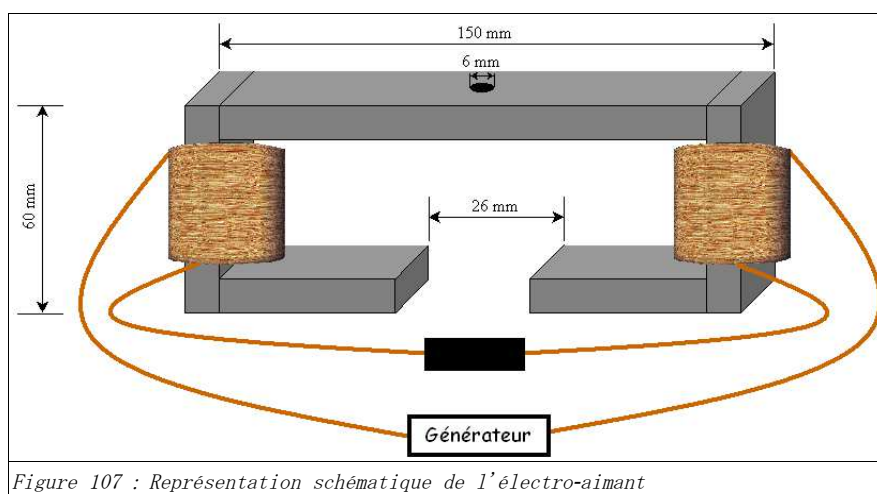
IV.1. Dispositif expérimental

IV.1.a) La cellule

Pour réaliser cette expérience, la surface des lamelles de verre constituant les cellules doit imposer un ancrage planaire parallèle. Pour obtenir ceci, nous avons procédé comme nous l'avons décrit précédemment. Les lames de verres ont été découpées à la taille de l'entrefer de l'électro-aimant.

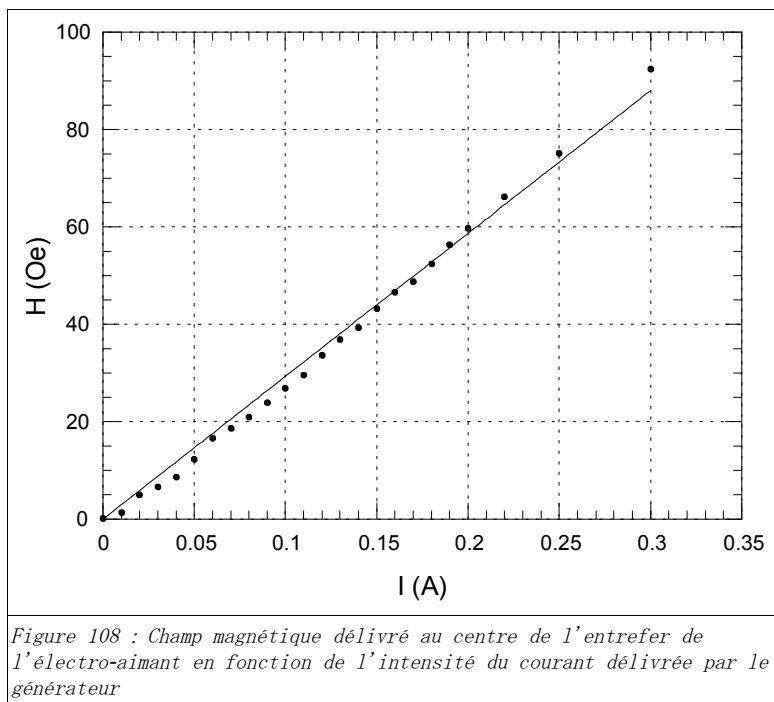
IV.1.b) L'électro-aimant

Pour obtenir le champ magnétique, nous avons utilisé un électro-aimant spécialement conçu et réalisé à cet usage par Mr Audoly et moi-même à l'atelier du LPMC (Figure 107). L'électro-aimant est constitué d'un noyau en fer doux dont les différents éléments sont assemblés avec des vis en inox. La section du noyau est parallélépipédique, ce qui permet à l'électro-aimant d'être posé de façon stable sur la platine du microscope. L'inconvénient de cette géométrie se situe au niveau du bobinage. Il faut en effet prendre quelques précautions afin que le fil de cuivre ne soit pas abîmé par les arêtes tranchantes. Nous avons donc intercalé, entre le noyau et le fil de cuivre, une feuille de Téflon assez épaisse. Nous avons ensuite enroulé le fil de cuivre autour du noyau en prenant soin d'obtenir des spires jointives. Chaque bobine est constituée de 500 spires.



L'échantillon est placé dans l'entrefer de l'électro-aimant de sorte que les alignements de particules soient dans la direction du champ que l'on va appliquer. L'électro-aimant est relié à un générateur de courant ELC DC power supply AL 924A. Il est placé sur la platine du microscope, ses dimensions ont été calculées dans cette optique, et un trou de 6 mm de diamètre a été percé dans l'élément supérieur afin de laisser passer la lumière du microscope. Il ne nous est malheureusement pas possible de positionner l'échantillon à mi hauteur de l'entrefer, là où le champ est sans doute le plus homogène. Toutefois, à l'échelle de deux particules, ce champ peut être considéré comme homogène. Nous avons mesuré le champ magnétique grâce à un Gauss-mètre à l'endroit où sera placé l'échantillon en fonction du courant délivré par le générateur. La figure 108 présente la caractéristique de l'électro-aimant que nous avons utilisé.

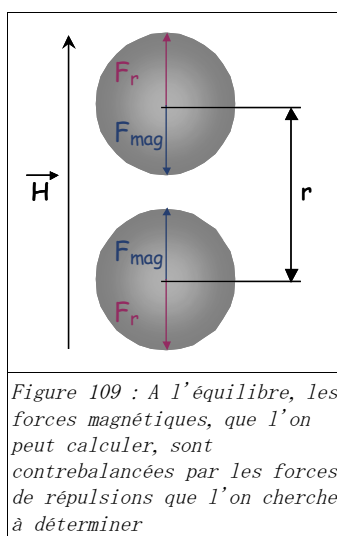
Nous voyons que le champ au centre de l'entrefer varie linéairement en fonction de l'intensité du courant qui passe dans les bobines de l'électro-aimant. Toutefois des variations du champ magnétique peuvent survenir entre deux expériences, notamment à cause de l'aimantation rémanente du noyau, donc pour limiter les erreurs, nous suivons l'évolution du champ magnétique au cours de l'expérience en plaçant la sonde du Gauss-mètre le plus près possible des particules que nous observons.



IV.2. Mesure sous champ magnétique parallèle

IV.2.a) Force répulsive par mesure de la distance d'équilibre sous champ magnétique parallèle

Intéressons nous à présent à la force élastique de répulsion à courte portée qui est due à la présence du défaut « hyperbolic hedgehog » et qui empêche le contact entre les particules. Afin de déterminer la force de répulsion à courte distance, nous appliquons un champ magnétique parallèle à l'axe reliant les centres des deux particules. L'expérience consiste à mesurer la distance qui sépare les centres des deux particules en fonction de la valeur du champ magnétique (Figure 109).



Pour réaliser cette expérience, nous avons placé la cellule dans l'entrefer de l'électro-aimant fabriqué spécialement pour cette expérience et nous observons les particules au microscope optique avec le maximum de grandissement. Pour optimiser la précision de la mesure, nous utilisons l'appareil photo numérique qui permet d'acquérir des images de très haute qualité. Nous mesurons ensuite la distance séparant les particules directement sur les images numérisées à l'aide du logiciel ANALYSIS. Dans ces conditions, un pixel correspond à $0,047 \mu m$.

IV.2.b) Résultats pour le couple de particules n°1

Sur la courbe (Figure 110), nous avons représenté la mesure de la distance qui sépare les centres des deux particules en fonction de la valeur du champ magnétique. Sur cette courbe, les distances sont mesurées avec une précision de l'ordre de $\pm 1 \text{ pixel}$, sachant qu'un pixel correspond à $0,047 \mu m$. Cette expérience a été réalisée sur le même couple de particule que précédemment (couple de particules n°1), c'est-à-dire un couple de particules dont le rayon moyen est de $a_1 = 1,98 \pm 0,03 \mu m$.

Nous voyons sur cette courbe que la distance r varie peu lorsque le champ est faible. Dans cette première zone, la force magnétique semble être insuffisante pour faire bouger les particules qui restent très proches de leur distance d'équilibre hors champ soit $r = 4,71 \mu m$, ce qui équivaut à $1,19 * 2a$.

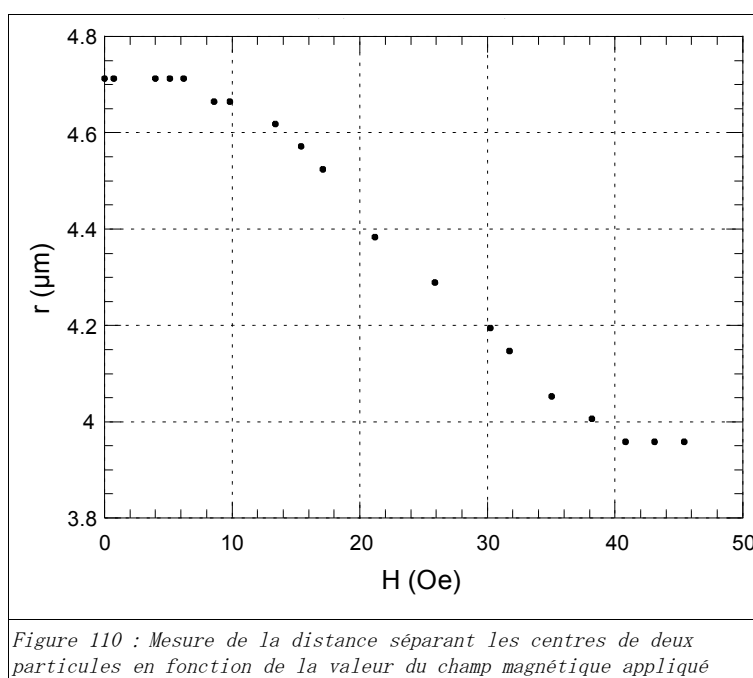


Figure 110 : Mesure de la distance séparant les centres de deux particules en fonction de la valeur du champ magnétique appliqué

Sous l'application du champ magnétique parallèle à l'axe reliant les centres des deux particules, on assiste ensuite à une diminution quasi linéaire de la distance quand le champ augmente. Quand les particules sont très proches, la distance r varie de façon plus faible, ce qui semble indiquer que la force de répulsion est plus grande à très courte portée. Aux plus forts champs, les particules semblent venir au contact.

A partir de ces données, nous avons calculé la force de répulsion élastique à courte portée. En effet, nous avons utilisé un logiciel de calcul par éléments finis qui permet de calculer la force magnétique entre deux particules soumises à un champ parallèle à l'axe reliant les centres des deux particules. Le système étant à chaque instant dans un état d'équilibre, la somme des forces agissant sur le système est nulle. En effet, à chaque instant, les forces magnétiques tendant à rapprocher les particules sont contre-balançées par les forces élastiques du cristal liquide, et on peut écrire :

$$\vec{F}_{\text{magnétique}} + \vec{F}_r = 0 \quad (43)$$

Notons qu'au dernier point mesuré, l'équilibre des forces est rompu et ce point est donc éliminé des calculs, mais nous y reviendrons plus en détail par la suite.

Ainsi, l'équilibre des forces nous permet, en calculant la force magnétique agissant sur les particules, d'avoir directement accès à la valeur de la force répulsive pour une distance r donnée. Comme précédemment pour le calcul de la force attractive, nous précisons les paramètres géométriques afin de créer un maillage tridimensionnel, puis les paramètres magnétiques des particules de fer que nous utilisons, à savoir, 7500 pour la perméabilité magnétique et $\vec{M}_s = 1\,331\,800 \text{ A/m}$ pour l'aimantation de saturation. Les résultats obtenus à l'issue des simulations (Figure 111) ont été tracés en fonction de la distance minimum d séparant les surfaces des deux particules :

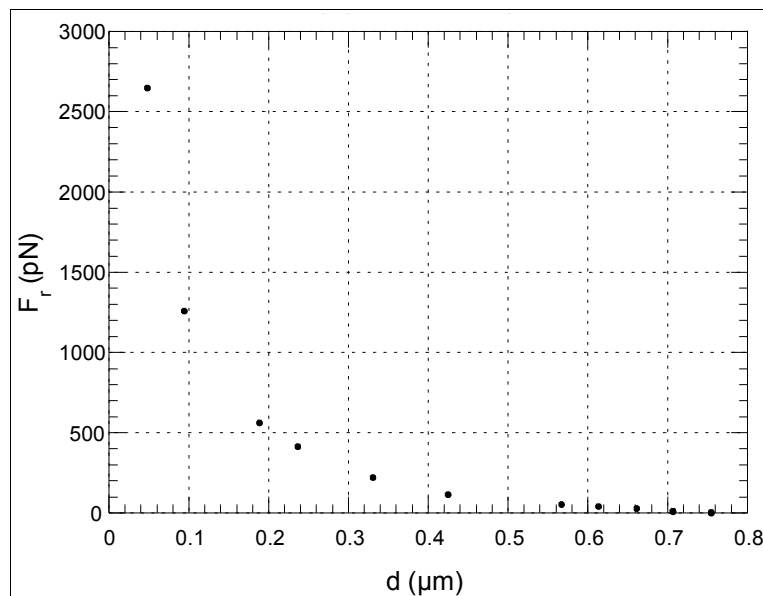


Figure 111 : Force élastique répulsive à courte portée tracée en fonction de la distance minimum séparant les surfaces des deux particules

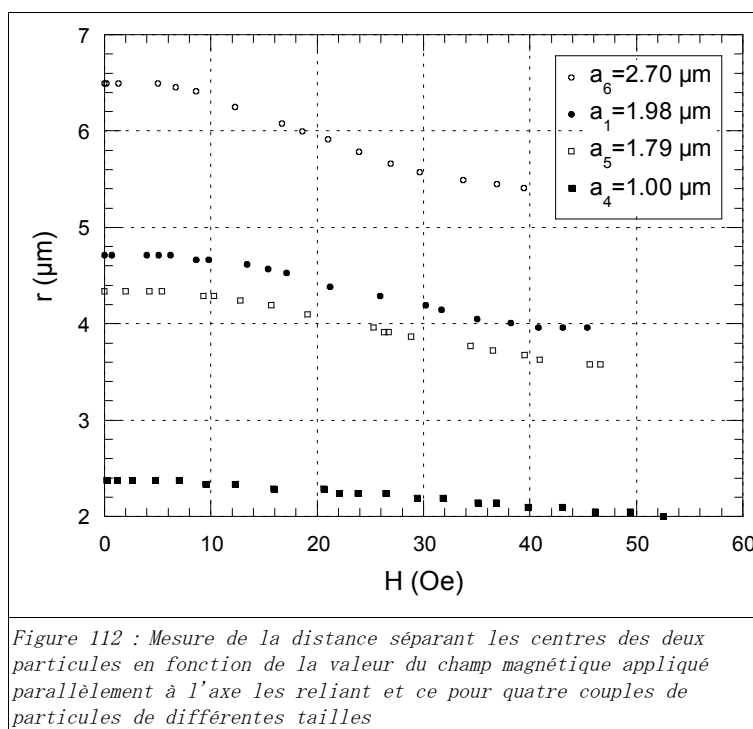
Nous voyons sur cette courbe que la force augmente de plus en plus rapidement lorsque les particules se rapprochent. Lorsque les particules sont très proches, c'est-à-dire lorsqu'elles sont quasi au contact, la force atteint des valeurs importantes, à savoir plus de 2600 pN. Notons que, par précaution, nous avons également éliminé les points pour lesquels le gap d est inférieur à la taille d'un pixel car nous ne pouvons pas déterminer d avec

précision et que la force magnétique varie très rapidement avec le gap, lorsque celui-ci est très faible.

Une analogie de notre système peut être tentée avec un système de deux billes reliées par un ressort. Le ressort serait associé au défaut « hyperbolic hedgehog » créé dans l'ordre nématique et qui sépare les particules. Cette analogie semble naturelle compte tenu des propriétés élastiques des cristaux liquides nématiques. Une contrainte extérieure est nécessaire pour comprimer un ressort, tout comme une force magnétique extérieure comprime notre système. Lorsque la force est supprimée, le ressort retourne à sa longueur initiale, tout comme les particules reviennent à leur position d'équilibre. La différence fondamentale entre ces deux systèmes réside dans le fait que, pour un ressort classique, la réponse varie linéairement avec la sollicitation, en d'autres termes la force de répulsion augmente linéairement avec le taux de compression. Ce n'est pas le cas pour notre système. En effet, la courbe montre que la force de répulsion est assez faible pour les distances interparticulaires proches de la distance d'équilibre et varie ensuite très rapidement lorsque cette distance séparant les particules devient faible.

IV.2.c) Résultats pour des couples de particules de différentes tailles

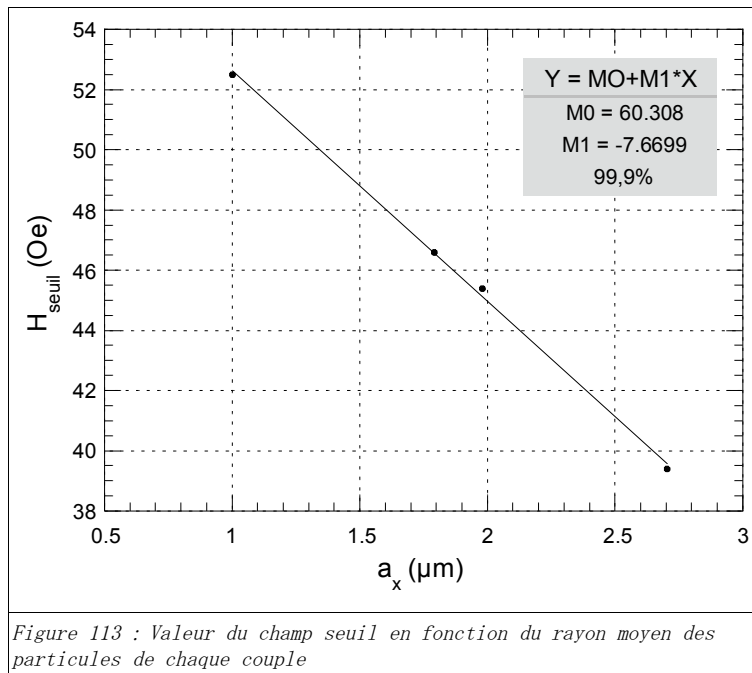
Nous avons réalisé la même expérience pour quatre couples de particules ayant des tailles différentes. Les résultats sont reportés sur la figure 112 :



Comme nous l'avons dit précédemment, lorsque la force magnétique est supprimée, les particules retournent à leur position d'équilibre. En réalité, lorsque le champ appliqué devient trop important, les particules se collent et ne retrouvent plus leur position d'équilibre.

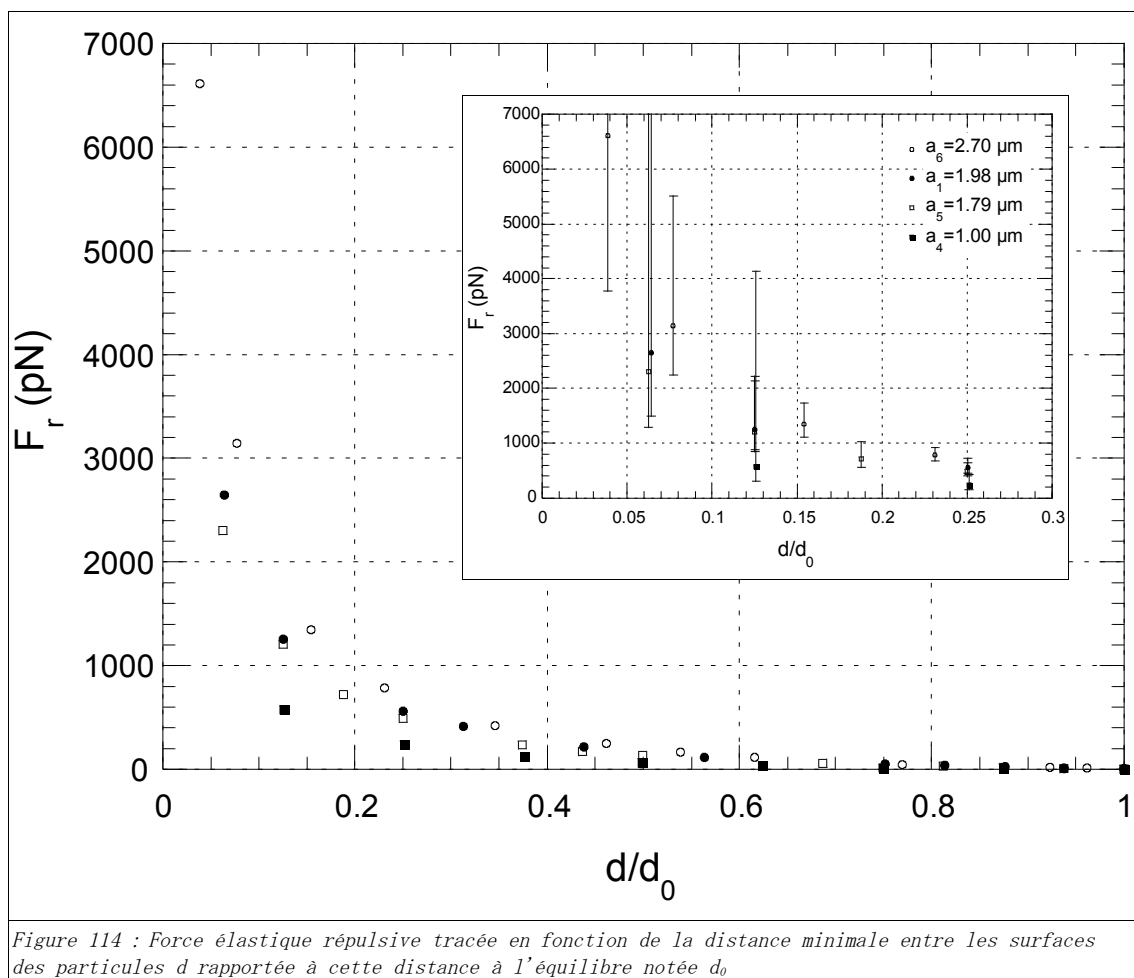
Ainsi, lorsque nous nous rapprochions du contact entre les particules, nous avons pris soin d'augmenter progressivement le champ appliqué et entre chaque point expérimental de couper le champ afin de déterminer le champ seuil qui engendrait ce phénomène de non retour. Nous voyons sur la figure 112, que la valeur du champ seuil, qui correspond aux derniers points à droite pour chacun des couples, est inversement proportionnelle à la taille des particules.

Afin de voir plus en détail ce phénomène, nous avons donc tracé les valeurs de champ seuil en fonction de la taille des particules sur la figure 113 :



Nous voyons que les points s'alignent sur une droite. Le champ seuil varie donc linéairement avec la taille des particules. Ceci nous permet donc de prévoir assez précisément le champ maximum applicable au système pour éviter que les particules ne se collent.

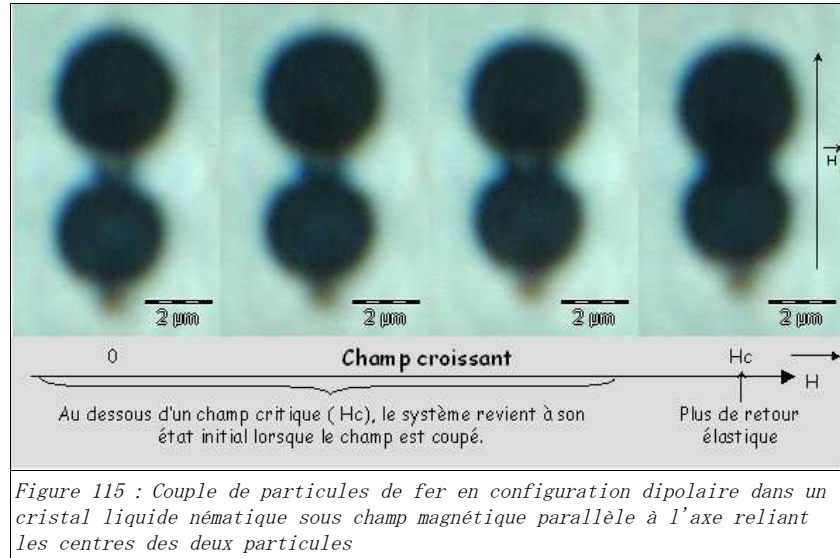
Au champ seuil, l'équilibre des forces est rompu. Nous éliminerons donc ce point lors du calcul de la force de répulsion. Nous présentons les résultats obtenus à l'issue des calculs de force magnétique, donc de la force répulsive sur la figure 114. Sur cette figure, nous avons tracé la force répulsive en fonction de la valeur d/d_0 . Le paramètre d représente la distance minimale entre les surfaces des particules et d_0 est la valeur particulière que prend le paramètre d à l'équilibre. Au vue des incertitudes, il semblerait que la force répulsive en fonction de la valeur de d/d_0 soit indépendante de la taille des particules.



IV.3. Retour élastique

Cette expérience a permis de mettre en évidence un phénomène intrigant (Figure 115). Lorsque l'on augmente le champ magnétique les particules se rapprochent. Si le champ est coupé, nous assistons à un retour élastique à la position d'équilibre. Mais au delà d'un champ seuil, ce phénomène de retour élastique n'est plus présent. Les particules, au lieu de revenir à leur position de départ, restent collées l'une à l'autre.

L'absence de retour élastique suggère la présence d'une force d'attraction supplémentaire dont l'effet est à très courte portée. Plusieurs contributions peuvent être à l'origine de ce phénomène.



Tout d'abord, les particules étant magnétiques, nous pourrions envisager la présence d'une force dont l'origine résiderait dans l'aimantation rémanente de celles-ci. Nous pourrions alors comparer les particules à deux petits aimants attirés l'un vers l'autre. Pour limiter la force de rémanence, nous avons pris soin de préparer les greffages des particules sans utiliser d'aimant, ce que nous faisons jusqu'à présent pour les rassembler. Le champ magnétique subi par les particules provient uniquement de l'électro-aimant utilisé au cours de l'expérience. Ainsi, le champ maximal appliqué est d'environ 50 Oe , ce qui est relativement faible. L'aimantation rémanente de ces particules soumises à un tel champ sera donc faible. Estimons la force d'interaction entre deux particules dont la rémanence serait maximale, c'est-à-dire pour des particules qui auraient atteint leur aimantation de saturation avant que le champ ne soit coupé. La force que nous allons estimer ici, sera donc une surestimation de la force magnétique rémanente pouvant entrer en jeu dans notre expérience. La valeur d'aimantation rémanente a été obtenue grâce à un magnétomètre à échantillon vibrant (Vibrating Sample Magnetometer : V.S.M.). Ces mesures ont été effectuées au sein du Laboratoire d'Optique et Magnétisme de l'Université de Versailles par Vladimir Cagnan et Marcel Guyot. L'aimantation résiduelle obtenue pour une particule de rayon $a_1 = 1,98 \mu\text{m}$ est $m_r = 5,33 \cdot 10^{-10} \text{ emu}$. D'après l'équation (23) décrite au paragraphe II.2.c du chapitre A p. 38, l'énergie d'interaction magnétique entre deux particules de même nature et de même taille portant un moment dipolaire magnétique m_r parallèle à l'axe reliant les centres des particules peut s'écrire :

$$E_M = \frac{-2m_r^2}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (44)$$

r étant la distance séparant les centres des deux particules et μ_0 la perméabilité du vide qui dans le système C. G. S. est égale à 1. La force magnétique peut alors être obtenue d'après la relation :

$$F_M = -\frac{dE_M}{dr} \quad (45)$$

Donc :

$$F_M = \frac{-6m_r^2}{4\pi\mu_0 r^4} \quad (46)$$

Nous estimons donc la force magnétique maximale, dont l'origine réside dans l'aimantation résiduelle des particules, en prenant une distance r séparant les centres des particules égale au diamètre moyen des particules, c'est-à-dire, en considérant que les particules sont accolées l'une à l'autre. La valeur obtenue est donc de :

$$F_M = -0,034 \text{ pN} \quad (47)$$

Cette force est bien de nature attractive mais elle est négligeable devant la force de répulsion mesurée juste avant que les particules ne se collent. Cette force peut contribuer au phénomène de non retour élastique mais n'est en aucun cas à l'origine du phénomène.

Notre système est assez complexe. En effet, les particules sont greffées avec des molécules hydrocarbonées à longues chaînes portant chacune une paire d'ions et dispersées dans le cristal liquide nématique. Sur la figure 116, nous avons représenté les surfaces de deux particules quasi au contact, greffées avec les molécules longues hydrocarbonées, les petites flèches symbolisant les paires d'ions portées par les têtes de chaque molécule, et entourées de molécules de cristal liquide représentées sous forme de bâtonnets.

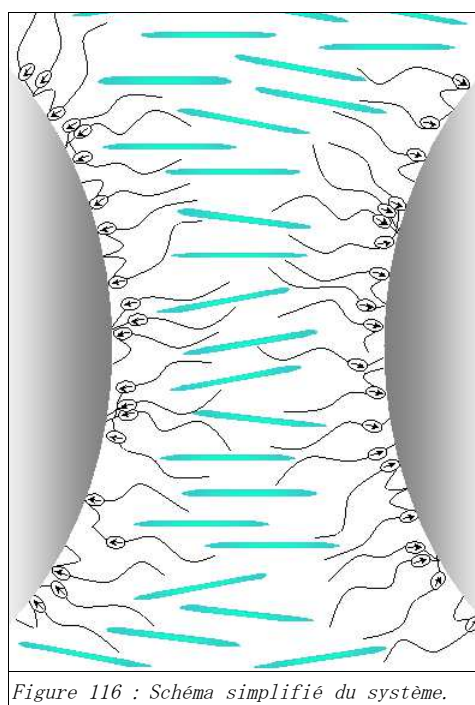


Figure 116 : Schéma simplifié du système.

Beaucoup d'autres forces à courtes et très courtes distances peuvent donc contribuer au phénomène, puisque les particules sont à cet instant très proches l'une de l'autre. En effet, les particules sont sans doute séparées seulement de quelques épaisseurs moléculaires soit d'environ 4 nm . Cette estimation correspond à l'épaisseur des couches greffées sur les deux particules à laquelle nous avons ajouté l'épaisseur d'une couche nématique en d'autre termes la

longueur d'une molécule de cristal liquide nématique, celle-ci pouvant être légèrement interdigitée dans les couches de polymère. Toutes les forces pouvant intervenir ont été très bien décrites par J. N. Israelachvili [Israelachvili 1991].

Deux particules sphériques, quelles qu'elles soient, dispersées dans un fluide interagissent entre autre par l'intermédiaire des interactions de van der Waals. Toutes les molécules et les atomes possèdent un moment dipolaire instantané. Ce moment dipolaire instantané a pour origine la fluctuation quantique des nuages d'électrons autour des noyaux. L'interaction de van der Waals macroscopique entre deux surfaces solides peut être déduite des interactions de van der Waals microscopiques entre les molécules et atomes qui la composent. En première approximation, on peut supposer qu'elles sont additives et additionner toutes les interactions existant entre les molécules de la première surface et les molécules de la deuxième surface. Le résultat dépend des géométries des deux surfaces considérées. Ainsi, pour deux particules sphériques de rayons r_1 et r_2 dont les surfaces sont séparées par une distance minimum d , la force d'interaction s'exerçant entre ces deux particules s'écrit selon Hamaker [Hamaker 1937] :

$$F_{vdW} = \frac{A}{6} \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \frac{1}{d^2} \quad (48)$$

Le calcul de cette force nécessite la connaissance de la constante de Hamaker A donnée par la formule de Gregory [Gregory 1969] :

$$A = \frac{3k_B T}{4} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \right)^2 + \frac{3h \nu_e (n_1^2 - n_2^2)^2}{16 \sqrt{2} (n_1^2 + n_2^2)^{3/2}} \quad (49)$$

La force de van der Waals entre deux particules de même nature (milieu 1) dispersées dans un fluide quelconque (milieu 2) est toujours attractive. Les valeurs pour les particules de fer sont issues du Handbook de chimie et physique [Handbook 1981] et sont $\varepsilon_1=14.2$ et $n_1=2.26$. Celles utilisées pour le cristal liquide nématique sont $\varepsilon_2=12.1$ et $n_2=1.6338$ et correspondent aux moyennes des valeurs des indices anisotropes données par le fournisseur. De plus, typiquement $\nu_e=3.10^{15} s^{-1}$. De là, nous calculons la valeur de la constante de Hamaker A à température ambiante :

$$A = 7.2 * 10^{-20} J \quad (50)$$

On peut alors en déduire la force de van der Waals entre les deux particules du couple n°1 séparées d'une distance $d=4 nm$:

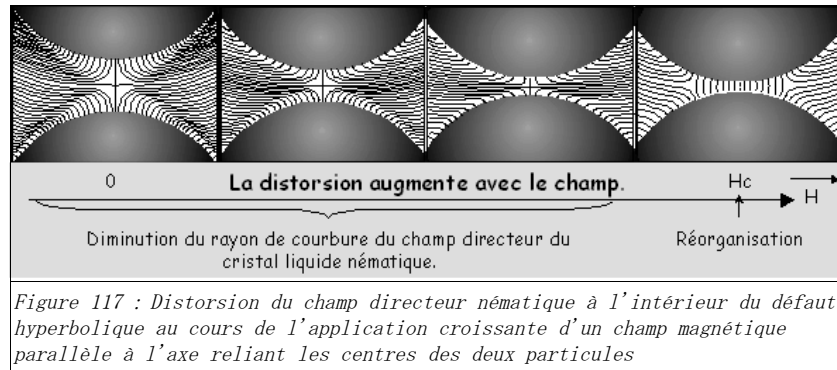
$$F_{vdW} = 741 pN \quad (51)$$

La force de van der Waals devient relativement importante lorsque les particules sont proches. Cette force, bien que plus faible, est du même ordre de grandeur que la force de répulsion que nous avons pu mesurer avant le seuil de non retour et qui était de $2649 pN$ pour une distance $d=0,047 \mu m$. Notons que la force de répulsion avant le seuil de non retour augmente lorsque la distance d diminue.

Les particules étant greffées avec des molécules hydrocarbonées à longues chaînes, il faut également tenir compte de la répulsion stérique d'origine entropique qui est due au mouvement des chaînes. Les interactions stériques apparaissent lorsque les deux surfaces sont séparées d'une distance de l'ordre de deux fois l'épaisseur des couches greffées ou moins ; c'est-à-dire lorsque les couches greffées sont en contact ou s'interpénètrent. Cette interaction, de nature répulsive, ne peut pas être à l'origine du phénomène de non retour. Lorsque les couches entrent en contact, des interactions attractives peuvent engendrer l'adhésion des particules ([Raphaël 1992], [Brown 1993], [Creton 1994], [Deruelle 1995]). Tout d'abord, des forces attractives de van der Waals entre les chaînes peuvent induire petit à petit une interpénétration rendant le contact de plus en plus adhésif. Des boucles peuvent également se former entre ces chaînes ce qui a pour effet de renforcer l'adhésion. Notons cependant que les chaînes sont relativement courtes et rigides, ce qui limite la probabilité de former des noeuds entre les chaînes, phénomène très fréquent dans le cas des chaînes de polymères à haute poids moléculaire. Ces deux dernières interactions sont cinétiquement dépendante. Le phénomène de non retour que nous observons semble quant à lui instantané. Ces interactions ne sont donc sans doute pas à l'origine du phénomène. Enfin, un autre effet, connu sous le nom d'attraction de pontage, apparaît lorsque des fonctions, restées libres sur les molécules greffées, réagissent avec la surface de la seconde particule de fer créant ainsi un pont entre les deux particules. Notons que dans le cas présent, les molécules greffantes possèdent des fonctions actives à l'une seulement des deux extrémités. Il en découle que, même dans l'hypothèse d'une croissance du film en trois dimensions, les fonctions susceptibles d'induire un pontage entre les particules restent proches de la première surface et implique une interpénétration totale des couches, à laquelle doit peut-être s'ajouter une compression. De ce fait, un phénomène de pontage semble très peu probable.

D'autre part, les molécules greffées à la surface des particules portent chacune une paire d'ions. Si l'on rapproche l'une de l'autre ces deux surfaces chargées, il apparaît entre elles une répulsion de nature électrostatique. Cette répulsion apparaît dès que les deux couches de contre-ions commencent à se recouvrir. Ces ions étant, à priori, au proche voisinage de la surface et pour la même raison que précédemment, à savoir à cause de l'épaisseur du film, il est peu probable que cette répulsion entre en jeu.

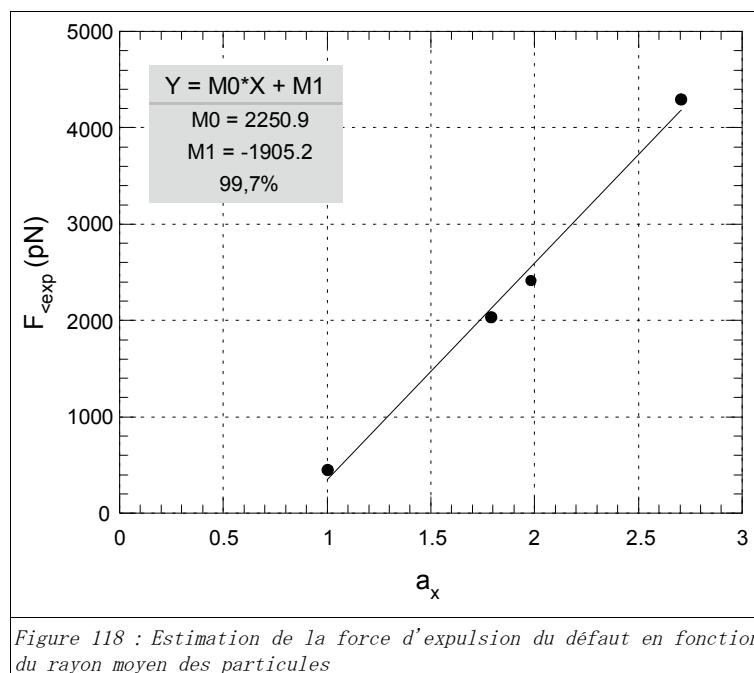
Une ultime possibilité peut alors être envisagée. Il est possible que le défaut qui engendre la répulsion disparaisse. Essayons d'analyser qualitativement ce qui se passe pendant l'expérience (Figure 117). Le champ magnétique force les particules à se rapprocher. Ceci engendre un excès d'énergie dû à la diminution du rayon de courbure à l'intérieur du défaut. Le retour élastique est dû à la restitution de cette énergie. Lorsque les particules sont très proches, le rayon de courbure à l'intérieur du défaut devient très important et il est possible que le système minimise l'énergie élastique en se réorganisant. On assisterait alors à la disparition du défaut ce qui permettrait d'expliquer l'absence de retour élastique à partir d'une valeur critique du champ magnétique.



Le défaut « hyperbolic hedgehog » serait donc expulsé. A partir des mesures que nous avons effectuées, il nous est possible d'estimer la force magnétique minimale qu'il faut appliquer au système pour expulser le défaut. Au champ seuil, l'équilibre des forces est rompu, par contre le point juste avant ce champ critique nous renseigne sur la force d'expulsion du défaut, puisque la force d'expulsion du défaut F_{exp} sera supérieure à la force en ce point que l'on notera $F_{<\text{exp}}$.

$$F_{\text{exp}} > F_{<\text{exp}} \quad (52)$$

Nous cherchons donc à obtenir une borne inférieure afin d'estimer la force d'expulsion du défaut. Pour une valeur fixée du champ externe, la force magnétique diminue lorsque la distance entre les particules augmente. Afin d'éviter de surestimer la borne inférieure $F_{<\text{exp}}$, et compte tenu des incertitudes de mesures, nous avons choisi de calculer la force juste avant le champ seuil pour une distance d séparant les surfaces des particules de 1.5 pixels , soit $0,071 \mu\text{m}$. Les distances que nous avons mesurées alors, étaient de 0 ou 1 *pixel* donc $d \leq 0,047 \mu\text{m}$. Nous avons tracé, sur la figure 118, les valeurs de $F_{<\text{exp}}$ en fonction de la taille des particules.



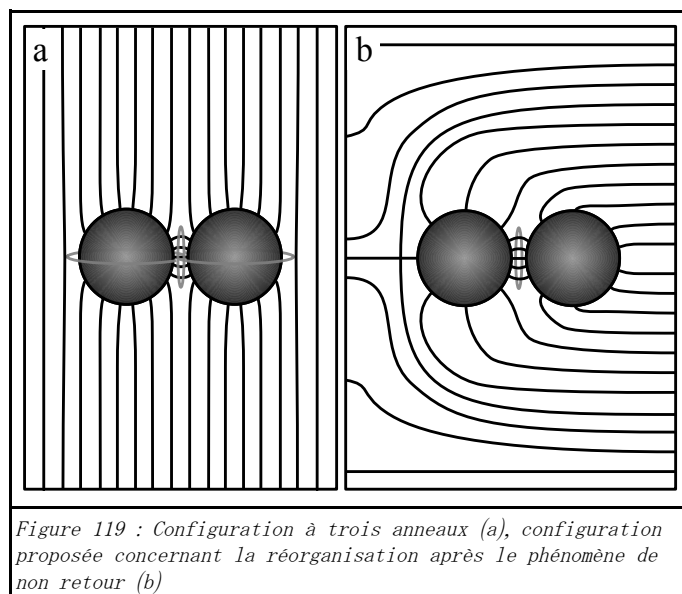
Nous voyons que la force d'expulsion du défaut varie linéairement en fonction de la taille des particules. D'autre part, nous pouvons noter que cette droite ne passe pas par l'origine. Grâce aux paramètres d'ajustement, nous pouvons déduire que pour des particules de rayon 850 nm , la force d'expulsion est nulle. Cette courbe, représentant la borne inférieure de la force d'expulsion du défaut, le rayon pour lequel cette force d'expulsion s'annule sera sans doute $a < 850 \text{ nm}$. Ceci pourrait signifier que pour des particules d'une telle taille, le défaut de type « hyperbolic hedgehog » est instable. Cette valeur est tout à fait cohérente avec ce qui a été prédit théoriquement, à savoir que le défaut « hyperbolic hedgehog » devient instable pour les petites particules ($a < 720 \text{ nm}$ typiquement) préférant se réorganiser en un défaut quadrupolaire de type « saturn ring ».

A présent, considérons, comme nous l'avons fait précédemment, le couple 1 de rayon moyen $a_1 = 1,979 \text{ }\mu\text{m}$, nous voyons que la force qu'il faut imposer au système pour expulser le défaut est :

$$F_{\text{exp}} > 2420 \text{ pN} \quad (53)$$

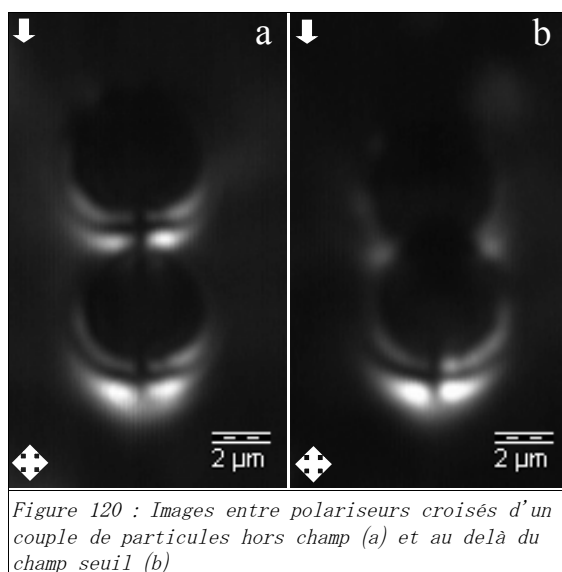
Cette valeur, sous-estimée, est déjà supérieure aux valeurs de force attractive à très courte portée que nous avons pu estimer précédemment. Les forces attractives à courte portée dont l'origine provient des interactions de van der Waals entre les particules ne sont pas négligeables mais n'excluent pas l'hypothèse qu'une réorganisation du cristal liquide autour des particules est à l'origine du phénomène de non retour que nous observons.

Dans cette hypothèse, le défaut « hyperbolic hedgehog » se transformerait en une nouvelle configuration comme nous l'avons décrit dans le cadre de droite sur la figure 117. Il a été montré que dans la phase isotrope du cristal liquide, l'ancrage sur des particules sphériques induisait ce type de configuration même si ce n'était pas nécessaire topologiquement ([Borstnik 1999], [Borstnik 2000], [Galatola 2001]). L'interaction élastique entre ces deux particules a également été calculée. Plus récemment ([Grollau 2003], [Guzman 2003], [Kim 2004]), des simulations numériques ont permis de mettre en évidence les distorsions du champ directeur nématique autour des particules lorsque celles-ci sont très proches l'une de l'autre et ce en phase isotrope comme en phase nématique. Dans cette étude, le cristal liquide est confiné entre deux plans horizontaux imposant un ancrage perpendiculaire aux nématogènes et la présence des particules induit des défauts de type « saturn ring ». Lorsque les particules sont suffisamment proches, une nouvelle configuration a été identifiée. Dans cette configuration (Figure 119a), un troisième anneau situé entre les deux particules apparaît perpendiculairement à l'axe reliant les centres des deux particules. Ceci est tout à fait similaire à ce que nous avons proposé précédemment (Figure 119b).



Ils ont également calculé l'interaction élastique entre les deux particules. Ils ont montré que cette interaction élastique commençait à être effective pour une dizaine de longueurs moléculaires, qu'elle était attractive à longue distance et qu'elle était répulsive à courte distance. Dans cette configuration, le potentiel d'interaction présente donc un minimum pour une distance d d'une longueur moléculaire. Ceci renforce l'idée qu'au dessus d'un champ seuil, le défaut hyperbolique est expulsé et que le cristal liquide préfère se réorganiser afin de minimiser son énergie élastique.

Cette réorganisation et la configuration que nous avons proposée est confortée par les images optiques entre polariseurs croisés (Figure 120). Avant l'application du champ magnétique, on voit distinctement les deux défauts hyperboliques (Figure 120a). Au delà du champ seuil, lorsque les particules ne se séparent plus, le défaut hyperbolique qui était entre les particules semble avoir été expulsé alors que l'autre est toujours présent (Figure 120b). On distingue entre les particules une zone lumineuse correspondant à la distorsion du directeur nématique dans le plan séparant les particules, ce qui conforte notre proposition.



Pour voir le défaut hyperbolique se reformer, il faudrait appliquer une force répulsive afin de contrebalancer d'une part la force d'expulsion du défaut qui est relativement élevée mais également les forces attractives dues aux distorsions élastiques du directeur nématique dans cette nouvelle configuration ainsi que les forces de van der Waals entre les deux particules. Même en appliquant un cisaillement au système, nous avons observé qu'il était très difficile de séparer les particules et d'obtenir la réapparition du défaut hyperbolique.

V - Potentiel d'interaction

Nous avons tenté de réunir les informations obtenues précédemment afin de tracer le profil général d'interaction entre deux particules en configuration dipolaire dans un cristal liquide nématique. Ceci nous permettra d'en déduire le potentiel d'interaction.

Nous avons donc voulu réunir, sur une seule et même courbe, les composantes répulsive et attractive de la force. Ayant réussi à réaliser les trois expériences décrites précédemment sur le même couple de particules (couple de particule n°1), nous avons donc pu tracer, à partir des courbes présentées précédemment (Figure 105 p. 142 et Figure 112 p. 150), la courbe représentant les contributions attractive à longue portée et répulsive à courte portée de la force d'interaction entre deux particules en configuration dipolaire dans un fluide anisotrope. Par convention, la contribution répulsive est positive alors que la contribution attractive sera précédée d'un signe « - ».

A cette courbe, nous avons superposé la courbe représentant le potentiel d'interaction $U(r)$. Le potentiel d'interaction est égal au travail effectué pour amener les particules à la distance r l'une de l'autre en partant de l'infini et est relié à la force d'interaction $F(r)$ par la relation :

$$U(r) = \int_r^{\infty} F(r) dr \quad (54)$$

Sur la figure 121, nous avons donc tracé la force en fonction du paramètre $r/2a$. Nous avons également tracé dans l'encadré les fonctions $F(r)$ et $U(r)$ que nous avons agrandies afin de mettre en avant certains paramètres.

La courbe révèle, pour des particules de rayon moyen $a_1 = 1,98 \mu m$, un puits de potentiel où l'énergie est minimum, valant $U(r) \approx -166.9 pN \cdot \mu m$, et ce pour la distance d'équilibre $r_0 \approx 1,19 * 2a$. Le minimum du potentiel correspond à l'inversion de l'interaction. Au-dessous de ce point, l'interaction est répulsive, au-dessus, elle est attractive. Enfin, nous voyons que la force, tout comme le potentiel tendent vers zéro lorsque la distance de séparation tend vers l'infini.

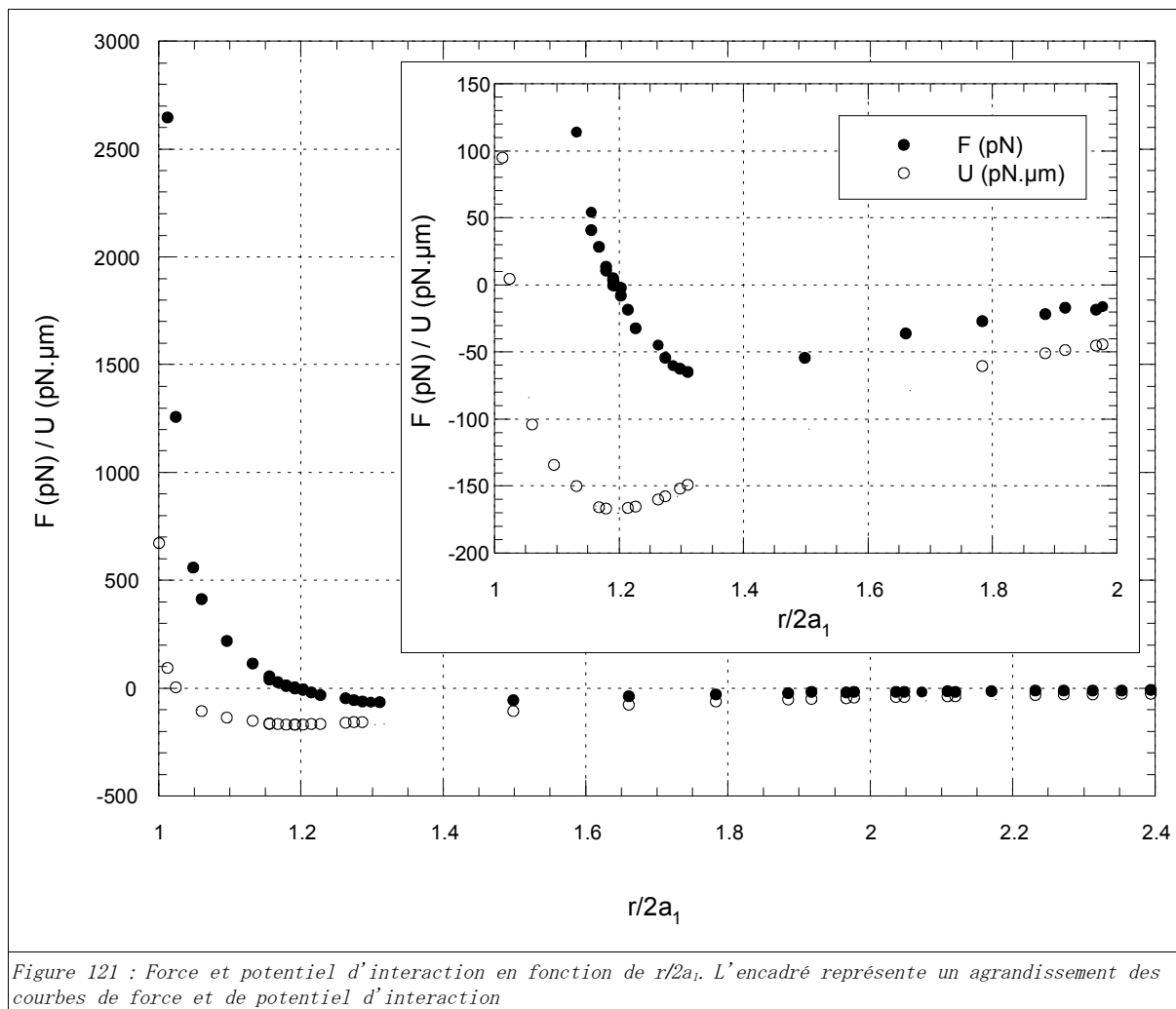


Figure 121 : Force et potentiel d'interaction en fonction de $r/2a_1$. L'encadré représente un agrandissement des courbes de force et de potentiel d'interaction

En résumé, le composite, que nous avons élaboré, est un système particulièrement bien adapté à l'étude des forces élastiques anisotropes régissant la structuration des particules colloïdales au sein d'une matrice cristal liquide nématique. Grâce à l'application d'un champ magnétique et en menant ces expériences sous microscope, il nous a été possible, via un logiciel de calcul de force magnétique, de déterminer le profil du potentiel d'interaction entre deux particules, engendrant des distorsions de nature dipolaire au sein de la matrice cristal liquide, en fonction de la distance qui les sépare.

CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons obtenu l'auto-organisation de particules magnétiques dans une matrice cristal liquide en mettant à profit les interactions élastiques issues de distorsions, ayant un caractère dipolaire, du champ directeur nématique. Ces distorsions sont induites par la présence de particules suffisamment grosses et dont la surface génère un ancrage homéotrope suffisamment fort. Nous nous sommes donc tout particulièrement intéressés à la surface du fer et aux traitements pouvant permettre d'engendrer un ancrage homéotrope des molécules de cristal liquide nématique en contact avec la surface. Après avoir caractérisé les ancrages obtenus sur la surface de plaques de fer, nous avons adapté les traitements aux particules magnétiques. Nous nous sommes donc ensuite intéressés aux dispersions des particules traitées dans une matrice cristal liquide et aux différentes structurations de particules qui en résultent. Ayant réussi à obtenir, par l'introduction de particules magnétiques traitées de façon adéquate, des distorsions du directeur nématique ayant un caractère dipolaire, nous nous sommes intéressés au profil de la force d'interaction entre deux particules. Cette force d'interaction est d'origine élastique et elle aboutit à la structuration en chaînes des particules dispersées, les particules à l'intérieur des chaînes étant séparées de leurs voisines par la présence d'un défaut topologique.

Les premiers résultats, que nous avons obtenus, concernent la surface du fer. Grâce à différentes méthodes de caractérisation de surface (XPS, DRIFTS, IRRAS, diffraction de rayons X en incidence rasante), nous avons montré que la surface du fer était recouverte d'un mélange d'oxyhydroxydes et d'hydroxydes de fer. Nous avons donc décidé de mettre à profit la réactivité des groupes (-OH) natifs vis à vis de nombreuses molécules fonctionnelles capables de former avec l'hydroxyde métallique des liaisons hydrogène, ionique ou encore des liaisons sigma. Nous avons ainsi pu traiter la surface avec de nombreuses molécules et déterminer la nature de l'ancrage sur la surface à l'issue de ces différents traitements. Ces traitements permettent d'obtenir des ancrages stables et reproductibles. L'étude de l'ancrage sur les différentes couches de molécules adsorbées ou absorbées sur la surface du fer nous permet de dégager les grandes lignes en ce qui concerne les mécanismes d'ancrage des nématogènes sur la surface. Il semblerait qu'un ancrage homéotrope soit obtenu lorsque la couche en contact avec les nématogènes est constituée de molécules longues et rigides, organisées de façon à permettre l'interpénétration des nématogènes. Une couche organisée de façon dense ou constituée de molécules peu rigides favorise plutôt l'ancrage planaire. Il semble également possible de contrôler l'organisation de la première couche de molécules de cristal liquide nématique grâce à la présence de charges dans la couche. L'ancrage obtenu dépend alors à la fois de l'organisation des charges dans la couche et de la nature du cristal liquide en contact avec cette couche. Cette étude a montré qu'il était possible d'obtenir un ancrage homéotrope sur la surface du fer. Nous avons donc transposé les traitements effectués sur les plaques de fer que nous jugions prometteurs sur la surface des particules magnétiques ensuite dispersées au sein de la matrice cristal liquide. La question était alors de savoir si l'ancrage homéotrope

était suffisamment fort pour que les particules, une fois traitées et dispersées dans la matrice cristal liquide, soient capables d'engendrer les distorsions ayant un caractère dipolaire au sein de l'ordre nématique, celles-ci étant nécessaires à la formation de structures anisotropes linéaires.

L'étude des dispersions de particules de fer traitées dans le fluide anisotrope, nous a permis de montrer qu'il était possible d'obtenir autour des particules solides, les défauts topologiques dipolaires induisant, via les interactions élastiques anisotropes de la matrice, l'auto-alignement de particules sous forme de chaînes à l'intérieur desquelles les particules sont séparées de leurs voisines. Nous avons montré que l'obtention d'un ancrage suffisamment fort, donc l'obtention de structures anisotropes linéaires nécessite l'interpénétration des nématogènes dans la couche greffée. En effet, lorsque l'ancrage homéotrope est seulement dû à la présence de charges dans la couche greffée, les distorsions du champ directeur nématique engendrées par la présence des particules sont de nature quadrupolaire. Des structures anisotropes denses et complexes sont alors observées. D'autre part, nous avons montré qu'il est préférable d'utiliser des molécules polymérisables induisant une couche d'une plus grande stabilité. En effet, si les molécules se désorbent de la surface des particules, préférant s'adsorber sur les parois de verre constituant la cellule, ceci peut engendrer d'une part une instabilité au sein de la cellule, l'ancrage sur les parois de la cellule devient alors homéotrope et les structures anisotropes formées sont détruites. D'autre part, ceci peut engendrer la disparition définitive des alignements, la surface des particules étant alors incapable d'induire un ancrage homogène des molécules de cristal liquide nématique.

Enfin, dans une dernière partie, nous avons mené des expériences sous champ magnétique faible. Le champ magnétique appliqué est trop faible pour agir sur l'orientation des molécules de cristal liquide nématique mais permet d'induire des forces magnétiques répulsives ou attractives entre les particules suivant le sens d'application. Nous avons montré que sous l'application du champ magnétique, les particules s'éloignaient ou se rapprochaient, suivant la direction du champ, mais qu'elles étaient à chaque instant dans un état d'équilibre, les forces magnétiques étant contrebalancées par les forces élastiques anisotropes de la matrice cristal liquide. Ainsi, en menant ces expériences sous microscope et en mesurant la distance séparant les particules, il nous a été possible, via un logiciel de calcul de force magnétique, de déterminer le profil du potentiel d'interaction entre deux particules, engendrant des distorsions de nature dipolaire au sein de la matrice cristal liquide, en fonction de la distance qui les sépare. D'autre part, en rapprochant les particules sous champ magnétique parallèle, nous assistons lorsque le champ est coupé au retour à l'état d'équilibre initial. Toutefois, si le champ appliqué atteint une valeur trop élevée, les particules se collent l'une à l'autre. Le défaut hyperbolique qui engendrait le retour élastique semble être expulsé, le cristal liquide nématique préférant se réorganiser autour des particules afin de minimiser l'énergie élastique de distorsion.

A l'issue de ce travail, certaines questions restent en suspens. Parmi les points qu'il serait intéressant d'éclaircir, on peut citer, entre autres, l'organisation des molécules de cristal

liquide autour des particules lorsque le défaut hyperbolique semble avoir été expulsé ainsi que la nature des interactions qui en découle. Il serait également intéressant de mesurer les interactions élastiques lorsque les particules génèrent à l'intérieur du fluide anisotrope des distorsions de nature quadrupolaire. Nous pensons qu'un tel système permet d'accéder à cette mesure qui est difficile à obtenir lorsque la phase dispersée est un liquide (problème de coalescence).

Dans ce travail, le système étudié est constitué de particules magnétiques dispersées dans un cristal liquide nématique. Il aurait été très intéressant de réaliser des dispersions de particules magnétiques dans un élastomère cristal liquide. En réussissant à obtenir les mêmes structurations de particules dans une matrice élastomère, il serait possible d'obtenir un matériau adaptatif. Ce matériau serait capable de réagir à un champ magnétique en modifiant sa forme et pourrait ainsi se comporter comme un capteur ou comme un actionneur.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Allara 1985 (a)] : D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Spontaneously organized molecular assemblies - 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminium surface*, **Langmuir**, vol. 1, p. 45-52 (1985).
- [Allara 1985 (b)] : D. L. Allara, R. G. Nuzzo, *Spontaneously organized molecular assemblies - 2. Quantitative infrared spectroscopic determination of equilibrium structures of solution-adsorbed n-alkanoic acids on an oxidized aluminium surface*, **Langmuir**, vol. 1, p. 52-66 (1985).
- [Almanza-Workman 2003] : A. M. Almanza-Workman, S. Raghavan, S. Petrovic, B. Gogoi, P. Deymier, D. J. Monk, R. Roop, *Characterization of highly hydrophobic coatings deposited onto preoxidized silicon from water dispersible organosilanes*, **Thin Solid Film**, vol. 423, p. 77-87 (2003).
- [Almanza-Workman 2004] : A. M. Almanza-Workman, S. Raghavan, P. Deymier, D. J. Monk, R. Roop, *Aqueous silane-surfactant co-dispersions for deposition of hydrophobic coatings onto pre-oxidized polysilicon*, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect**, vol. 232, p. 67-75 (2004).
- [Anderson 2001 (a)] : V. J. Anderson, E. M. Terentjev, S. P. Meeker, J. Crain, W. C. K. Poon, *Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids - 1. Phase separation and morphology*, **Eur. Phys. J. E**, vol. 4, p. 11-20 (2001).
- [Anderson 2001 (b)] : V. J. Anderson, E. M. Terentjev, *Cellular solid behaviour of liquid crystal colloids - 2. Mechanical properties*, **Eur. Phys. J. E**, vol. 4, p. 21-28 (2001).
- [Andrienko 2001] : D. Andrienko, G. Germano, M. P. Allen, *Computer simulation of topological defects around a colloidal particle or droplet dispersed in a nematic host*, **Physical Review E**, vol. 63, p. 041701_1-8 (2001).
- [Atenas 200x] : G. M. Atenas, E. Mielczarski, J. A. Mielczarski, *Composition and structure of iron oxidation surface layers produced in weak acidic solutions*, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. x, p. x (to be published).
- [Bandara 2001] : J. Bandara, K. Tennakone, J. Kiwi, *Surface mechanism of molecular recognition between aminophenols and iron oxide surfaces*, **Langmuir**, vol. 17, p. 3964-3969 (2001).
- [Bohm 1993] : C. Bohm, H. Mohwald, L. Leiserovitz, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, *Influence of chirality on the structure of phospholipid monolayers*, **Biophysical Journal**, vol. 64, p. 553-559 (1993).
- [Borstnik 1999] : A. Borstnik, H. Stark, S. Zumer, *Interaction of spherical particles dispersed in a liquid crystal above the nematic-isotropic phase transition*, **Physical Review E**, vol. 60, p. 4210-4218 (1999).
- [Borstnik 2000] : A. Borstnik, H. Stark, S. Zumer, *Temperature-induced flocculation fo colloidal particles immersed into the isotropic phase of a nematic liquid crystal*, **Physical Review E**, vol. 61, p. 2831-2839 (2000).
- [Brake 2002] : J. M. Brake, N. L. Abbott, *An experimental system for imaging the reversible adsorption of amphiphiles at aqueous-liquid crystal interfaces*, **Langmuir**, vol. , p. 8.2 (2002).
- [Brochard 1970] : F. Brochard, P.-G. de Gennes, *Theory of magnetic suspensions in liquid crystals*, **Journal de Physique**, vol. 31, p. 691-708 (1970).
- [Brown 1993] : H. R. Brown, *Effects of chain pull-out on adhesion of elastomers*, **Macromolecules**, vol. 26, p. 1666-1670 (1993).
- [Buining 1997] : P. A. Buining, B. M. Humbel, A. P. Philipse, A. J. Verkleij, *Preparation of functional*

- silane-stabilized gold colloids in the (sub)nanometer size range*, **Langmuir**, vol. 13, p. 3921-3926 (1997).
- [Carletto 2001] : P. Carletto, *Structure et rhéologie d'une suspension de particules magnétiques*, Thèse de doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (2001).
- [Châtelain 1941] : P. Châtelain, *On the orientation of liquid crystals by rubbed surfaces: experimental study*, **Compte Rendu de l'Académie des Sciences**, vol. 213, p. 875-876 (1941).
- [Châtelain 1944] : P. Châtelain, *On the orientation of liquid crystals by rubbed surfaces*, **Bulletin de la Société Française de Minéralogie**, vol. 66, p. 105-130 (1944).
- [Chavez 1996] : P. Chavez, W. Ducker, J. Israelachvili, K. Maxwell, *Adsorption of dipolar (zwitterionic) surfactants to dipolar surfaces*, **Langmuir**, vol. 12, p. 4111-4115 (1996).
- [Chen S.-H. 1983] : S.-H. Chen, N. M. Amer, *Observation of macroscopic collective behavior and new texture in magnetically doped liquid crystals*, **Physical Review Letters**, vol. 51, p. 2298-2301 (1983).
- [Chen W. 1989] : W. Chen, L. J. Martinez-Miranda, H. Hsiung, Y. R. Shen, *Orientalional wetting behavior of a liquid crystal homologous series*, **Physical Review letters**, vol. 62, p. 1860 (1989).
- [Chen Y. -L. 1992] : Y. -L. Chen, J. N. Israelachvili, *Effects of ambient conditions on adsorbed surfactant and polymer monolayers*, **The Journal of Physical Chemistry**, vol. 96, p. 7752-7760 (1992).
- [Clark 1971] : A. E. Clark, H. S. Belson, *Giant room-temperature magnetostrictions in TbFe₂ and DyFe₂*, **Physical Review B**, vol. 5, p. 3642-3644 (1971).
- [Clark 1973] : A. E. Clark, H. S. Belson, R. E. Strakna, *Elastic properties of rare-earth-iron compounds*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 44, p. 2913-2914 (1973).
- [Cluzeau 2001] : P. Cluzeau, P. Poulin, G. Joly, H. T. Nguyen, *Interactions between colloidal inclusions in two-dimensional smectic-C* films*, **Physical Review E**, vol. 63, p. 031702_1-4 (2001).
- [Cohen 1986] : S. R. Cohen, R. Naaman, J. Sagiv, *Thermally induced disorder in organized organic monolayers on solid substrates*, **J. Phys.Chem.**, vol. 90, p. 3054-3056 (1986).
- [Coquelle 2004] : E. Coquelle, *Propriétés élastiques et viscoélastiques de matériaux composites adaptatifs : du traitement de surface des charges au comportement magnétorhéologique*, Thèse de doctorat de l'Université de Nice-Sophia Antipolis (2004).
- [Creton 1994] : C. Creton, H. R. Brown, K. R. Shull, *Molecular weight effects in chain pullout*, **Macromolecules**, vol. 27, p. 3174-3183 (1994).
- [Davidovits 1996] : J. V. Davidovits, V. Pho, P. Silberzan, M. Goldmann, *Temperature influence on the formation of silanized monolayers on silica: an atomic force microscopy study*, **Surface Science**, vol. 352-354, p. 369-373 (1996).
- [Davidson 1997] : P. Davidson, P. Batail, J.-C.P. Gabriel, J. Livage, C. Sanchez, C. Bourgau, *Mineral liquid crystalline polymers*, **Prog. Polym. Sci.**, vol. 22, p. 913-936 (1997).
- [Davis 1996] : J. Davis, J. F. Watts, *Organization of methoxysilane molecules on iron*, **Int. J. Adhesion and Adhesives**, vol. 16, p. 5 (1996).
- [de Feo 1998] : D. de Feo, S. De Nicola, P. Ferraro, P. Maddalena, G. Pierattini, *A Fourier-transform-based interferometric technique for measuring the elastic anisotropy of a nematic liquid crystal*, **Pure Appl. Opt.**, vol. 7, p. 1301-1308 (1998).
- [de Gennes 1993] : P. G. de Gennes, J. Prost, *THE PHYSICS OF LIQUID CRYSTALS*, CLARENDON PRESS (OXFORD) 2ème édition (1993).
- [de Rosnay 2000] : J. de Rosnay, *Les matériaux intelligents*, Conférence UTLS du 04 octobre 2000.

- [Dennis 1998] : J. R. Dennis, V. Vogel, *Liquid-crystal alignment on polytetrafluoroethylene and high-density polyethylene thin films studied by optical second-harmonic generation*, **Journal of Applied Physics**, vol. 83, p. 5195-5202 (1998).
- [Derjaguin 1941] : B. V. Derjaguin, L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes*, **Acta Physicochim. URSS**, vol. 14, p. 633-662 (1941).
- [Deruelle 1995] : M. Deruelle, L. Léger, M. Tirrell, *Adhesion at solid-elastomer interface: influence of the interfacial chains*, **Macromolecules**, vol. 28, p. 7419-7428 (1995).
- [du Tremolet de Lacheisserie 1998] : E. du Tremolet de Lacheisserie, K. Mackay, J. Betz, J. C. Peuzin, *From bulk to film magnetostrictive actuators*, **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 275-277, p. 685-691 (1998).
- [du Tremolet de Lacheisserie 1999] : E. du Tremolet de Lacheisserie, *MAGNETISME (TOME I : FONDLEMENTS)*, PRESSES UNIVERSITAIRES DE GRENOBLE (1999).
- [Duwez 1960 (a)] : P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *Continuous series of metastable solid solutions in silver-copper alloys*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 31, p. 1136-1137 (1960).
- [Duwez 1960 (b)] : P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *Metastable electron compound in Ag-Ge alloys*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 31, p. 1137 (1960).
- [Duwez 1960 (c)] : P. Duwez, R. H. Willens, W. Klement, *Metastable solid solutions in the gallium antimoine-germanium pseudo binary system*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 31, p. 1500 (1960).
- [Fadeev 2000] : A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Self-assembled is not the only reaction possible between alkyltrichlorosilanes end surfaces: monomolecular and oligomeric covalently attached layers of dichloro- and trichloroalkylsilanes on silicon*, **Langmuir**, vol. 16, p. 7268-7274 (2000).
- [Faucon 1993] : J. F. Faucon, P. Méléard, *LES LIPOSOMES*, F. Schubert Ed. INSERM (1993).
- [Fazio 1998] : V. S. Fazio, L. Komitov, S. T. Lagerwall, *Alignment of nematic liquid crystals on mixed Langmuir-Blodgett monolayers*, **Thin solid films**, vol. 327-329, p. 681-685 (1998).
- [Fazio 2003] : V. S. Fazio, F. Nannelli, L. Komitov, *Sensitive methods for estimating the anchoring strength of nematic liquid*, **Physical Review E**, vol. 63, p. 061712_1-7 (2001).
- [Feng 2004] : J. J. Feng, C. Zhou, *Orientational defects near colloidal particles in a nematic liquid crystal*, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 269, p. 72-78 (2004).
- [Figueiredo Neto 1986] : A. M. Figueiredo Neto, M. M. F. Saba, *Determination of the minimum concentration of ferrofluid required to orient nematic liquid crystals*, **Physical Review A**, vol. 34, p. 3483-3485 (1986).
- [Fontaine 1993] : P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, F. Rondel, *Octadecyltrichlorosilane monolayers as ultrathin gate insulating films in metal-insulator-semiconductor devices*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 62, p. 2256-2258 (1993).
- [Fontaine 1995] : P. Fontaine, *Polymérisation bidimensionnelle dans les couches de Langmuir : le cas des n-alkyltrialkoxysilanes*, Thèse de doctorat de l'Université de Lille I (1995).
- [Frank 1958] : F. C. Frank, *On the theory of liquid crystals*, **Discussions of the Faraday Society**, vol. 25, p. 19-28 (1958).
- [Franquet 2001] : A. Franquet, J. de Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W. J. van Ooij, J. Vereecken, *Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic*

- ellipsometry*, **Thin Solid Films**, vol. 384, p. 37-45 (2001).
- [Friedel 1922] : G. Friedel, *The mesomorphic states of matter*, **Annales de Physique**, vol. 18, p. 273-474 (1922).
- [Fukuda 2004] : J.-I. Fukuda, H. Stark, M. Yoneya, H. Yokoyama, *Dynamics of a nematic liquid crystal around a spherical particle*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 16, p. S1957-S1968 (2004).
- [Gabriel 2000] : J.-C. P. Gabriel, P. Davidson, *New trends in colloidal liquid crystals based on mineral moieties*, **Advanced Materials**, vol. 12, p. 9-20 (2000).
- [Galatola 2001] : P. Galatola, J. -B. Fournier, *Nematic-wetted colloids in the isotropic phase: pairwise interaction, biaxiality, and defects*, **Physical Review Letters**, vol. 86, p. 3915-3918 (2001).
- [Grandjean 1916] : F. Grandjean, *The orientation of anisotropic liquids on crystals*, **Bulletin de la Société Française de Minéralogie**, vol. 39, p. 164-213 (1916).
- [Gregory 1969] : J. Gregory, *The calculation of Hamaker constants*, **Advan. Colloid Interface Sci.**, vol. 2, p. 396-417 (1969).
- [Grollau 2003] : S. Grollau, E. B. Kim, O. Guzman, N. L. Abbott, J. J. de Pablo, *Monte carlo simulations and dynamic field theory for suspended particles in liquid crystalline systems*, **Journal of Chemical Physics**, vol. 119, p. 2444-2455 (2003).
- [Gu Q. 2003] : Q. Gu, A. Zou, C. Yuan, R. Guo, *Effect of a bolaamphiphile on the structure of phosphatidylcholine liposomes*, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 266, p. 442-447 (2003).
- [Gu Y. 2000] : Y. Gu, N. L. Abbott, *Observation of saturn-ring defects around solid microspheres in nematic liquid crystals*, **Physical Review Letters**, vol. 85, p. 4719-4722 (2000).
- [Guillamet 1993] : R. Guillamet, M. Lenglet, L. Gazin, B. Hannoyer, J. Lopitiaux, *Influence of surface preparation on oxidation of stainless steels at high temperature*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 20, p. 15-20 (1993).
- [Gupta 1996 (a)] : V. K. Gupta, W. J. Miller, C. L. Pike, N. L. Abbott, *Using isotropic, nematic, and smectic fluids for the study of self-assembled monolayers formed from alkanethiols on gold*, **Chem. Mater.**, vol. 8, p. 1366 (1996).
- [Gupta 1996 (b)] : V. K. Gupta, N. L. Abbott, *Azimuthal anchoring transition of nematic liquid crystals on self-assembled monolayers formed from odd and even alkanethiols*, **Physical Review E**, vol. 54, p. R4540 (1996).
- [Gupta 1996 (c)] : V. K. Gupta, N. L. Abbott, *Uniform anchoring of nematic liquid crystal on self-assembled monolayer formed from alkanethiols on obliquely deposited films of gold*, **Langmuir**, vol. 12, p. 2587 (1996).
- [Gupta 1999] : V. K. Gupta, N. L. Abbott, *Using droplets of nematic liquid crystal to probe the microscopic and mesoscopic structure of organic surfaces*, **Langmuir**, vol. 15, p. 7213 (1999).
- [Guzman 2003] : O. Guzman, E. B. Kim, S. Grollau, N. L. Abbott, J. J. de Pablo, *Defect structure around two colloids in a liquid crystal*, **Physical Review Letters**, vol. 91, p. 235507_1-4 (2003).
- [Hamaker 1937] : H. C. Hamaker, *The London-van der Waals attraction between spherical particles*, **Physica IV**, vol. 10, p. 1058-1072 (1937).
- [Handbook 1981] : Many collaborators et contributors, **HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS**, CRC PRESS 62ème édition (1981).
- [Holmes 1984] : M. C. Holmes, J. Charvolin, *Smectic-nematic transition in a lyotropic liquid crystal*, **J. Phys. Chem.**, vol. 88, p. 810-818 (1984).
- [Hu 2000] : Z. Hu, S. Chen, S. Zhang, R. Qian, *Director fields of disclinations in the nematic mesophase*

decorated by focal-conic texture for side-chain liquid crystalline polymers, **Macromol. Rapid Commun.**, vol. 21, p. 1028-1031 (2000).

[Israelachvili 1991] : J. N. Israelachvili, *INTERMOLECULAR AND SURFACE FORCES*, Israelachvili Ed., ACADEMIC PRESS, 2nd Ed., London (1991).

[Jérôme 1991] : B. Jérôme, *Surface effects and anchoring in liquid crystals*, **Rep. Prog. Phys.**, vol. 54, p. 391-451 (1991).

[Jolivet 1994] : J.-P. Jolivet, M. Henry, J. Livage, *DE LA SOLUTION A L'OXYDE*, INTEREDITIONS / CNRS EDITIONS (1994).

[Juang 2004] : R.-S. Juang, K.-H. Lin, *Ultrasound-assisted production of W/O emulsions in liquid surfactant membrane processes*, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspect**, vol. 238, p. 43-49 (2004).

[Kahn 1973 (a)] : F. J. Kahn, *Orientation of liquid crystals by surface coupling agents*, **Appl. Phys. Lett.**, vol. 22, p. 386 (1973).

[Kahn 1973 (b)] : F. J. Kahn, G. N. Taylor, H. Schonhorn, *Surface-produced alignment of liquid crystals*, **Proceedings of the IEEE**, vol. 61, p. 823 (1973).

[Kekicheff 1989] : P. Kekicheff, G. J. T. Tiddy, *Structure of the intermediate phase and its transformation to lamellar phase in the lithium perfluorooctanoate/water system*, **J. Phys. Chem.**, vol. 93, p. 2520-2526 (1989).

[Kim 2004] : E. B. Kim, O. Guzman, S. Grollau, N. L. Abbott, J. J. de Pablo, *Interactions between spherical colloids mediated by a liquid crystal: a molecular simulation and mesoscale study*, **Journal of Chemical Physics**, vol. 121, p. 1949-1961 (2004).

[Krafft 2001] : M.-P. Krafft, F. Giulieri, P. Fontaine, M. Goldmann, *Reversible stepwise formation of mono- and bilayers of a fluorocarbon/hydrocarbon diblock on top of a phospholipid Langmuir monolayer. A case of vertical phase separation*, **Langmuir**, vol. 17, p. 6577-6584 (2001).

[Krishnamurthy 2000] : R. Krishnamurthy, J. A. Lumpkin, R. Sridhar, *Inactivation of lysozyme by sonication under conditions relevant to microencapsulation*, **International Journal of Pharmaceutics**, vol. 205, p. 23-34 (2000).

[Kuksenok 1996] : O. V. Kuksenok, R. W. Ruhwandl, S. V. Shiyonovskii, E. M. Terentjev, *Director structure around a colloid particle suspended in a nematic liquid crystal*, **Physical Review E**, vol. 54, p. 5198-5203 (1996).

[Kunitake 1992] : T. Kunitake, *Synthetic bilayer membranes: molecular design, self-organisation, and application*, **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, vol. 31, p. 709-726 (1992).

[Lacaze 2001] : E. Lacaze, M. Alba, M. Goldmann, J. P. Michel, F. Rieutord, *Adsorbed organic monolayers on crystalline substrate: the example of 8CB on MoS₂*, **Applied Surface Science**, vol. 175-176, p. 337-343 (2001).

[Lacaze 2004] : E. Lacaze, M. Alba, M. Goldmann, J. P. Michel, F. Rieutord, *Dimerization in the commensurate network of 4-n-octyl-4'-cyanobiphenyl (8CB) molecules adsorbed on MoS₂ single crystal*, **Eur. Phys. J. B**, vol. 39, p. 261-272 (2004).

[Lehmann 1889] : O. Lehmann, *Über fliessende krystalle*, **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, vol. 4, p. 462-472 (1889).

[Lev 2002] : B. I. Lev, S. B. Chernyshuk, P. M. Tomchuck, H. Yokoyama, *Symmetry breaking and interaction of colloidal particles in nematic liquid crystals*, **Physical Review E**, vol. 65, p. 021709_1-14 (2002).

[Lin 1997] : T.-C. Lin, G. Seshadri, J. A. Kelber, *A consistent method for quantitative XPS peak analysis of*

- thin oxide films on clean polycrystalline iron surfaces*, **Applied Surface Science**, vol. 119, p. 83-92 (1997).
- [Loudet 2000] : J.-C. Loudet, P. Barois, P. Poulin, *Colloidal ordering from phase separation in a liquid-crystalline continuous phase*, **Nature**, vol. 407, p. 611-613 (2000).
- [Loudet 2001(a)] : J. C. Loudet, O. Mondain-Monval, P. Poulin, *Line defect dynamics around colloidal particle*, **Eur. Phys. J. B**, vol. 7, p. 205-208 (2001).
- [Loudet 2001(b)] : J.-C. Loudet, P. Poulin, P. Barois, *Edge dislocations of colloidal chains suspended in a nematic liquid crystal*, **Europhysics Letters**, vol. 54, p. 175-181 (2001).
- [Loudet 2001(c)] : J. C. Loudet, P. Poulin, *Application of an electric field to colloidal particles suspended in a liquid crystal solvent*, **Physical Review Letters**, vol. 87, p. 165503_1-4 (2001).
- [Lu 1998] : Z. Lu, H. Deng, Y. Wei, *Alignment of liquid crystals on ultrathin organized molecular films*, **Supramolecular Science**, vol. 5, p. 649 (1998).
- [Lubensky 1998] : T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, H. Stark, *Topological defects and interactions in nematic emulsions*, **Physical Review E**, vol. 57, p. 610 (1998).
- [McGovern 1994] : M. E. McGovern, K. M. R. Kallury, M. Thompson, *Role of solvent on the silanization of glass with octadecyltrichlorosilane*, **Langmuir**, vol. 10, p. 3607-3614 (1994).
- [Meyer 2003] : M. Meyer, *Synthèse et propriétés d'organisation de particules plaquettaires d'hydroxyde de nickel dispersées par voie électrostatique*, Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI) (2003).
- [Mondain-Monval 1999] : O. Mondain-Monval, J. C. Dedieu, T. Gulik-Krzywichi, P. Poulin, *Weak surface energy in nematic dispersions: saturn ring defects and quadrupolar interactions*, **Eur. Phys. J. B**, vol. 12, p. 167-170 (1999).
- [Mullin 1989] : C. S. Mullin, P. Guyot-Sionnest, Y. R. Shen, *Properties of liquid-crystal monolayers on silane surfaces*, **Physical Review A**, vol. 39, p. 3745-3747 (1989).
- [Myers 1991] : D. Myers, *SURFACES, INTERFACES, AND COLLOIDS. PRINCIPLES AND APPLICATIONS*, VCH Publishers (1991).
- [Oswald 2000] : P. Oswald, P. Pieranski, *LES CRISTAUX LIQUIDES : CONCEPTS ET PROPRIETES PHYSIQUES ILLUSTRÉS PAR DES EXPERIENCES*, GORDON AND BREACH SCIENCE PUBLISHERS (2000).
- [Peterson 1992] : I. R. Peterson, V. Brzezinski, R. M. Kenn, R. Steitz, *Equivalent states of amphiphilic lamellae*, **Langmuir**, vol. 8, p. 2995-3002 (1992).
- [Pierron 1995] : J. Pierron, V. Tounier-Lasserve, P. Sopena, A. Boudet, P. Sixou, M. Mitov, *Three-dimensional microstructure of a polymer-dispersed liquid crystal observed by transmission electron microscopy*, **J. Phys. II France**, vol. 5, p. 1635-1647 (1995).
- [Pirlot 2001] : C. Pirlot, J. Delhalle, J. J. Pireaux, Z. Mekhalif, *Surface modification of polycrystalline iron surfaces by n-dodecanethiol: an XPS investigation*, **Surface and Coatings Technology**, vol. 138, p. 166-172 (2001).
- [Pokrovski 2001] : K. Pokrovski, K. T. Jung, A. T. Bell, *Investigation of CO and CO₂ adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia*, **Langmuir**, vol. 17, p. 4297-4303 (2001).
- [Poulin 1997 (a)] : P. Poulin, D. A. Weitz, *Inverted and multiple nematic emulsions*, **Physical Review E**, vol. 57, p. 626-637 (1998).
- [Poulin 1997 (b)] : P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, D. A. Weitz, *Novel colloidal interactions in*

- anisotropic fluids*, **Science**, vol. 275, p. 1770-1773 (1997).
- [**Poulin 1997 (c)**] : **P. Poulin, V. Cabuil, D. A. Weitz**, *Direct measurement of colloidal forces in an anisotropic solvent*, **Physical Review Letters**, vol. 79, p. 4862-4865 (1997).
- [**Poulin 1999**] : **P. Poulin, N. Francès, O. Mondain-Monval**, *Suspension of spherical particles in nematic solutions of disks and rods*, **Physical Review E**, vol. 59, p. 4384-4387 (1999).
- [**Priestley 1979**] : **E. B. Priestley, P. J. Wojtowicz, P. Sheng**, *INTRODUCTION TO LIQUID CRYSTALS*, PLENUM PRESS (NEW YORK AND LONDON) (1979).
- [**Quandt 1994**] : **E. Quandt, B. Gerlach, K. Seemann**, *Preparation and applications of magnetostrictive thin films*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 76, p. 7000-7003 (1994).
- [**Quandt 1997**] : **E. Quandt, A. Ludwig, J. Betz, K. Mackay, D. Givord**, *Giant magnetostrictive spring magnet type multilayers*, **Journal of Appl. Phys.**, vol. 81, p. 5420-5422 (1997).
- [**Quinton 1997**] : **J. Quinton, L. Thomsen, P. Dastoor**, *Adsorption of organosilanes on iron and aluminium oxide surfaces*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 25, p. 931 (1997).
- [**Quinton 1998**] : **J. Quinton, P. Dastoor, W. Allison**, *PTMS on iron and aluminium oxide surfaces : a study of damped adsorption kinetics*, **Surface Science**, vol. 402-404, p. 66 (1998).
- [**Quinton 1999**] : **J. Quinton, P. Dastoor**, *Influence of surface electrokinetics of organosilane adsorption*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 28, p. 12 (1999).
- [**Quinton 2000**] : **J. Quinton, P. Dastoor**, *Conformational dynamics of γ -APS on the iron oxide surface : an adsorption kinetic study using XPS and TOF-SIMS*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 30, p. 21 (2000).
- [**Radley 1978**] : **K. Radley, A. Saupe**, *The structure of lyotropic nematic decylammoniumchloride and bromide systems by PMR of monomethyltin complexes and by microscopic studies*, **Mol. Cryst. liq. Cryst.**, vol. 44, p. 227-236 (1978).
- [**Raphaël 1992**] : **E. Raphaël, P. G. de Gennes**, *Rubber-rubber adhesion with connector molecules*, **J. Phys. Chem.**, vol. 96, p. 4002-4007 (1992).
- [**Reinitzer 1888**] : **F. Reinitzer**, *Beiträge zur kenntiss des cholesterins*, **Monatshefte für Chemie**, vol. 9, p. 421-441 (1888).
- [**Rosen 1978**] : **M. J. Rosen**, *SURFACTANTS AND INTERFACIAL PHENOMENA*, Wiley-Interscience (1978).
- [**Rouselle 1992**] : **D. Rouselle, F. Ravel**, *Etude du rôle de la microstructure sur les propriétés électromagnétiques du fer ex-carbonyle*, **Journal de Physique IV**, vol. 2, p. C3_65-71 (1992).
- [**Ruan 2002**] : **C. M. Ruan, T. Bayer, S. Meth, C. N. Sukenik**, *Creation and characterization of n-alkylthiol and n-alkylamine self-assembled monolayers on 316L stainless steel*, **Thin Solid Films**, vol. 419, p. 95-104 (2002).
- [**Ruhwandl 1997 (a)**] : **R. W. Ruhwandl, E. M. Terentjev**, *Long-range forces and aggregation of colloid particles in a nematic liquid crystal*, **Physical Review E**, vol. 55, p. 2958-2961 (1997).
- [**Ruhwandl 1997 (b)**] : **R. W. Ruhwandl, E. M. Terentjev**, *Monte Carlo simulation of topological defects in the nematic liquid crystal matrix around a spherical colloid particle*, **Physical Review E**, vol. 56, p. 5561-5565 (1997).
- [**Sainsbury 2004**] : **T. Sainsbury, D. Fitzmaurice**, *Templated assembly of semiconductor and insulator nanoparticles at the surface of covalently modified multiwalled carbon nanotubes*, **Chem. Mater.**, vol. 16, p. 3780-3790 (2004).
- [**Saint-Jean 2002**] : **M. Saint-Jean, J. Bruneaux, J. Matricon**, *ELECTROSTATIQUE ET*

MAGNETOSTATIQUE, BELIN (2002).

[Schreiber 2000] : F. Schreiber, *Structure and growth of self-assembling monolayers*, **Progress in Surface Science**, vol. 65, p. 151-256 (2000).

[Shah 1999] : R. R. Shah, N. L. Abbott, *Using liquid crystals to image reactants and products of acid-base reactions on surfaces with micrometer resolution*, **J. Am. Chem. Soc.**, vol. 121, p. 11300-11310 (1999).

[Shah 2001] : R. R. Shah, N. L. Abbott, *Coupling of the orientations of liquid crystals to electrical double layers formed by the dissociation of surface-immobilized salts*, **J. Phys. Chem. B**, vol. 105, p. 4936 (2001).

[Shal 2000] : R. R. Shal, D. M. Heinrichs, N. L. Abbott, *Meso-scale imaging of patterned surfaces by decoration with liquid crystals*, **Colloids and Surfaces A**, vol. 174, p. 197 (2000).

[Shustak 2004] : G. Shustak, A. J. Domb, D. Mandler, *Preparation and characterization of n-alkanoic acid self-assembled monolayers adsorbed on 316L stainless steel*, **Langmuir**, vol. 20, p. 7499-7506 (2004).

[Sixou 2001 (a)] : P. Sixou, C. Gautier, H. Villanova, *Nematic and cholesteric PDLC elaborated under shear stress*, **Mol. Cryst. Liq. Cryst.**, vol. 364, p. 679-690 (2001).

[Sixou 2001 (b)] : P. Sixou, H. Guillard, L. Labonne, V. Gandolfo, *Switchable liquid crystal/polymer micro-composites glazing*, **Glass Processing Days**, vol. , p. 729-734 (2001).

[SMMT] : <http://www.sgmagnets.com/ssmag2.htm>.

[Song 2003] : J. Song, W J van Ooij, *Bonding and corrosion protection mechanisms of γ -APS and BTSE silane films on aluminium substrates*, **J. Adhesion Sci. Technol.**, vol. 17, p. 2191-2221 (2003).

[Stark 1998] : H. Stark, J. Stelzer, R. Bernhard, *Water droplets in a spherically confined nematic solvent : a numerical investigation*, **Eur. Phys. J. B**, vol. 10, p. 515-523 (1998).

[Stark 1999] : H. Stark, *Director field configurations around a spherical particle in a nematic liquid crystal*, **Eur. Phys. J. B**, vol. 10, p. 311-321 (1999).

[Stark 2001] : H. Stark, *Physics of colloidal dispersions in nematic liquid crystals*, **Physics Reports**, vol. 351, p. 387-474 (2001).

[Stark 2002] : H. Stark, *Saturn-ring defects around microspheres suspended in nematic liquid crystals: an analogy between confined geometries and magnetic fields*, **Physical Review E**, vol. 66, p. 032701_1-2 (2002).

[Suslick 1987] : K. S. Suslick, D. J. Casadonte, M. L. H. Green, M. E. Thompson, *Effects of high intensity ultrasound on inorganic solids*, **Ultrasonics**, vol. 25, p. 56-59 (1987).

[Suzuki 2000] : S. Suzuki, K. Yanagihara, K. Hirokawa, *XPS study of oxides formed on the surface of high-purity iron exposed to air*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 30, p. 372-376 (2000).

[Sweet 2001] : J. D. Sweet, D. J Casadonte, *Sonochemical synthesis of iron phosphide*, **Ultrasonics Sonochemistry**, vol. 8, p. 97-101 (2001).

[Tamura 2001] : H. Tamura, K. Mita, A. Tanaka, M. Ito, *Mechanism of hydroxylation of metal oxide surfaces*, **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 243, p. 202-207 (2001).

[Tiercelin 2003] : N. Tiercelin, V. Preobrazhensky, P. Pernod, S. Masson, J. Ben Youssef, H. Le Gall, *New nanostructured active materials with giant magnetostriction and new driving modes of microactuators*, **Mécanique & Industries**, vol. 4, p. 169-174 (2003).

[van Bruggen 2002] : M. P. B. van Bruggen, H. N. W. Lekkerkerker, *Metastability and multistability: gelation and liquid crystal formation in suspensions of colloidal rods*, **Langmuir**, vol. 18, p. 7141-7145 (2002).

[Verite 2002] : M. Verite, *Etude de dépôts de ferrite pour dispositifs intégrés micro-ondes non réciproques*, Thèse de doctorat de l'Université de Limoges (2002).

- [Verwey 1948] : E. J. W. Verwey, J. Th. G. Overbeek, *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam (1948).
- [von Ooij 1993] : W. J. von Ooij, A. Sabata, *Characterization of films of organofunctional silanes by TOF-SIMS*, **Surf. Interface Anal.**, vol. 20, p. 475 (1993).
- [West 2002] : J. L. West, A. Glushchenko, G. Liao, Y. Reznikov, D. Andrienko, M. P. Allen, *Drag on particles in a nematic suspension by a moving nematic-isotropic interface*, **Physical Review E**, vol. 66, p. 012702_1-4 (2002).
- [Yada 2004] : M. Yada, J. Yamamoto, H. Yokoyama, *Direct observation of anisotropic interparticle forces in nematic colloids*, **Physical Review Letters**, vol. 92, p. 185501_1-4 (2004).
- [Yamabe 1996] : H. Yamabe, *Stabilization of the polymer-metal interface*, **Progress in Organic Coatings**, vol. 28, p. 9-15 (1996).
- [Yamamoto 2004] : R. Yamamoto, Y. Nakayama, K. Kim, *A smooth interface method for simulating liquid crystal colloid dispersions*, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 16, p. S1945-S1955 (2004).
- [Zocher 1925] : H. Zocher, *Über freiwillige strukturbildung in solen*, **Zeitschrift Anorg. Allg. Chem.**, vol. 147, p. 91 (1925).

TITRE : AUTO-STRUCTURATION DE PARTICULES MAGNÉTIQUES DANS UN CRISTAL LIQUIDE NÉMATIQUE : VERS UN NOUVEAU TYPE DE COMPOSITE ADAPTATIF

Ce travail de thèse concerne l'auto-structuration de particules magnétiques dans une matrice cristal liquide nématique (CLN). Par l'élaboration de matériaux nouveaux combinant propriétés magnétiques et structurations des particules, cette étude s'inscrit dans le domaine, en plein essor, de la recherche de matériaux adaptatifs. P. Poulin, le premier, a mis en évidence de nouvelles interactions colloïdales induites par l'élasticité d'un fluide nématique suspendant. L'obtention d'une structuration contrôlée des particules microniques via la matrice nématique passe par un contrôle précis de l'ancrage des molécules de CLN sur la surface des particules de fer. Ainsi, après une caractérisation approfondie de l'état de surface du fer, de nombreux traitements capable d'engendrer un ancrage homéotrope des nématogènes en contact avec la surface ont été réalisés sur des plaques servant de système modèle. Deux approches ont été explorées, l'une consiste en une modification de l'état de surface du fer, l'autre, beaucoup plus prometteuse, consiste en une modification de la surface par dépôt de molécules amphiphiles. Ces traitements transposées aux particules de fer avec succès, ont permis d'obtenir l'ancrage homéotrope fort indispensable à l'obtention des défauts topologiques induisant l'auto-alignement des particules. La réponse magnétique des particules de fer soumises à un champ, observée en microscopie optique, a permis de calculer précisément, grâce à un logiciel de calcul de force magnétique par éléments finis, les contributions attractives et répulsives de la force induite par les distorsions du CLN entre les particules et ainsi, de construire le profil complet de cette force.

MOT-CLÉS : AUTO-STRUCTURATION, CRISTAUX LIQUIDES, ANCRAGE, TRAITEMENTS DE SURFACES, PARTICULES DE FER, ALKOXYSILANES, DÉFAUTS TOPOLOGIQUES, ÉLASTICITÉ, CHAMP MAGNÉTIQUE, MATÉRIAUX ADAPTATIFS

TITLE: SELF-STRUCTURING OF MAGNETIC PARTICLES IN A NEMATIC LIQUID CRYSTAL: TOWARD A NEW KIND OF ADAPTIVE COMPOSITE

This work is relative to the self-structuring of magnetic particles in a nematic liquid crystal (NLC) matrix. The elaboration of new materials, combining magnetic properties and particles structuring, is part of the full expansion field of the research of adaptive materials. P. Poulin, the first, reported on new colloidal interactions induced by the elasticity of a nematic suspending fluid. To obtain a controlled structuring of micronic particles by the nematic matrix, an accurate control of the anchorage of the NLC molecules on the iron particles surface is necessary. Thus, after a thorough characterization of the state of the iron surface, various treatments, which ensure a homeotropic anchoring of the nematogens in contact with that surface, have been realized on plates used as model system. Two approaches have been explored: the first consists in modifying the iron surface state, the other one, much more promising, consists in modifying the surface by deposition of amphiphilic molecules. These treatments, successfully transposed to the iron particles, allow us to obtain strong homeotropic anchorage. This is absolutely necessary to create the topological defects inducing the self-alignment of the particles. The magnetic response of the iron particles under external field, observed by optical microscopy, allows us to calculate precisely, thanks to a finite elements method of magnetic force calculation, both the repulsive and the attractive contributions to the force. Then the complete profile of this force, due to the distortions of the NLC around the particles, for the first time, is built.

KEY WORDS: SELF-STRUCTURING, LIQUID CRYSTAL, ANCHORING, SURFACE TREATMENTS, IRON PARTICLES, ALKOXYSILANES, TOPOLOGICAL DEFECTS, ELASTICITY, MAGNETIC FIELD, ADAPTIVE MATERIALS