



# Films nématiques minces sur substrats liquides

Ulysse Delabre

## ► To cite this version:

Ulysse Delabre. Films nématiques minces sur substrats liquides. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2009. Français. NNT: . tel-00472333

**HAL Id: tel-00472333**

**<https://theses.hal.science/tel-00472333>**

Submitted on 11 Apr 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE DE L'ÉCOLE NORMALE SUPÉRIEURE  
LABORATOIRE DE PHYSIQUE STATISTIQUE



THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PARIS 6

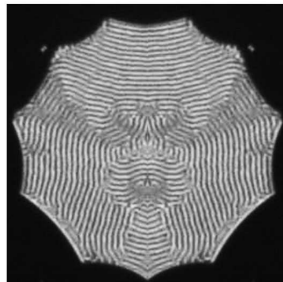
PIERRE ET MARIE CURIE

UFR DE PHYSIQUE

Spécialité : PHYSIQUE DES LIQUIDES

Présentée par

**Ulysse DELABRE**



# Films nématiques minces sur substrats liquides

Soutenue le 10 novembre 2009 devant le jury composé de :

|                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| Mr PHILIPPE BAROIS     | Examineur           |
| Mme MARTINE BEN AMAR   | Présidente du Jury  |
| Mme ANNE-MARIE CAZABAT | Directrice de thèse |
| Mr JEAN DAILLANT       | Rapporteur          |
| Mme SYLVIE HÉNON       | Rapporteur          |
| Mr JACQUES PROST       | Examineur           |



## Remerciements

*Les cristaux liquides sont des objets physiques fort esthétiques et souvent fascinants. Cette beauté est un alibi bien utile pour les regarder une nouvelle fois sous microscope dans une " expérience de coin de table ". Mais je n'aurais certainement pas fait un pas dans le monde complexe (mais si beau) des cristaux liquides sans l'aide et la pertinence scientifique de ma directrice de thèse, Anne-Marie Cazabat. Je tiens à la remercier sincèrement pour son encouragement et pour la confiance qu'elle m'a portée tout au long de ces trois belles années de travail.*

*Les si belles choses que nous avons pu observer n'auraient peut-être pas eu le même éclat si Jacques Meunier ne nous avait pas ouvert ses portes. Je tiens à le remercier pour cela ainsi que pour avoir partagé son immense connaissance de la physique de monocouches.*

*J'exprime toute ma gratitude à Mme Martine Ben Amar pour son intérêt constant dans ce travail et pour avoir accepté de présider ce jury. Mes remerciements s'adressent également à Mme Sylvie Hénon et Mr Jean Daillant qui m'ont fait le plaisir d'accepter les rôles de rapporteurs. Je les remercie sincèrement pour leurs remarques et leurs suggestions. Je remercie également Mr Jacques Prost et Mr Philippe Barois pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie de ce jury.*

*Je n'oublie pas non plus que la recherche est avant tout collaborative et les nombreuses discussions, courtes ou longues, que j'ai pu partagées m'ont souvent sorti de fausses impasses. A ce titre, les discussions que j'ai eues avec David Lacoste et Paolo Galatola ont été très instructives. Merci de m'avoir reçu. Je remercie amicalement Sébastien Moulinet qui a toujours accepté de discuter des points de physique en S11. Son regard à la fois pertinent et un peu externe à ce travail a été d'une grande aide.*

*La vie au deuxième sous-sol n'aurait pas été si heureuse sans Geoffroy Guéna qui par son optimisme et sa passion m'a montré les merveilles de notre petit groupe. Merci Geoffroy ! Je remercie bien sûr Céline Richard avec qui nous avons commencé ce travail. Sa*



*bonne humeur et son enthousiasme ont beaucoup apporté à ce travail. Merci Céline pour tout (et surtout pour les thés jamais réellement imposés! ).*

*Je remercie les nombreux "jeunes chercheurs" que j'ai eu le bonheur de rencontrer en S11 et aux alentours : merci à Nicolas Huang, Christophe Chevalier, Peder Moller, Didi Derks, Satoshi "Sensei", Kristina Davitt, Martin Mueller... pour les nombreux cafés et bonbons partagés.*

*Je remercie également l'ensemble des membres du Laboratoire de Physique Statistique au sein duquel c'est déroulé ce travail, en particulier José Da Silva Quintas, Christophe Hermann, Zaire Dissi, Frederic Ayrault, Allan Uguet, Nora Sadaoui, Marie Geofflot et Annie Ribaudeau qui ont su nous épauler régulièrement pour résoudre nos petits et grands soucis.*

*Des remerciements enfin à l'intention de ma famille et de mes amis pour tout ce qu'ils m'apportent, en particulier à Anatole et Adeline pour leur patience et leur soutien quotidien.*

Merci!!!

*"The interpretation of data is a matter of taste."*

Pyotr Kapitza.

Prix Nobel de Physique 1978



# Table des matières

---

|          |                                                                                               |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction phénoménologique à la physique des films minces</b>                           | <b>11</b> |
| 1.1      | Les rides élastiques . . . . .                                                                | 12        |
| 1.2      | Notion de mouillage et de démouillage . . . . .                                               | 13        |
| 1.3      | Vers les cristaux liquides . . . . .                                                          | 17        |
| <b>2</b> | <b>A propos des cristaux liquides</b>                                                         | <b>21</b> |
| 2.1      | Les phases mésomorphes . . . . .                                                              | 22        |
| 2.2      | La phase nématique . . . . .                                                                  | 24        |
| 2.2.1    | Description énergétique et élasticité nématique . . . . .                                     | 24        |
| 2.2.2    | La prise en compte de l'interface :<br>la notion d'ancrage . . . . .                          | 30        |
| 2.3      | Film hybride de cristal liquide nématique . . . . .                                           | 35        |
| 2.4      | Prélude aux films minces . . . . .                                                            | 38        |
| 2.4.1    | Observations expérimentales . . . . .                                                         | 38        |
| 2.4.2    | Interprétations de la situation des films minces . . . . .                                    | 39        |
| <b>3</b> | <b>Films minces de cristaux liquides nématiques sur substrats liquides</b>                    | <b>47</b> |
| 3.1      | L'intérêt des substrats liquides . . . . .                                                    | 48        |
| 3.2      | Le cas du 5CB sur glycérol : expériences de Lavrentovich et Pergamenshchik                    | 49        |
| 3.2.1    | Résultats de l'expérience de <i>Lavrentovich et al.</i> . . . . .                             | 50        |
| 3.2.2    | Interprétation des résultats expérimentaux . . . . .                                          | 50        |
| 3.2.3    | Sur l'importance du terme $K_{13}$ selon <i>Lavrentovich et Pergamenshchik</i>                | 53        |
| 3.2.4    | Ce que nous retiendrons du modèle de <i>Lavrentovich et Pergamenshchik</i> : . . . . .        | 55        |
| 3.2.5    | Conclusion partielle : comportement du 5CB sur glycérol et sur<br>wafer de silicium . . . . . | 56        |
| 3.3      | Le cas des films ultra-minces de 5CB et 6CB sur glycérol . . . . .                            | 56        |
| 3.3.1    | Films ultra-minces de 5CB/Glycérol . . . . .                                                  | 58        |
| 3.3.2    | Films ultra-minces de 6CB/Glycérol . . . . .                                                  | 58        |
| 3.3.3    | Un mot sur la dispersion des points . . . . .                                                 | 59        |
| 3.3.4    | Révision de la conclusion sur glycérol . . . . .                                              | 60        |

|          |                                                                                                                      |           |
|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3.4      | Phase striée sur l'eau . . . . .                                                                                     | 61        |
| 3.4.1    | Mouillage des nCB sur l'eau . . . . .                                                                                | 61        |
| 3.4.2    | Phase striée du 6CB/eau et comparaison des résultats . . . . .                                                       | 62        |
| 3.5      | MBBA sur glycérol . . . . .                                                                                          | 64        |
| 3.6      | Bilan des observations expérimentales : implications théoriques . . . . .                                            | 65        |
| 3.7      | Discussion . . . . .                                                                                                 | 67        |
| 3.7.1    | L'influence du terme $K_{24}$ sur les conditions aux limites<br>et l'épaisseur critique de Barberi-Barbero . . . . . | 68        |
| 3.7.2    | Sur la nécessité du terme $K_{13}$ . . . . .                                                                         | 70        |
| 3.7.3    | Au-delà d'une analyse perturbative . . . . .                                                                         | 71        |
| 3.7.4    | Des stries, des carrés, des chevrons et des zig-zags . . . . .                                                       | 72        |
| 3.8      | Conclusion du chapitre . . . . .                                                                                     | 75        |
| <b>4</b> | <b>Films nématiques sur l'eau</b>                                                                                    | <b>79</b> |
| 4.1      | Description des films de 6CB sur l'eau . . . . .                                                                     | 80        |
| 4.1.1    | Le comportement du 6CB/Eau en fonction de la température. . .                                                        | 81        |
| 4.2      | Absence de stries dans les domaines nématiques de 6CB/Eau . . . . .                                                  | 83        |
| 4.2.1    | Les domaines avec défauts sont-ils planaires? . . . . .                                                              | 83        |
| 4.3      | Scénarios pour l'obtention de défauts non striés . . . . .                                                           | 86        |
| 4.3.1    | L'influence des gradients d'épaisseur sur la phase striée : une pro-<br>position . . . . .                           | 86        |
| 4.3.2    | Le bord des domaines striés du 6CB/Eau . . . . .                                                                     | 89        |
| 4.4      | Conclusion des observations du 6CB/Eau . . . . .                                                                     | 91        |
| <b>5</b> | <b>Tension de ligne des crêpes nématiques</b>                                                                        | <b>95</b> |
| 5.1      | L'énergie d'un bord de goutte : la tension de ligne . . . . .                                                        | 96        |
| 5.1.1    | Un exemple : le cas des gouttes sessiles . . . . .                                                                   | 96        |
| 5.1.2    | Tension de ligne et "boundary tension" . . . . .                                                                     | 97        |
| 5.1.3    | Quelques études sur la tension de ligne . . . . .                                                                    | 98        |
| 5.2      | Coexistence nématique/tricouche sur l'eau . . . . .                                                                  | 100       |
| 5.3      | Mesure statique de la tension de ligne . . . . .                                                                     | 105       |
| 5.3.1    | Variation de la tension de ligne en fonction de l'épaisseur . . . . .                                                | 110       |
| 5.4      | Mesure dynamique de tension de ligne : vers des valeurs absolues . . . . .                                           | 113       |
| 5.4.1    | Précédentes études dynamiques . . . . .                                                                              | 113       |
| 5.4.2    | Tension de ligne tricouche/monocouche $\tau_0$ :<br>comparaison statique/dynamique . . . . .                         | 116       |
| 5.5      | Modèle de coin pour une tension de ligne . . . . .                                                                   | 118       |
| 5.6      | Comparaison tension de ligne smectique/nématique . . . . .                                                           | 121       |

|          |                                                                              |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 5.7      | Conclusions et conséquences pour la phase striée . . . . .                   | 123        |
| <b>6</b> | <b>Coalescence contrôlée par la tension de ligne</b>                         | <b>127</b> |
| 6.1      | Coalescence contrôlée par la tension de surface . . . . .                    | 128        |
| 6.1.1    | Coalescence à deux dimensions :<br>particularités de notre système . . . . . | 130        |
| 6.2      | Echelles caractéristiques du problème . . . . .                              | 131        |
| 6.3      | Dynamique d'une coalescence contrôlée par la tension de ligne . . . . .      | 137        |
| 6.3.1    | Analyse des différents régimes visqueux . . . . .                            | 138        |
| 6.3.2    | Remise à l'échelle des courbes . . . . .                                     | 142        |
| 6.4      | Coalescence en présence d'un fluide extérieur visqueux à deux dimensions     | 144        |
| 6.4.1    | Augmenter la viscosité de surface effective du milieu extérieur . .          | 145        |
| 6.5      | Coalescence entre domaines nématiques à $T$ proche de $T_{NI}$ . . . . .     | 146        |
| 6.5.1    | Tension de ligne $\tau_{temp}$ pour $T = 28.2^\circ C \pm 0.5$ . . . . .     | 148        |
| 6.5.2    | Exemple de coalescence à $T = 28.2^\circ C$ . . . . .                        | 149        |
| 6.5.3    | Dynamique de la jonction . . . . .                                           | 150        |
| 6.5.4    | Dynamique d'une bulle visqueuse . . . . .                                    | 153        |
| 6.6      | De la coalescence aux propriétés des films minces . . . . .                  | 156        |
| 6.7      | Conclusion sur la coalescence . . . . .                                      | 159        |
| <b>7</b> | <b>Ouvertures et Conclusions</b>                                             | <b>163</b> |
| <b>A</b> | <b>Notations</b>                                                             | <b>167</b> |
| <b>B</b> | <b>Description de la cuve de Langmuir</b>                                    | <b>169</b> |
| <b>C</b> | <b>Zig-Zags</b>                                                              | <b>171</b> |
| <b>D</b> | <b>Equations aux limites pour la transition planaire-stries</b>              | <b>173</b> |
| <b>E</b> | <b>Relations géométriques sur la coalescence</b>                             | <b>175</b> |
| <b>F</b> | <b>Application d'un champ magnétique</b>                                     | <b>177</b> |



# Chapitre 1

## Introduction phénoménologique à la physique des films minces

Tout l'intérêt de la physique des films minces réside dans le fait que les effets de surface deviennent comparables aux effets de volume. Que ce soit l'étalement d'un liquide sur une surface ou le dépôt d'une fine couche d'oxyde, les effets de surface peuvent engendrer des comportements radicalement différents de ceux obtenus en volume. L'étude de ces effets devient particulièrement importante aujourd'hui étant donné les efforts considérables déployés pour miniaturiser les systèmes et processus physiques en microfluidique et microélectronique. Les conséquences des effets de surface peuvent être très riches et il ne s'agit pas ici de faire un inventaire à la Prévert des différentes situations rencontrées et connues jusqu'à aujourd'hui. Il s'agit plutôt d'en extraire des caractéristiques principales qui nous serviront dans notre étude.

Remarquons tout d'abord qu'un film mince est un film borné par deux interfaces qui sont suffisamment proches l'une de l'autre pour interagir. Les propriétés d'adhésion, d'orientation et d'ordre des molécules aux interfaces sont reliées à l'affinité physico-chimique des molécules avec l'environnement. Une interface provoque également une rupture de symétrie qui dans le cas d'un liquide polaire peut engendrer des polarisations de surface par exemple. Le film peut être borné par des parois solides mais peut également avoir une interface libre. L'interface libre (à l'air) autorisera alors des variations d'épaisseur à la différence des parois solides. On comprend ainsi que les interfaces vont définir les conditions aux limites du problème qui peuvent influencer toute la structure du film.

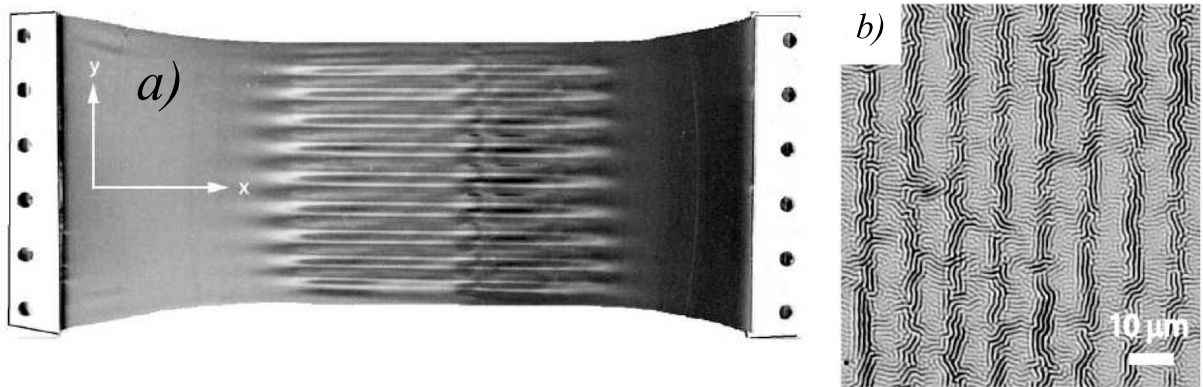
Présentons en introduction deux exemples relativement classiques qui illustrent le comportement des films minces solides et liquides. Le système que nous étudierons est un cristal liquide nématique qui présente des propriétés élastiques comme les solides et des propriétés visqueuses comme les liquides. Il est donc particulièrement intéressant de placer



notre étude dans un cadre plus général des films minces au travers de deux exemples en phase liquide et solide.

## 1.1 Les rides élastiques

Le premier exemple présente le flambage ou le pliage de films minces élastiques solides. Qu'il s'agisse de la peau, de films métalliques ou de films de polymères, on a souvent l'habitude d'observer la formation de rides à la surface. L'apparition de rides résulte d'un excès de contraintes mécaniques et d'une différence d'énergie élastique entre les termes de courbure (*bending*) et d'élongation (*stretching*). Prenons l'exemple décrit par *Cerda et Mahadevan* [1] d'une fine feuille de polyéthylène étirée de longueur et largeur initiales  $L = 25$  cm x  $W = 10$  cm et d'épaisseur  $h = 0.01$  cm (cf. fig (1.1) a)). On est donc bien dans la situation d'un film mince :  $h \ll W < L$ .



**Fig. 1.1:** *Gauche* : Fine feuille de polyéthylène étirée (d'après [1]). *Droite* : Flambage d'une fine couche de Ti déposée sur du polystyrène (PS) déposé sur une pastille de silicium. Les rides s'orientent par structuration chimique de régions adhérentes et non-adhérentes (d'après [2]). Les régions sombres correspondent à des régions non-adhérentes. Les rides sont orientées parallèlement aux régions glissantes et perpendiculairement aux régions adhérentes.

En tirant sur le film de polyéthylène, on peut constater qu'au delà d'une certaine élongation critique  $\gamma_c$ , des rides apparaissent perpendiculairement à la direction d'élongation  $x$ . Leur amplitude augmente avec la longueur d'onde quand on tire davantage sur le film. La compétition entre les différentes parties de l'énergie élastique va introduire une échelle intermédiaire qui définit la longueur d'onde des rides (cf. fig (1.1) a)). L'énergie de courbure résultante dans la direction  $y$  augmente si les rides sont de petites longueurs d'onde tandis que l'énergie d'élongation augmente quand la longueur d'onde augmente puisque la surface augmente d'autant plus que les rides sont de grandes longueurs d'onde. L'élongation

est donc plus importante.

La longueur d'onde des rides résulte alors de cette compétition entre énergie élongationnelle et énergie de courbure :  $\lambda \sim (B/T)^{1/4}$  où  $B$  est le module de courbure et  $T$  le module élongationnel qui dépendent tous deux de l'épaisseur  $h$ .

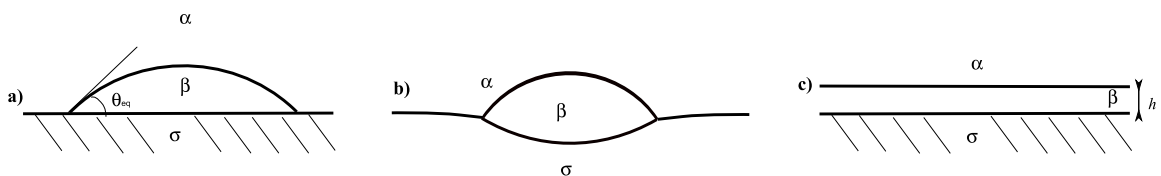
Une manière de contrôler la longueur d'onde et l'orientation des rides a été présentée par *Vandeparre et al.* [2] qui en jouant sur l'épaisseur des couches ont pu changer la taille des rides formées par compression thermique. Le système considéré est une fine couche de titane déposée sur un film élastique de polystyrène (PS) lui-même déposé sur un wafer de silicium que l'on a structuré avec des régions adhérentes et non-adhérentes (glissantes). Cette structuration va permettre d'augmenter le gradient de déformation dans les zones adhérentes et ainsi contrôler la direction des rides (cf.fig. (1.1) b)). La longueur d'onde des stries se relie à l'épaisseur de PS et de titane et résulte d'un bilan d'énergie entre la compression de la membrane métallique et du wafer, l'énergie de courbure de la membrane et l'énergie élastique du polymère :  $\lambda \sim \sqrt{h_{polymère} \cdot h_{Ti}}$ . Les rides sont alors alignées dans le sens des régions avec glissement. Les conditions aux limites permettent ainsi d'orienter des structures.

Ce premier exemple illustre bien comment à partir de modules élastiques différents, des rides peuvent apparaître et sont modulables par la présence de conditions aux limites qui dépendent de l'affinité chimique.

## 1.2 Notion de mouillage et de dé mouillage

Il est intéressant également de voir l'influence des propriétés de surface dans le cas des liquides. Dès qu'un liquide est posé sur un substrat (liquide ou solide), les propriétés de mouillage deviennent importantes. La notion de mouillage dans le cadre des films minces est délicate et peut dépendre de l'échelle considérée et du temps.

Pour une interface entre deux phases  $\alpha$  et  $\beta$ , on peut définir une énergie libre par unité de surface qui caractérise les interactions entre les deux phases. Cette énergie est appelée tension interfaciale :  $\gamma_{\alpha\beta}$ .



**Fig. 1.2:** a) Goutte en mouillage partiel sur un substrat solide. b) Lentille de liquide en mouillage partiel sur un substrat liquide. c) Film d'épaisseur  $h$  sur un substrat solide.

Pour savoir si un liquide  $\beta$  s'étale sur un substrat  $\sigma$  entouré d'une atmosphère  $\alpha$ , on définit le paramètre d'étalement  $S_0$  qui n'est autre qu'un bilan d'énergie libre par unité de surface d'un film macroscopique :

$$S_0 = \gamma_{\sigma\alpha} - (\gamma_{\sigma\beta} + \gamma_{\beta\alpha})$$

Si  $S_0 > 0$ , il est donc énergétiquement favorable pour le liquide de s'étaler.  $S_0$  est un paramètre d'étalement initial qui ne tient pas compte des équilibres chimiques entre les trois phases. Ces équilibres sont généralement lents. Quand les phases sont mutuellement saturées et que l'équilibre est atteint, l'état final du système est décrit par le paramètre d'étalement  $S$ . On note alors  $\tilde{\gamma}_{\beta\sigma}$ , la tension interfaciale entre les phases  $\sigma$  et  $\beta$  saturées par  $\alpha$ . Un film macroscopique existe alors si  $S = 0$ , c'est le cas du mouillage total. Dans le cas contraire  $S < 0$ , le liquide ne s'étale que partiellement en formant un angle de contact défini par la relation de Young-Dupré :

$$\cos(\theta_{eq}) = 1 + \frac{S}{\tilde{\gamma}_{\beta\alpha}}$$

Dans le cas du mouillage liquide/liquide, une relation similaire dite de Neumann existe qui caractérise l'équilibre vectoriel entre les forces par unité de longueur :

$$\vec{\tilde{\gamma}}_{\sigma\beta} + \vec{\tilde{\gamma}}_{\alpha\beta} + \vec{\tilde{\gamma}}_{\sigma\alpha} = \vec{0}$$

Une multitude de cas peut exister suivant que  $S_0$  est positif ou négatif et que  $S = 0$  ou  $S < 0$ . Certaines situations sont présentées dans la suite de ce chapitre.

### Démouillage du benzène : un aspect temporel

Une situation importante dans le cadre de notre étude et connue depuis longtemps est le cas de l'étalement du benzène sur l'eau [3]. La tension de surface du benzène au contact de l'air est  $\gamma_{Benzène-Air} = 28.9 \text{ mN/m}$ . Pour savoir si le benzène s'étale sur l'eau, on peut calculer le paramètre d'étalement initial  $S_0$  à l'aide des valeurs de tensions interfaciales entre l'eau et l'air et entre l'eau et le benzène :  $\gamma_{Benzène-Eau} = 35 \text{ mN/m}$  et  $\gamma_{Eau-Air} = 72.8 \text{ mN/m}$ . On obtient donc un paramètre d'étalement initial positif  $S_0 = +8.9 \text{ mN/m} > 0$  : le benzène s'étale initialement sur l'eau. Mais progressivement (quelques minutes), le benzène va se rétracter et des lentilles macroscopiques de benzène en mouillage partiel apparaissent. L'équilibre s'effectue alors entre une phase aqueuse (dont la surface est recouverte d'un film microscopique de benzène), une phase macroscopique de benzène et l'air. Les tensions interfaciales devenant ainsi  $\tilde{\gamma}_{Eau \text{ saturée de Benzène}-Air} = 62.2 \text{ mN/m}$  et  $\tilde{\gamma}_{Film \text{ de Benzène saturé d'eau}-Air} = 28.8 \text{ mN/m}$ . Le paramètre d'étalement à l'équilibre de-

vient  $S = 62.2 - (28.8 + 35) = -1.6 \text{ mN/m} < 0$ . Des lentilles macroscopiques de benzène sont alors en mouillage partiel sur une phase aqueuse saturée par un film moléculaire de benzène<sup>1</sup>. Dans cet exemple, c'est l'organisation microscopique qui change radicalement les propriétés macroscopiques de mouillage au cours du temps.

### Mouillage des films minces

Considérons maintenant le cas général des films minces. Les films minces représentent la situation physique où la portée des interactions intermoléculaires n'est plus négligeable devant l'épaisseur du film. Il faut donc prendre en compte ces interactions. Ceci s'effectue par l'intermédiaire d'un potentiel effectif  $P(h)$  qui décrit l'interaction entre les interfaces.  $P(h)$  prend en compte aussi bien les interactions à courte portée que les interactions à longue portée mais en général seules les interactions à longue portée sont connues. On peut ainsi traiter le cas de deux interfaces séparées par un liquide dans lequel la cohésion est assurée par des interactions de van der Waals en  $1/r^6$ . Ce potentiel effectif peut-être relié à la pression de disjonction introduite par *Derjaguin*  $\Pi_{disj}(h) = -dP(h)/dh$ , qui correspond à la force par unité de surface qu'il faudrait appliquer pour maintenir une épaisseur de film  $h$  constante. Dans le cas des interactions de van der Waals, pour un film d'épaisseur  $h$ , la pression de disjonction s'exprime par :

$$\Pi_{disj}(h) = -\frac{dP(h)}{dh} = -\frac{A_H}{6\pi h^3} \text{ avec } P(h) = -\frac{A_H}{12\pi h^2}$$

où  $A_H$  est la constante de Hamaker qui dépend de la différence de polarisabilité des phases denses. Si  $A_H < 0$ , la pression de disjonction est positive et il faut donc appliquer une pression pour garder un film d'épaisseur  $h$  constante : c'est le cas du mouillage total. Dans le cas contraire,  $A_H > 0$  on retrouve le cas du mouillage partiel.

L'énergie libre par unité de surface d'un film mince d'épaisseur  $h$  de liquide  $\sigma$  sur un substrat  $\beta$  s'exprime par :

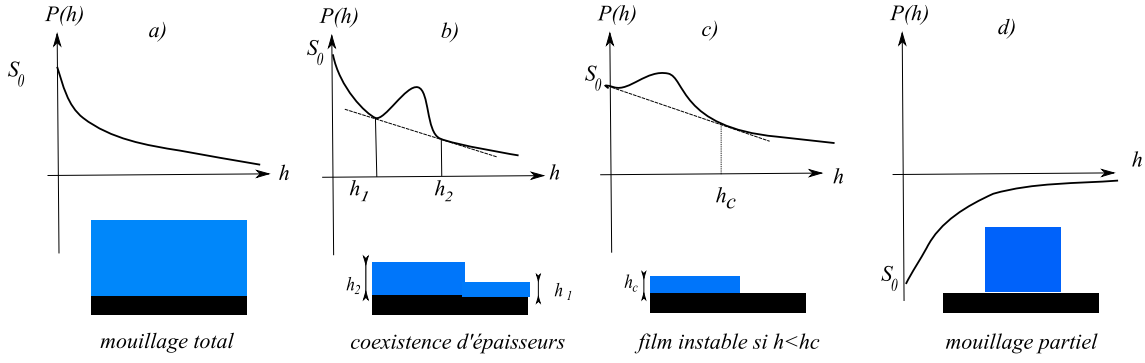
$$\frac{F(h)}{A} = \gamma_{\beta\alpha} + \gamma_{\sigma\beta} + P(h)$$

Examiner le comportement de  $P(h)$  permet donc d'examiner le comportement de  $F(h)$  à une constante près. Quand  $h \rightarrow \infty$ ,  $P(h) \rightarrow 0$  puisque les interfaces n'interagissent pas. A l'inverse, quand  $h \rightarrow 0$ ,  $F(h) = \gamma_{\sigma\alpha}$ , on peut ainsi relier l'ordonnée à l'origine de  $P(h)$  au paramètre d'étalement :  $P(h \rightarrow 0) = S_0$ .

Examinons maintenant quelques cas classiques présentés sur la figure (1.3).

---

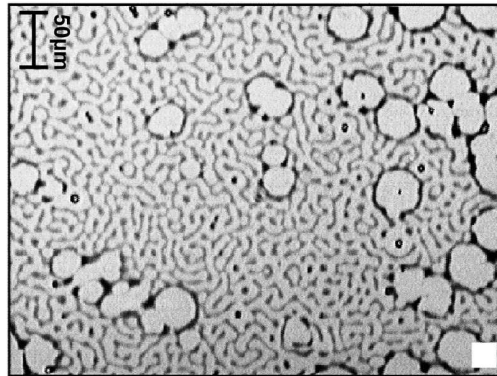
<sup>1</sup>la structure du film moléculaire n'est pas connue exactement. Il se peut qu'il s'agisse d'une multicouche de benzène [3].



**Fig. 1.3:** *Pression de disjonction entre les deux interfaces.*

- Le cas a) présente le cas le plus simple d'un film en mouillage total (l'épaisseur du film est macroscopique :  $h \sim \infty$ ).
- Le cas b) présente un cas intéressant de coexistence d'épaisseur où par construction d'une double tangente on obtient une coexistence d'épaisseurs  $h_1$  et  $h_2$ .
- Le cas c) décrit le cas d'un mouillage jusqu'à l'épaisseur  $h_c$  (cas du "pancake").
- Le dernier cas d) représente un cas simple de mouillage partiel (l'épaisseur du film est macroscopique :  $h \sim \infty$ ).

En modifiant les propriétés de surface grâce à la superposition de couches d'oxyde par exemple, on peut combiner plusieurs aspects des cas présentés. C'est ce qui a été observé notamment lors du démouillage spinodal de nanofilms de PS sur une pastille de silicium recouverte d'une fine couche d'oxyde par exemple. Quand le film est inférieur à une certaine épaisseur, une décomposition spinodale entraîne le démouillage du film. Le démouillage spinodal correspond alors à une situation où l'amplification des ondes capillaires entraîne le démouillage du film dans la partie de  $P(h)$  telle que  $d^2P(h)/dh^2 < 0$ . Une illustration de ce phénomène est donnée ci-dessous.



**Fig. 1.4:** *Démouillage spinodal (d'après [5])*

## 1.3 Vers les cristaux liquides

On aurait pu bien sûr citer d'autres exemples illustrant l'importance des effets de surface. La difficulté de la physique des films minces est de bien identifier les termes de surface dominants et de les exprimer convenablement pour un développement théorique. Les effets présentés ici dépendent de l'échelle considérée et des conditions aux limites appliquées au système. Retenons également que des différences de déformations élastiques peuvent devenir critiques pour les films minces, créant ainsi des instabilités.

Dans ce travail de thèse, nous allons nous intéresser au cas intermédiaire des cristaux liquides (CL) nématiques qui comme nous l'avons déjà mentionné possèdent à la fois des propriétés élastiques comme les solides et les caractéristiques des liquides usuels. Nous essayons dans ce manuscrit de regarder la situation des films minces de cristaux liquides nématiques sous deux points de vue opposés. Le premier considère qu'un film mince de CL n'est au fond qu'un film macroscopique plus mince. On partira ainsi d'une description macroscopique à laquelle on ajoutera des quantités supplémentaires pour décrire les propriétés mésoscopiques observées. A l'inverse, nous présenterons une approche microscopique basée sur la physique des monocouches pour comprendre le comportement des films minces. Ces deux approches par leur complémentarité soulèveront de nouvelles questions sur l'organisation des films minces de cristaux liquides.

Nous allons dans une première partie présenter en détail les propriétés des CL avant d'introduire la situation expérimentale qui nous intéresse. Nous discuterons alors de l'importance des conditions aux limites qui sont appliquées au système.

Dans un deuxième temps, nous montrerons la singularité et l'intérêt des films nématiques minces sur substrats liquides. Nous verrons alors que dans cette situation, le film nématique développe des structures qui dépendent de la distorsion à l'intérieur du film. Le cas des CL sur substrats liquides ayant déjà été rencontré dans le passé, nous analyserons en détail les différences obtenues dans nos expériences. Ceci nous permettra de clarifier l'importance des termes élastiques de surface.

En filigrane de ce manuscrit, une question sera posée : jusqu'à quelle épaisseur un film nématique peut-il être "distordu" ? On montrera alors que la réponse n'est peut-être pas si simple.

Nous essayerons de lever cette ambiguïté en nous basant sur les propriétés énergétiques d'un bord de domaine nématique. Ceci nous conduira à nous intéresser à la physique des systèmes de monocouches.

Enfin dans une dernière partie, nous présentons une étude sur le processus de coalescence dans notre système, processus qui met en jeu bien des propriétés intéressantes des films

de cristaux liquides.

En conclusion, nous verrons des pistes de travail pour répondre aux questions soulevées par ce manuscrit.

Remarque : Pour alléger les analyses, certaines études sont présentées en annexe ainsi qu'une récapitulation des principales notations.

# Bibliographie

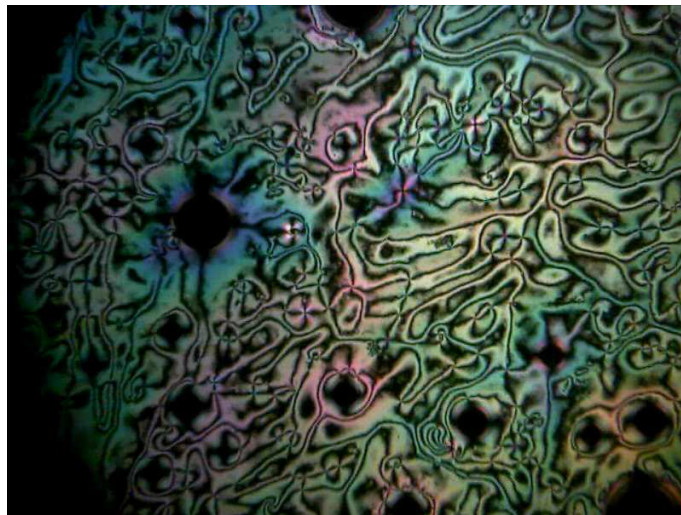
- [1] E. Cerda & L. Mahadevan - *Phys. Rev. Lett.* **90**, pp.074302 (2003).
- [2] H. Vandeparre, J. Léopoldès, C. Poulard, S. Desprez, G. Derue, C. Gay & P. Damman - *Phys. Rev. Lett.* **99**, pp.188302 (2007).
- [3] P-G. de Gennes, F. Brochard & D. Quéré - *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes* Edition Belin
- [4] A. W. Adamson - *Physical Chemistry of Surfaces* , Interscience Publishers New York 6th Edition, (1960)
- [5] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj & S. Schlagowski - *Science* **282**, pp.916 (1998).
- [6] A-M. Cazabat - *Cours de Master II - Interfaces- Université Pierre et Marie Curie*





# Chapitre 2

## A propos des cristaux liquides

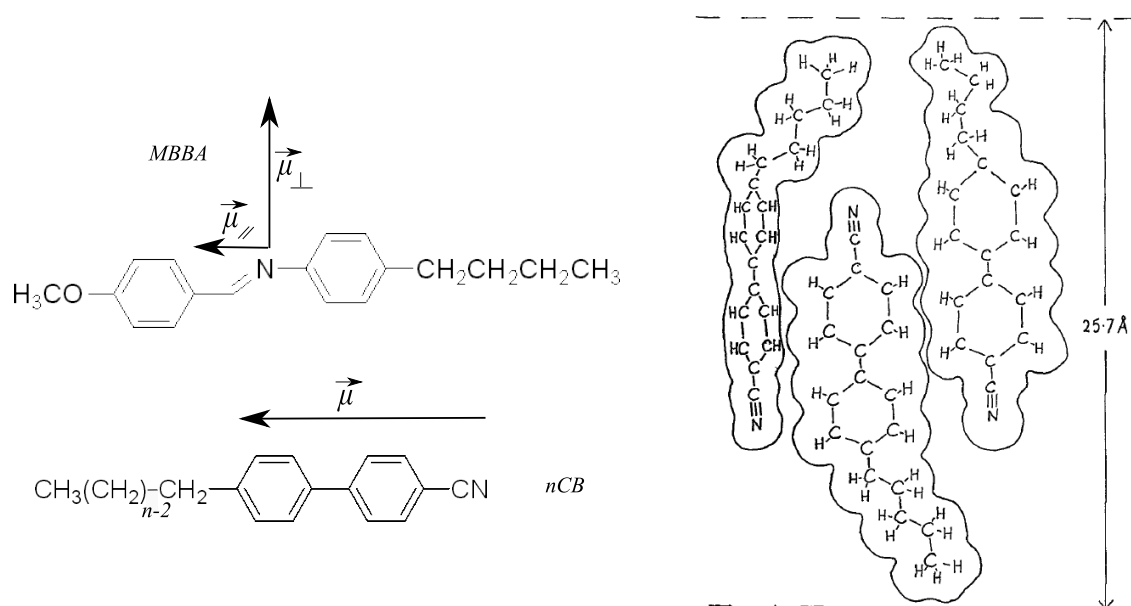


Comment un composé à la fois élastique et fluide s'organise-t-il quand les conditions aux limites sont antagonistes. Cette situation a déjà été étudiée et fait intervenir l'élasticité des cristaux liquides nématiques et les conditions d'ancrage aux interfaces. Dans ce chapitre, nous présentons ces notions et nous dressons un bilan des connaissances actuelles sur ce sujet.

## 2.1 Les phases mésomorphes

Les cristaux liquides appartiennent aux états mésomorphes de la matière, c'est-à-dire qu'ils présentent une organisation intermédiaire entre celle d'un solide monocristallin (ordre à longue portée) et celle d'un liquide isotrope (ordre à courte portée seulement). Cette propriété si particulière résulte souvent dans le cas des cristaux liquides d'un assemblage covalent entre deux composés immiscibles. La géométrie des molécules est généralement très anisotrope (disques, bâtonnets, ellipsoïdes, etc...). Cette anisotropie est à l'origine de propriétés physiques particulières (optiques, paramètre d'ordre) qui expliquent que depuis les premières études effectuées par *O. Lehmann* et *F. Reinitzer* sur le cholestérol à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle, les cristaux liquides ont été très largement étudiés. Ils sont présents aujourd'hui dans de nombreuses applications industrielles : la principale étant les afficheurs à cristaux liquides.

Dans nos expériences, les cristaux liquides utilisés appartiennent à la famille des *nCB* (cf. fig. 2.1). Ils possèdent une partie alkyle constituée de *n* carbones et une tête polaire avec un groupe CyanoBiphényle. Ce sont des cristaux liquides thermotropes étant donné que les transitions entre les phases cristalline, mésomorphes et liquide isotrope sont contrôlées par la température et non par la concentration en molécules amphiphiles ou le solvant comme c'est le cas pour les composés lyotropes.

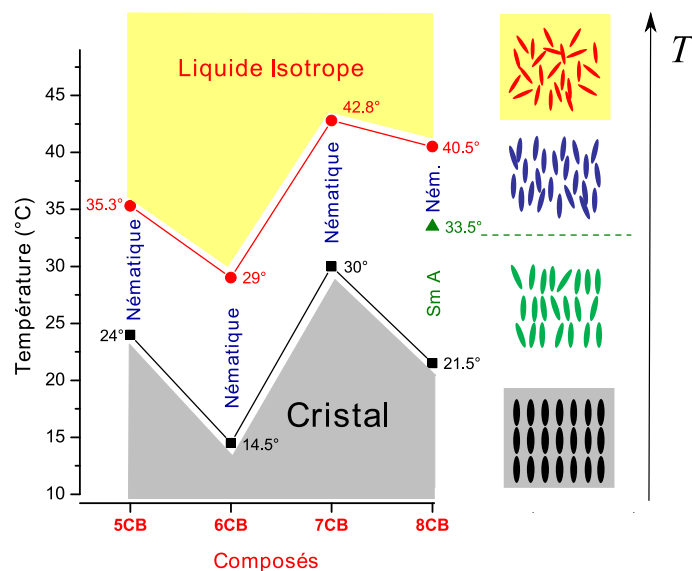


**Fig. 2.1:** *Gauche* : Formule chimique des *nCB* et du MBBA. Les flèches représentent les moments dipolaires permanents longitudinaux et transverses des molécules. Pour le MBBA le moment transverse est de 4.2 D et le moment longitudinal de 1.9 D [8]. Dans le cas des *nCB* le moment dipolaire longitudinal est égal à 4.9 – 6 D. *Droite* : Les molécules de *nCB* s'organisent en dimère (D'après [9]). Ici exemple montré pour le 5CB.

La formule chimique des *nCB* est donnée sur la figure (2.1). Ces molécules sont de forme allongée. Leur fort moment dipolaire longitudinal ( $\mu = 4.9 - 6$  D) entraîne qu'elles ont tendance

à s'associer tête-bêche en volume. Ceci a notamment été observé par *Leadbetter et al.* [9] par diffraction des rayons X. Suivant la parité du nombre de carbones, les interactions entre groupe cyano-cyano et groupe cyano-noyaux benzéniques sont favorisées [10]. Ceci donne lieu à des différences notables dans les propriétés physiques des *nCB*, notamment pour les températures de transition de phases (cf. fig (2.2)). On peut néanmoins considérer ce dimère (association de deux molécules tête-bêche) comme une entité à part entière pour les *nCB*. Cette association en dimère n'est pas présente chez tous les cristaux liquides nématiques. Le *MBBA* (*n* – 4' – *MethoxyBenzylidene* – *n* – *ButylAniline*) en est un exemple. Nous avons également effectué quelques tests avec ce composé. Le *MBBA* présente l'intérêt d'être nématique à température ambiante et possède des propriétés physiques différentes de la famille des *nCB* : son moment dipolaire principal est transverse et il ne s'associe pas en dimère [9].

En partant d'une phase liquide isotrope où seul l'ordre à courte portée est observé, si l'on abaisse la température, on va permettre l'organisation à longue portée des entités en gagnant successivement l'ordre d'orientation pour la phase nématique, puis l'ordre de position en couche pour la phase smectique et enfin l'ordre de position tridimensionnel pour la phase cristalline. La phase smectique est favorisée par la présence d'une longue chaîne alkyle et seul le 8CB parmi les *nCB* considérés ici présente une phase smectique (SmA) (cf.fig. (2.2)). Dans la suite de ce travail, nous avons principalement considéré des cristaux liquides nématiques. Nous détaillons leurs propriétés élastiques et interfaciales dans le paragraphe suivant.



**Fig. 2.2:** Transitions de phases possibles pour un cristal liquide thermotrope. Sur le graphique sont indiquées les températures de transition pour la famille des *nCB* pour *n* allant de 5 à 8. On peut observer une manifestation de l'effet pair-impair dans les variations en dents de scie des températures de transitions de phase. Le *MBBA* a une température de transition Solide – Nématique à  $T = 21^\circ\text{C}$  et devient isotrope à  $T_{NI} \approx 42^\circ\text{C}$  (non indiqué ici).

## 2.2 La phase nématique

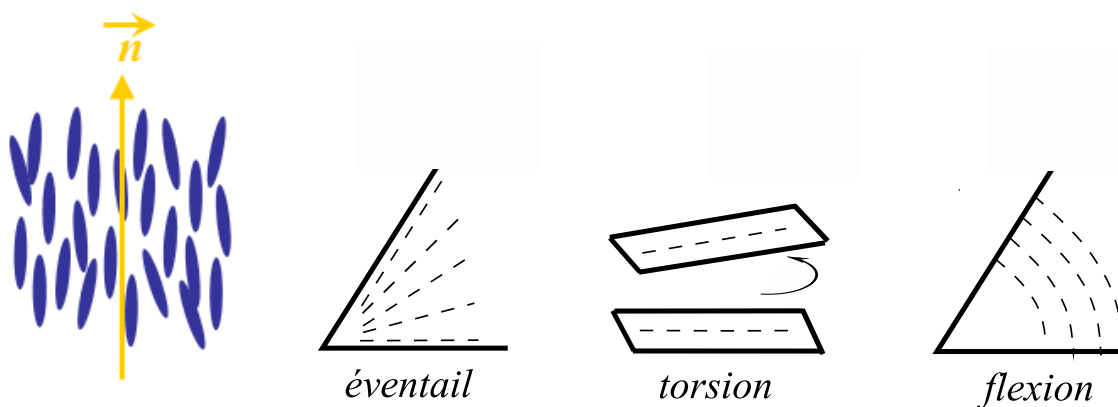
La phase nématique présente un ordre purement orientationnel qui est caractérisé par la direction moyenne locale des entités appelée le *directeur*  $\vec{n}$ . Il n'y a pas de ferroélectricité dans les nématiques, on a donc une équivalence entre  $-\vec{n}$  et  $+\vec{n}$ . En l'absence de contraintes extérieures et de parois toutes les molécules sont préférentiellement orientées dans une même direction. L'ordre est donc bien à longue portée. L'angle  $\phi$  que font les molécules avec le directeur est directement relié à la notion de paramètre d'ordre  $S$ . On a la relation suivante entre  $S$  et  $\phi$  écrite de façon telle que  $S = 0$  en phase isotrope et  $S \neq 0$  pour les mésophases :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \phi - 1 \rangle$$

$\langle . \rangle$  représentant la moyenne prise à température donnée.

### 2.2.1 Description énergétique et élasticité nématique

En général, la configuration idéale où toutes les entités sont alignées dans une même direction moyenne n'est pas compatible avec les conditions aux limites ou avec les contraintes qui sont appliquées à l'échantillon. Il y a donc des déformations par rapport à la configuration idéale. Tant que les déformations ne sont pas trop fortes, on peut décrire le système par une théorie continue élastique. C'est ce qu'ont initié *C.W. Oseen* [1] et *H. Zöcher* [2] il y a plus de 70 ans. On estimera que cette théorie continue est applicable tant que les variations du paramètre d'ordre s'établissent sur des échelles bien plus grandes que la dimension moléculaire ( $l_m \approx 20 - 30 \text{ \AA}$ ).



**Fig. 2.3:** Définition du directeur et des trois déformations élastiques principales : l'éventail, la torsion et la flexion. Les pointillés représentent les lignes de champ du directeur.

La théorie développée par *C.W. Oseen* se basait sur une approche moléculaire. Plus tard, *F.C. Frank* [3] reprit une démarche plus phénoménologique pour arriver à une expression plus simple qui est majoritairement utilisée aujourd'hui. Dans les années 1970, *J. Nehring* et *A.*

*Saupe* [4] réintroduisent des termes d'ordres plus élevés omis par *Frank*. L'énergie libre d'un échantillon de cristal liquide nématique s'écrit alors selon *Nehring et Saupe* [4] :

$$F = \int \int \int \mathbf{dV} \left( f_{Frank} + f_{ext} + K_{13} \text{div}(\vec{n} \text{div} \vec{n}) - (K_{22} + K_{24}) \text{div}(\vec{n} \text{div} \vec{n} + \vec{n} \wedge \vec{rot} \vec{n}) \right) + \int \int \mathbf{dS} f_S$$

- Cette expression est souvent appelée théorie élastique au premier ordre [12]. Dans les termes volumiques,  $f_{Frank}$  désigne la densité volumique d'énergie élastique de Frank qui décrit l'énergie induite par les trois déformations principales : la déformation en éventail ( $K_{11}$ ), la torsion ( $K_{22}$ ) et la flexion ( $K_{33}$ ) (cf. fig. (2.3)).

$$f_{Frank} = \frac{1}{2} K_{11} (\text{div} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{22} (\vec{n} \cdot \vec{rot} \vec{n})^2 + \frac{1}{2} K_{33} (\vec{n} \wedge \vec{rot} \vec{n})^2$$

Dans le cas des petites molécules telles que celles de *nCB* par exemple, il est fréquent de faire une approximation sur les constantes élastiques de Frank. On peut en général considérer que  $K_{11} \approx K_{33} = K$ . Dans notre cas les mesures expérimentales donnent  $K \approx 10^{-11} \text{ N}$ .

Nous donnons ci-dessous les constantes élastiques disponibles dans la littérature pour les *nCB* et le *MBBA* loin de la transition nématique-isotrope. Nous indiquons également les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire.

| <i>LC</i>   | $K_{11}(\text{pN})$ [11] | $K_{22}(\text{pN})$ [12] | $K_{33}(\text{pN})$ [11] | $n_o$ [13] | $n_e$ [13] |
|-------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|------------|------------|
| 5CB à 25°C  | 6.2                      | 6                        | 8.25                     | 1.53       | 1.69       |
| 6CB à 23°C  | 4.4                      | 3.5                      | 5.05                     | 1.53       | 1.69       |
| 7CB à 32°C  | 7.2                      | 7                        | 8.25                     | 1.52       | 1.68       |
| 8CB à 36°C  | 6.75                     | 8                        | 9.7                      | 1.52       | 1.67       |
| MBBA à 20°C | 6.5                      | 3.8                      | 8                        | 1.56       | 1.79       |

**Tab. 2.1:** Constantes élastiques de Frank (d'après [11, 12]) et indices de réfraction ordinaire et extraordinaire des cristaux liquides utilisés [13]. On trouvera les évolutions des constantes élastiques en fonction de la température dans les articles suivants [11, 12, 22]. Pour le MBBA, les données sont issues de [14, 15].

-  $f_{ext}$  et  $f_S$  désignent respectivement la densité volumique d'énergie induite par un champ extérieur (champ magnétique par exemple) et la densité d'énergie surfacique due aux propriétés interfaciales.

-  $K_{13}$  et  $K_{24}$  représentent des constantes élastiques qui sont souvent négligées dans les considérations théoriques. Ces termes sont des termes en *divergence* si bien qu'ils peuvent grâce au théorème de Gauss se ramener à une intégrale de surface. C'est pourquoi ils sont en général ap-

pelés termes élastiques de surface ("surfcelike") et peuvent être négligés dès que les échantillons sont suffisamment épais.

Cette propriété des termes de surface permet de séparer les contributions volumiques et surfaciques dans l'expression de l'énergie libre ( $\vec{k}$  est le vecteur normal à la surface pointant vers l'extérieur) :

$$F = \int \int \int \mathbf{dV} (f_{Frank} + f_{ext}) + \int \int \mathbf{dS} \left( f_S + K_{13} \vec{k} \cdot \vec{n} \operatorname{div}(\vec{n}) - (K_{22} + K_{24}) \vec{k} \cdot (\vec{n} \cdot \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \wedge \overrightarrow{rot} \vec{n}) \right)$$

Notons que suivant les auteurs, on peut trouver des variantes à cette expression. Notamment, le terme  $K_{24}$  peut représenter l'ensemble du terme  $K_{22} + K_{24}$  dans l'expression ci-dessus.

### Termes élastiques de surface

A ce stade, il est nécessaire de présenter un peu plus en détail les termes élastiques dits de surface  $K_{24}$  et  $K_{13}$ . Si en effet, les constantes élastiques de Frank relatives aux déformations "standards" ont été bien caractérisées dans la littérature, les termes de surface ont été et sont encore aujourd'hui peu connus et peu d'expériences ont pu les mettre en évidence. Une des raisons tient sans doute au fait qu'il est nécessaire d'avoir des conditions aux limites faibles pour observer leurs effets [8] ; il devient alors difficile de séparer les contributions volumique et surfacique.

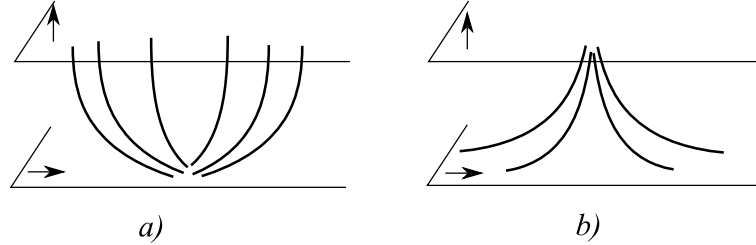
- **Le terme de surface  $K_{24}$**  dit de "selle-à-cheval" ("*saddle-splay*") est associé au terme  $\vec{k} \cdot (\vec{n} \cdot \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \wedge \overrightarrow{rot} \vec{n})$  et caractérise une déformation de courbure en trois dimensions. On peut relier ce terme à la courbure de Gauss des lignes de champ du directeur. Contrairement aux constantes élastiques de Frank, la constante  $K_{24}$  peut être positive ou négative. Suivant le signe du terme lié à  $K_{24}$ , une organisation avec une courbure de Gauss positive ou négative sera favorisée. En considérant que le profil du directeur est donné par les lignes indiquées dans la figure suivante (cf. fig (2.4)), on peut exprimer facilement l'expression du terme  $K_{24}$  en fonction des rayons de courbures algébriques [14] :

$$\vec{k} \cdot (\vec{n} \cdot \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \wedge \overrightarrow{rot} \vec{n}) = \frac{1}{R_1 R_2}$$

Ainsi si  $K_{22} + K_{24} > 0$  on favorisera la configuration avec une courbure de Gauss positive (cas a)) et dans le cas contraire, le cas b) sera favorisé.

Le terme  $K_{24}$  a été mesuré pour le 5CB par *Allender et al.* [8] grâce à des expériences de

RMN dans des cavités cylindriques en observant une configuration radiale ou une configuration échappée avec des défauts suivant la taille des cavités et la force de l'ancrage. Ils ont trouvé :  $(K_{22} + K_{24})/K = 1.1 \pm 0.9$ .



**Fig. 2.4:** Configurations possibles suivant le signe de  $K_{24}$ . La surface du haut oriente les molécules perpendiculairement à la surface. La surface du bas oriente les molécules parallèlement à la surface. Cas a) la courbure de Gauss est positive. Cas b) la courbure de Gauss est négative.

- **Le terme de surface  $K_{13}$**  caractérise une combinaison de déformations en éventail et de flexion ("splay-bend"). Il peut également être positif ou négatif. Il a été l'objet d'un grand nombre d'études dans les années 1985–1995 et est encore aujourd'hui source de débat [7, 12, 28]. Contrairement au terme associé à  $K_{24}$ , il est difficile d'avoir une image géométrique du terme associé à  $K_{13}$ . De plus, il a été montré que le terme  $K_{24}$  était équivalent à un terme quadratique en dérivée première du directeur [4], tout comme les termes de Frank. Il ne produit donc pas d'effets spectaculaires au voisinage des surfaces.

Le terme associé à  $K_{13}$  introduit une dérivée seconde du directeur<sup>1</sup> qui peut entraîner des fortes déformations en surface [31, 12]. En considérant  $K_{13} \neq 0$ , Oldano et Barbero ont montré que d'une part l'énergie libre n'était plus bornée par une valeur inférieure et que d'autre part des déformations infinies en surface pouvaient exister [31] : c'est le paradoxe d'Oldano-Barbero. Pour mieux comprendre l'ambiguïté provenant du terme associé à  $K_{13}$ , revenons sur un exemple [32] qui permettra de mieux en saisir l'enjeu.

Considérons un film nématique suspendu d'épaisseur  $h$ . Les deux interfaces en  $\pm h/2$  imposent une orientation particulière  $\theta_0$  du directeur avec la surface. On considère le cas d'une dégénérescence azimutale : les angles  $\theta_0$ ,  $\pi - \theta_0$  et  $-\theta_0$  sont également favorisés aux interfaces. Néanmoins d'un point de vue énergétique, ces configurations ne sont pas équivalentes (cf.fig (2.5)). Le cas a) correspond à une orientation uniforme du directeur. Le cas b) correspond à une déformation en éventail du directeur, tandis que le cas c) correspond à une déformation de flexion. Nous allons dans cet exemple considérer que  $K_{11} = K_{33} = K$  (approximation à une constante) et qu'il y a invariance de translation selon  $x$ . Le terme associé à  $K_{24}$  est donc nul (un rayon de courbure est infini). En appelant,  $\theta(z)$  l'angle que fait le directeur en volume avec l'axe horizontal  $y$ , on peut décrire l'énergie libre des trois configurations précédentes. La

<sup>1</sup>relaté à  $[d\theta/dz]s$  (cf. équation 2.1) plus loin.

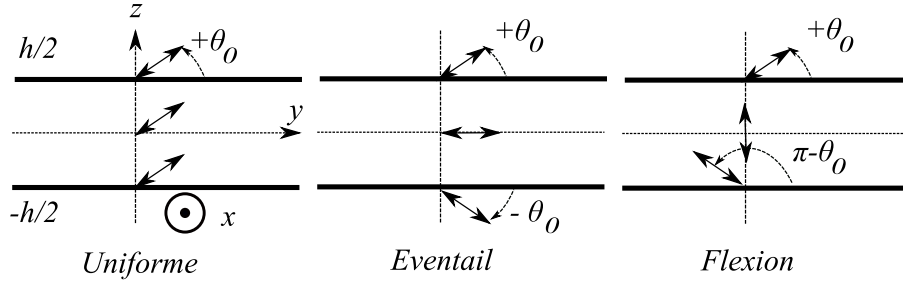


minimisation de l'énergie libre est obtenue en introduisant une petite variation  $\delta\theta$ . Les équations d'Euler-Lagrange qui en résultent n'affectent que les termes de volume, on trouve ainsi :

$$\frac{d^2\theta(z)}{dz^2} = 0$$

d'où pour les trois cas :

$$\frac{d\theta(z)}{dz} = Cste/z$$



**Fig. 2.5:** Exemples de déformations pour illustrer l'effet du terme  $K_{13}$ . On considère ici des ancrages infiniment forts aux interfaces imposant un angle  $\theta_0$  avec l'horizontale. 3 cas sont possibles suivant l'orientation du directeur aux interfaces. Les flèches représentent le directeur.

Suivant les configurations, on a donc les variations de  $\theta(z)$  suivantes :

$$\theta(z)_{Uniforme} = \theta_0$$

$$\theta(z)_{Eventail} = \frac{2z}{h}\theta_0$$

$$\theta(z)_{Flexion} = \frac{\pi}{2} + \frac{2z}{h}(\pi/2 - \theta_0)$$

On peut ainsi calculer l'énergie libre par unité de surface qui résulte des termes en volume (sans tenir compte du terme  $K_{13}$ ) :

$$F_{Uniforme} = Cste$$

$$F_{Eventail} = Cste + \int_{-h/2}^{h/2} \frac{1}{2}K \left( \frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 dz = Cste + 2\frac{K}{h}\theta_0^2$$

$$F_{Flexion} = Cste + 2\frac{K}{h} \cdot (\pi/2 - \theta_0)^2$$

La constante dans ces expressions prend notamment en compte les interactions interfaciales.

On considère une situation d'ancrage infiniment fort<sup>2</sup> pour les trois cas étudiés. La constante est donc la même pour les trois systèmes. La contribution du terme associé à  $K_{13}$  est alors par unité de surface (l'indice s indique les surfaces et l'apostrophe indique une dérivée première) :

$$(2.1) \quad F_{13} = \int_{-h/2}^{h/2} (K_{13} \operatorname{div}(\vec{n} \operatorname{div}(\vec{n}))) = \sin(2.\theta_s) . \theta'_s$$

Dans notre cas, on va considérer que  $\theta'_s = C\tilde{ste}$  comme dans tout l'échantillon<sup>3</sup>.

On trouve ainsi que le terme  $K_{13}$  n'a pas d'effet sur le cas uniforme mais que l'énergie libre de la configuration en éventail est :

$$F_{Eventail} = Cste + 2\frac{K}{h} . \theta_0^2 + K_{13} \sin(2.\theta_0) . \frac{2\theta_0}{h}$$

Un calcul des constantes élastiques par une approche moléculaire [4] basée sur les forces de dispersion montre qu'on s'attend à une valeur négative de  $K_{13}$  puisqu'on a les rapports suivants :  $K_{11} : K_{22} : K_{33} : K_{13} = 5 : 11 : 5 : -6$ . Avec de telles constantes, on trouve que pour  $\theta_0 \ll 1$ , on a :

$$F_{Eventail} < F_{Uniforme}$$

On a donc obtenu le résultat suivant : si la constante  $K_{13}$  est négative et suffisamment grande, la configuration distordue en éventail est d'énergie plus basse que la configuration uniforme<sup>4</sup>.

Si au contraire  $K_{13}$  est positive et suffisamment grande, alors c'est la configuration en flexion qui sera l'état de plus basse énergie. Ces résultats sont surprenants et vont à l'encontre d'une approche intuitive d'autant plus qu'ils ne dépendent pas de l'épaisseur considérée.

En réalité, *Barbero et Oldano* [32] ont montré que ce résultat provenait de la forme même de la théorie élastique lorsqu'on ne prend en compte que les premiers ordres en dérivées du directeur. Si l'on intègre d'autres termes d'ordres plus élevés, on peut régulariser la situation. Nous ne décrivons pas ici la démarche à suivre et renvoyons au cas traité par *Barbero et al.* dans [32]. Notons simplement que les termes d'ordres plus élevés bornent les déformations en surface. Une configuration en éventail n'est alors favorable énergétiquement qu'en dessous une épaisseur critique comparable aux interactions moléculaires  $l_m$  (donc très petite) et de plus il faut que la constante  $K_{13}$  soit négative et suffisamment grande [32].

Si l'on prend d'autres termes en compte, il faut alors savoir à quel ordre s'arrêter. *Barbero, Sparavigna et Strigazzi* [17] ont développé une approche qui permet d'obtenir une expression de

<sup>2</sup>Cette notion sera précisée dans le paragraphe 2.2.2.

<sup>3</sup>Mais dans des cas plus complexes que ceux considérés ici, on pourrait avoir  $\frac{d\theta(z)}{dz} \neq 0$ . On comprend alors qu'une valeur négative de  $K_{13}$  peut favoriser des déformations infinies en surface et ainsi abaisser l'énergie libre.

<sup>4</sup>De plus, on aurait pu trouver un résultat semblable sans faire l'hypothèse  $\theta_0 \ll 1$ , avec  $\theta_0$  qui peut varier sur un intervalle assez important.

l'énergie libre jusqu'au quatrième ordre en terme de dérivée du directeur. Cette théorie également appelée *théorie élastique au second-ordre* fait intervenir 35 nouvelles contributions ce qui ne facilite pas son emploi dans les cas simples.

Le traitement du terme  $K_{13}$  est donc très délicat et étant donné qu'il fait intervenir les dérivées du directeur au voisinage des surfaces, son traitement dépend profondément du profil du directeur et des raccords aux surfaces choisis. On peut comprendre également que bien des approches théoriques ont considéré tout simplement  $K_{13} = 0$ .

Néanmoins, des approches moléculaires confirment bien que le terme  $K_{13}$  est différent de zéro et que des déformations de surface existent [33]. Certaines approches indiquent que le terme  $K_{13}$  est du même ordre de grandeur que  $K_{11}$  [4]. A l'opposé, *H. Yokohama* [11] a signalé que le terme  $K_{13}$  n'était qu'un artefact du traitement phénoménologique de l'énergie libre. A partir d'une théorie fonctionnelle de densité, il a ainsi montré que  $K_{13}$  était strictement égal à zéro. Ceci n'a pas été confirmé par d'autres approches<sup>5</sup>.

On a vu dans l'exemple ci-dessus que le terme  $K_{13}$  pouvait avoir des effets spectaculaires. Il faut également signaler que certains modèles ont montré que ce terme variait linéairement en fonction du paramètre d'ordre  $K_{13} \sim S$  à la différence d'une variation en  $K \sim S^2$  pour les autres constantes élastiques. Il pourrait être responsable alors de transitions d'ancrages observées en fonction de la température [29]. En l'absence d'un consensus théorique, il est sûr qu'une mise en évidence expérimentale permettrait de lever l'ambiguïté sur ce terme.

### 2.2.2 La prise en compte de l'interface : la notion d'ancrage

Nous discutons ici des conditions aux limites appliquées au système. Nous avons commencé par entrevoir au paragraphe précédent la notion d'orientation et d'énergie aux interfaces. Un des défis de l'industrie des cristaux liquides a été de fabriquer des substrats sur lesquels il était possible de contrôler la manière et la force avec laquelle s'ancrent les molécules. Nous expliquons dans cette partie cette notion d'ancrage aux interfaces qui s'exprimera à travers  $f_S$  dans l'expression de l'énergie libre. Les phénomènes d'ancrage sont d'une grande richesse et on peut obtenir des propriétés bien différentes suivant le traitement chimique ou la texture physique choisis. Nous renvoyons aux articles de *B. Jérôme* [34], *A.A. Sonin* [35] et *H. Yokohama* [38] pour avoir une vision plus détaillée de ces phénomènes.

Quand on considère un échantillon de cristal liquide nématique borné par une interface, il est important de spécifier le rôle de celle-ci. La présence d'une interface limite l'extension de la phase nématique et perturbe ainsi l'organisation à son voisinage. Cette perturbation s'effectue sur quelques longueurs moléculaires tant que l'on reste suffisamment éloigné de la transition

---

<sup>5</sup>Une réponse à cette analyse a été donnée par *Faetti et al.* [55]

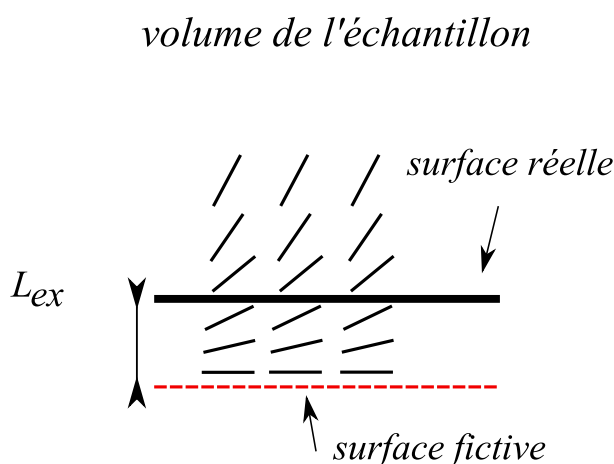
nématique-isotrope. Au-delà de cette région perturbée, les molécules retrouvent une orientation déterminée par les effets de volume. Au niveau de l'interface, on peut définir localement une direction d'orientation moyenne du directeur. Cette direction définit la direction d'ancrage privilégiée par l'interface : c'est l'axe facile.

Suivant la force avec laquelle la surface va imposer cette direction, on parlera d'ancrage faible ou fort. L'intensité et la direction de l'ancrage sont déterminées par les différentes interactions entre les molécules et la surface (interactions dipolaires, interactions dispersives, etc...). Il est souvent difficile de prévoir intuitivement la direction imposée par une surface car celle-ci résulte d'une compétition entre ces interactions.

Pour apprécier la force d'un ancrage, il est commode de définir une longueur qui compare les effets élastiques et les effets d'ancrage. L'énergie d'ancrage se définit comme la partie anisotrope de la tension de surface. On peut y associer une énergie par unité de surface caractéristique  $W$ . On définit alors la longueur d'extrapolation  $-L_{ex}$  par [15] :

$$L_{ex} = \frac{K}{W}$$

Plus l'ancrage sera fort, plus la longueur d'extrapolation sera faible. Cette longueur est l'équivalent de la longueur de glissement en mécanique des fluides au sens où elle représente la position d'une interface fictive qui imposerait un ancrage infiniment fort. Cette interface fictive est éloignée d'une distance  $L_{ex}$  de l'interface réelle (cf.fig. (2.6)). Si  $L_{ex} = 0$  la surface fictive coïncide avec la surface réelle, c'est le cas d'un ancrage infiniment fort : les molécules sont toujours orientées selon l'axe facile quelles que soient les contraintes appliquées.



**Fig. 2.6:** *Interprétation de la longueur d'extrapolation.*

La définition de la longueur d'extrapolation permet de comparer les interactions nématique-nématique qui sont liées à l'élasticité et les interactions nématique-substrat. Si  $U_{elas}$  est l'énergie

d'interaction typique entre deux molécules associée aux effets élastiques, alors  $K$  la constante élastique<sup>6</sup> (exprimée en  $N$ ) est de l'ordre de  $U_{\text{élas}}/l_m$  où  $l_m$  est une dimension moléculaire. L'énergie d'ancrage caractéristique  $W$  s'exprime par  $W \sim U_s^a/l_m^2$ , où  $U_s^a$  est la partie anisotrope de l'interaction nématique/surface. La longueur d'extrapolation représente donc le rapport entre ces deux quantités :

$$L_{\text{ex}} = \frac{K}{W} \sim \frac{U_{\text{élas}}/l_m}{U_s^a/l_m^2} \sim \frac{U_{\text{élas}} \cdot l_m}{U_s^a}$$

Si  $U_{\text{élas}} \gg U_s^a$  alors  $L_{\text{ex}}$  est bien plus grande que la dimension moléculaire : c'est le cas d'un ancrage faible ( $L_{\text{ex}} \gg l_m$ ). En revanche, si  $U_{\text{élas}} \sim U_s^a$ , alors  $L_{\text{ex}}$  est de l'ordre d'une taille moléculaire : c'est un ancrage fort ( $L_{\text{ex}} \sim l_m$ ).

### Quelques modèles phénoménologiques sur l'ancrage

En pratique, un ancrage infiniment fort n'existe pas et dès qu'un échantillon est déformé par un champ magnétique par exemple, les molécules au voisinage de l'interface peuvent dévier de leur direction d'ancrage privilégiée. Il faut alors tenir compte du coût énergétique causé par cette déviation. Pour cela, on définit l'orientation *azimutale* du directeur c'est-à-dire dans le plan de l'interface, et l'orientation *zénithale* ou *polaire*, perpendiculaire à l'interface. On appelle  $\Theta_0$  l'angle polaire définissant l'axe facile et  $\Phi_0$  l'angle azimutal privilégié (cf. fig (2.7)). Habituellement, on distingue trois types d'ancrages polaires même s'il en existe des plus complexes : l'ancrage homéotrope pour lequel  $\Theta_0 = 0$ , l'ancrage planaire défini par  $\Theta_0 = \pi/2$  et l'ancrage conique pour lequel  $\Theta_0$  est compris entre 0 et  $\pi/2$ . Du point de vue de l'ancrage azimutal, il peut y avoir une direction privilégiée comme c'est souvent le cas sur substrat solide, ou il peut être dégénéré : c'est le cas notamment sur les substrats isotropes tels que les liquides.

L'énergie libre de surface par unité de surface  $f_s$  peut s'exprimer en fonction des angles  $\theta$  et  $\phi$  réellement observés par :

$$f_s = f_s(\Theta_0, \Phi_0) + W(\theta - \Theta_0, \phi - \Phi_0)$$

Dans cette expression,  $f_s(\Theta_0, \Phi_0)$  prend notamment en compte la tension de surface.  $W(\theta - \Theta_0, \phi - \Phi_0)$  caractérise l'énergie d'ancrage. Nous pouvons définir deux coefficients énergétiques :

$$W_P = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_s}{\partial \theta^2} \Big|_{(\theta=\Theta_0, \phi=\Phi_0)} \text{ et } W_A = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 f_s}{\partial \phi^2} \Big|_{(\theta=\Theta_0, \phi=\Phi_0)}$$

$W_P$  et  $W_A$  définissent d'un point de vue thermodynamique les coefficients énergétiques polaire et azimutal respectivement. Dans le cas d'un ancrage dégénéré, on a par exemple  $W_A = 0$ .

Etant donné l'équivalence entre  $-\vec{n}$  et  $\vec{n}$ , l'énergie d'ancrage est une fonction  $\pi$  périodique de  $\theta$  et  $\phi$ . On peut donc la développer autour d'une position d'équilibre (l'axe facile) sur la base

---

<sup>6</sup>Si l'on considère le cas des interactions de van der Waals, on a alors  $U_{\text{élas}} \approx 1 - 10kT$  donc avec  $l_m \approx 3 \text{ nm}$ , on trouve  $K \approx 10^{-11} N$ , ce qui correspond aux mesures expérimentales dans le cas des  $nCB$ .



que la notion d'ancrage était intrinsèquement liée à une notion d'échelle. Ils ont décomposé l'énergie d'ancrage en harmoniques de Fourier et ont montré que chaque mode était renormalisé de façon telle que  $W_n \sim w_n \exp(-(n^2 k_b T)/K.a)$ , où  $K$  est la constante élastique (qui dépend de la température) et  $a$  correspond à une échelle mésoscopique caractéristique des interactions nématique-nématique à la température considérée<sup>7</sup>.  $k_b T$  représente l'énergie thermique et  $n$  le mode de Fourier associé à l'ancrage polaire. En adoptant une approche de renormalisation, ils ont montré qu'il fallait tenir compte dans la notion d'ancrage de l'échelle à laquelle les interactions nématique-substrat étaient considérées à la différence de l'énergie élastique en volume qui n'en dépend pas. En définissant  $\Lambda^{-1}$  comme l'échelle caractéristique sondée par une méthode expérimentale, il apparaît que le modèle de Rapini-Papoular est un modèle macroscopique qui s'intéresse aux échelles très supérieures à  $a$ . Les modes d'ordre élevé sont alors fortement atténués, expliquant ainsi le succès du modèle de Rapini-Papoular. En revanche, à des échelles inférieures ou égales à  $a$ , l'énergie d'ancrage varie beaucoup plus spatialement (cf. fig (2.7)). Cette approche a permis notamment de mieux comprendre les transitions d'ancrage en fonction de la température<sup>8</sup>.

Il est important de retenir à ce stade que la notion d'ancrage est intrinsèquement liée à la distance à laquelle on regarde les propriétés d'ancrage. Ce point avait été souligné par *H. Yokohama* [38] qui avait remarqué que les différentes techniques de mesures d'ancrages aboutissaient pour des systèmes semblables à des résultats très différents (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur de différence). Signalons que *Fournier et al.* ont ainsi proposé [27] une expression de l'énergie d'ancrage  $W$  en fonction de l'échelle caractéristique testée par chaque méthode. Ainsi, si l'on passe d'une échelle caractéristique  $\Lambda^{-1}$  (qui mesure  $W$ ) à une échelle  $\Lambda'^{-1}$  (qui mesure  $W'$ ), l'énergie d'ancrage résultante  $W'$  s'exprimera par :

$$W' = \frac{W}{1 + \frac{2W}{\pi K}(\Lambda'^{-1} - \Lambda^{-1})}$$

Dans la suite, on parlera notamment d'ancrage fort, c'est-à-dire que les molécules ne sont pas déviées de leur axe facile, quand la longueur d'extrapolation  $L_{ex} = K/W$  sera très petite devant l'échelle caractéristique des variations du directeur (épaisseur, longueur de cohérence magnétique s'il y a un champ magnétique, etc...). A l'inverse, l'ancrage sera considéré comme faible si  $L_{ex}$  est supérieure ou égale à cette échelle caractéristique. Ainsi la majorité des approches macroscopiques effectuées pour les films épais doivent être modifiées dans le cadre des films minces où l'épaisseur devient très petite devant les autres longueurs caractéristiques du système, et notamment devant les longueurs d'extrapolation.

<sup>7</sup>on a par exemple  $a \approx \xi_{NI}$ , la longueur de cohérence nématique à la température de transition Nématique-Isotrope.

<sup>8</sup>en choisissant un modèle pour  $K$  en fonction de  $T$ , on peut ainsi exprimer l'énergie d'ancrage en fonction de la température.

## 2.3 Film hybride de cristal liquide nématique

Afin d'illustrer ces notions d'ancrage et d'élasticité, considérons un exemple qui nous sera utile par la suite. Nous nous intéressons au cas d'un film nématique soumis à des conditions aux limites opposées. Ce cas a été décrit théoriquement et étudié expérimentalement par *Barbero et al.* [42, 43] pour tester la validité du potentiel d'ancrage de Rapini-Papoular.

Un film nématique est placé dans un coin formé par deux lames de verres traitées pour imposer un ancrage homéotrope sur la surface du haut et un ancrage planaire non dégénéré perpendiculaire à l'axe du coin sur la surface du bas (cf. fig (2.8 a)). Dans une telle situation, pour les épaisseurs suffisamment grandes, le nématique satisfait les deux conditions aux limites et est donc distordu du bas vers le haut. Appelons  $W_H$  l'énergie d'ancrage homéotrope et  $W_P$  l'énergie d'ancrage planaire. Dans le cas considéré par *Barbero et Durand* [42], l'ancrage homéotrope est plus fort que l'ancrage planaire :  $W_H > W_P$ . De plus, les surfaces solides imposent un ancrage azimutal infiniment fort dans la direction  $x$ . L'angle du coin est très faible, les surfaces sont donc quasi-parallèles à l'axe  $x$ . On peut expérimentalement mesurer entre deux polariseur et analyseur croisés, le retard optique  $l$  obtenu en transmission en fonction de l'épaisseur  $\Delta l = (n_e - n_o).h$ , où  $n_o$  et  $n_e$  sont les indices ordinaire et extraordinaire du cristal liquide.

Les résultats expérimentaux montrent qu'en dessous une épaisseur critique ( $h_c \approx 1.8 \mu\text{m}$ ), le retard optique est nul indiquant ainsi que l'échantillon est orienté entièrement de manière homéotrope aux faibles épaisseurs. C'est donc l'ancrage le plus fort qui a imposé l'orientation aux faibles épaisseurs au détriment d'une distorsion élastique qui permettait de satisfaire les deux conditions aux limites.

Pour comprendre ce résultat, il suffit de calculer l'énergie libre par unité de surface d'un film d'épaisseur  $h$ . On ne considère ici que le cas de l'énergie élastique de Frank ; les déformations en éventail et de flexion étant les seules à considérer. En faisant l'approximation à une constante, l'énergie libre par unité de surface  $F/A$  est donc (cf.fig (2.8 a)) :

$$F/A = \int_0^h \frac{1}{2} K \left( \frac{d\theta(z)}{dz} \right)^2 dz + \frac{W_P}{2} \sin^2(\theta_P - \pi/2) + \frac{W_H}{2} \sin^2(\theta_H - 0)$$

La minimisation de l'énergie conduit à l'équation d'Euler-Lagrange :  $\frac{d^2\theta(z)}{dz^2} = 0$ . L'angle d'inclinaison du directeur évolue linéairement de bas ( $z = 0$ ) en haut ( $z = h$ ) :

$$\theta(z) = \theta_P(h) + \frac{\theta_H(h) - \theta_P(h)}{h} . z$$

L'énergie libre par unité de surface est donc :

$$F/A = \frac{K(\theta_P(h) - \theta_H(h))^2}{2h} + \frac{W_P}{2} \sin^2(\theta_P(h) - \pi/2) + \frac{W_H}{2} \sin^2(\theta_H(h) - 0)$$



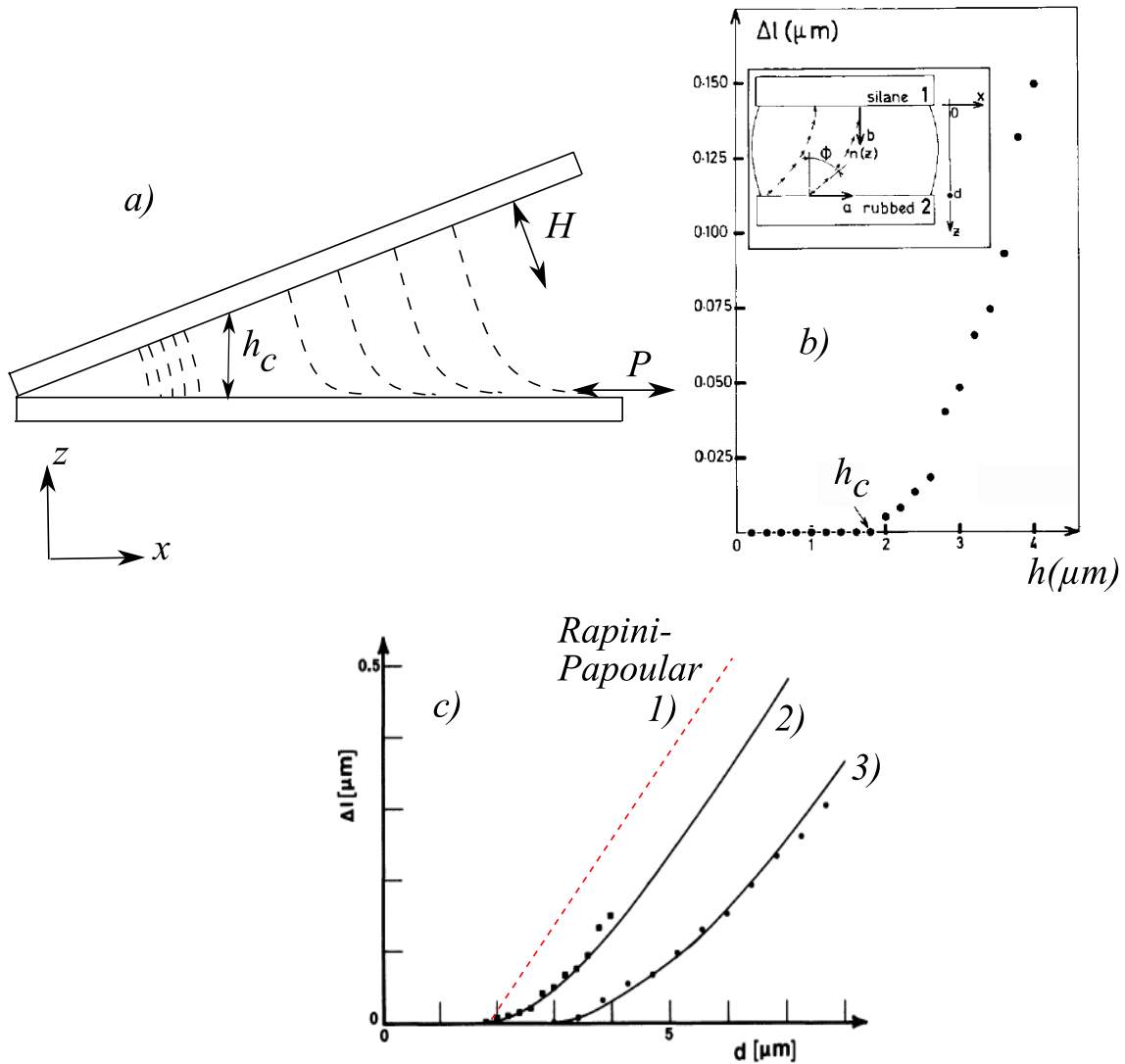


Fig. 2. — Best fit of experimental data for  $\Delta l$  versus  $d$ , with the flexoelectric model (see text).

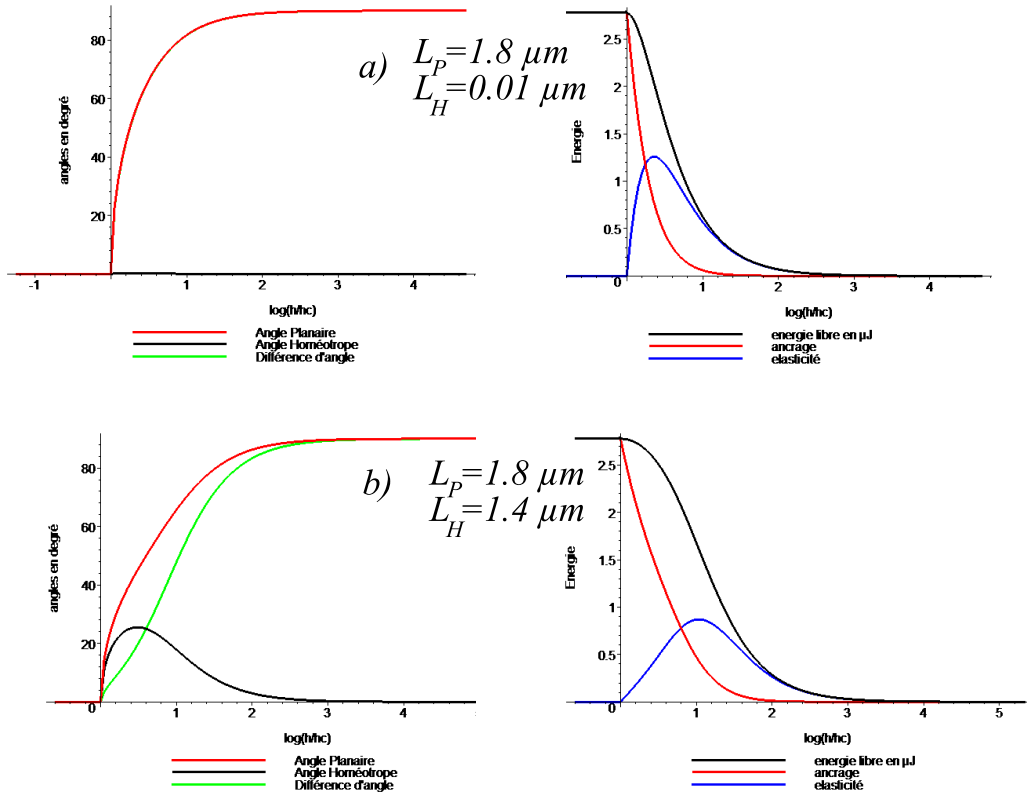
**Fig. 2.8:** *Expérience de Barbero et al. [43, 32, 42]. a) Schéma de la cellule utilisée avec des conditions hybrides. Le nématique utilisé est le MBBA. La surface du haut est traitée avec du silane : cela favorise un ancrage homéotrope fort. La surface du bas est traitée en peignant avec le doigt : ancrage planaire faible parallèle à  $x$ . b) Résultat de la mesure de différence de chemin optique en fonction de l'épaisseur. On note pour les fortes distorsions (donc autour de  $h_c$ ) un écart à une tendance linéaire. c) Les données sont ajustées par un modèle tenant compte de la flexoélectricité. La courbe 1) correspond au modèle de Rapini-Papoular sans tenir compte de la flexoélectricité qui prévoit une augmentation linéaire  $\Delta l = \Delta n \cdot (h - h_c)$ . Les courbes 2) et 3) correspondent à des ajustements théoriques de données expérimentales provenant de deux expériences différentes en prenant en compte la flexoélectricité [42].*

Les angles aux limites  $\theta_P$  et  $\theta_H$  dépendent de l'épaisseur et leurs valeurs sont déterminées par deux équations :

$$\frac{2K}{h}(\theta_H(h) - \theta_P(h)) + W_P \sin(2\theta_P(h)) = 0$$

$$\frac{2K}{h}(\theta_H(h) - \theta_P(h)) + W_H \sin(2\theta_H(h)) = 0$$

La résolution de ces équations n'est pas possible analytiquement. On en donne une résolution graphique en indiquant la variation de l'angle  $\theta_P$  et  $\theta_H$  ainsi que les variations de l'énergie d'ancrage et l'énergie élastique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon (cf. fig (2.9)).



**Fig. 2.9:** *Haut :* a) *A gauche :* Variation des angles en fonction de  $\log(h/h_c)$  avec  $h_c = |L_P - L_H|$  dans le cas d'un ancrage homéotrope fort  $L_H = 0.01 \mu m$  et d'un ancrage planaire faible  $L_P = 1.8 \mu m$ . *A droite :* Variation des différentes composantes de l'énergie libre en fonction de  $\log(h/h_c)$ . *Bas :* Identique avec deux ancres faibles :  $L_H = 1.4 \mu m$  et  $L_P = 1.8 \mu m$ .

On voit donc qu'en dessous une épaisseur critique  $h_c$  l'échantillon est entièrement homéotrope (ancrage le plus fort) puisque  $\theta_P = \theta_H = 0$ . Notons également que si l'on considère des conditions d'ancrage fort mais d'énergies finies ( $L_H, L_P > 0$ ), l'énergie élastique diminue avant d'atteindre  $h = h_c$  (graphiques de droite). Pour des épaisseurs  $h > h_c$  mais très proches de  $h_c$ , l'énergie d'ancrage constitue la principale contribution dans l'énergie libre. Cette épaisseur critique correspond

à la différence des longueurs d'extrapolation<sup>9</sup> :

$$h_c = |L_P - L_H| = \left| \frac{K}{W_P} - \frac{K}{W_H} \right|$$

Dans la suite on appellera cette épaisseur critique : l'**épaisseur de Barberi et Barbero**.

Expérimentalement, la loi de variation du retard optique n'est pas parfaitement représentée par cette description pour les distorsions importantes puisqu'on s'attend à une augmentation linéaire du retard optique à partir de  $h = h_c$  (cf. fig. (2.8) b) et c)). Il faut alors selon *Barbero et al.* [42] prendre en compte la flexoélectricité qui introduit un champ électrique supplémentaire. La flexoélectricité est importante dès que la longueur de Debye est supérieure ou égale aux longueurs d'extrapolations<sup>10</sup> [42, 43]. Néanmoins, la transition d'un échantillon distordu à un échantillon complètement homéotrope est qualitativement bien décrite par le modèle de Rapini-Papoular.

## 2.4 Prélude aux films minces

L'exemple analysé précédemment s'intéressait à des films relativement épais (plusieurs  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, la transition d'effectuant à une épaisseur  $h_c \approx 1.8 \mu\text{m}$ ). Effectuons à présent une expérience similaire dans le domaine des films minces ( $h < 1 \mu\text{m}$ ). Un moyen simple pour réaliser de tels films hybrides est soit de déposer une microgoutte de cristal liquide sur un wafer de silicium soit d'étaler par "spin-coating" une solution de cristal liquide nématique dans un solvant volatil. La vitesse de rotation et la concentration permettent alors de sélectionner l'épaisseur du film. A l'interface nématique-air, l'ancrage favorisé est homéotrope tandis qu'il est planaire à la surface avec le silicium. Le film nématique est donc bien hybride et l'ancrage homéotrope est plus fort que l'ancrage planaire ( $W_H > W_P$ ). Cette situation a été largement étudiée au sein du groupe dans lequel ce travail de thèse a été effectué. Nous essayons modestement de résumer ces travaux en extrayant les principaux résultats ainsi que les questions clés restées ouvertes qui ont motivé une étude des films minces sur substrats liquides. Pour plus de détails sur ces travaux, on pourra se reporter aux manuscrits des références [51, 52, 53].

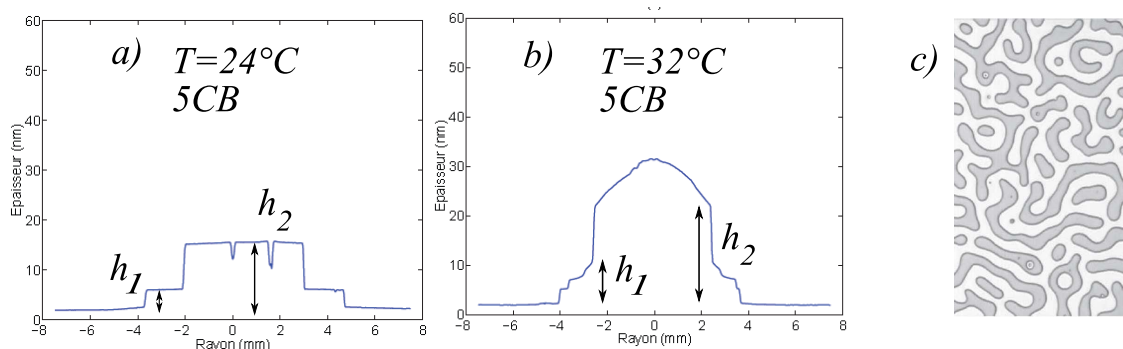
### 2.4.1 Observations expérimentales

La première observation expérimentale provient du dépôt d'une goutte microscopique de 5CB à température ambiante sur un wafer de silicium oxydé (cf. fig. (2.10)). A l'avant de la goutte, loin de  $T_{NI}$ , une structure d'une épaisseur  $h_1$  de 3.5 nm se développe et coexiste avec un

<sup>9</sup> $K = K_{11}$  si l'ancrage planaire est plus fort et  $K = K_{33}$  si l'ancrage homéotrope est plus fort [41]

<sup>10</sup>En général, la polarisation est écrantée par les ions sur une distance de l'ordre de la longueur de Debye. Si les déformations sont fortes, l'écrantage par les ions n'est plus assez efficace et un effet macroscopique peut exister.

film bien plus épais d'épaisseur  $h_2 \approx 17 \text{ nm}$ <sup>11</sup> (cf. fig. (2.10)) a). Si l'on reprend cette expérience en étalant par "spin-coating" le 5CB, on s'aperçoit que les films d'épaisseurs comprises entre 3.5 nm et 17 nm sont instables et se séparent en deux films d'épaisseurs respectives : 3.5 nm et 17 nm. Les films plus épais que 17 nm sont quant à eux stables.



**Fig. 2.10:** a) Goutte de 5CB à 24°C sur un wafer de silicium oxydé. b) Goutte de 5CB à 32°C sur un wafer de silicium oxydé. c) Spin-coating de 5CB sur wafer de silicium oxydé. On observe alors la séparation en deux épaisseurs différentes (D'après [51, 53, 52]).

## 2.4.2 Interprétations de la situation des films minces

### A quoi correspond le film d'épaisseur $h_1 \approx 3.5 \text{ nm}$ ?

Cette question a été traitée par *S. Bardon* [18] qui a montré que cette épaisseur correspondait à une tricouche de molécules constituée d'une première couche de molécules parallèles à la surface de silicium surmontée d'une bicouche de molécules de type smectique. La tricouche est observée du 5CB au 8CB sans exception à température ambiante<sup>12</sup>. La tricouche résulte des interactions à courte portée avec la surface et ne semble pas dépendre des phases en volume.

### A quoi correspond le film d'épaisseur $h_2$ ?

Pour répondre à cette question, *F. Vandenbrouck* [52] et *D. Van Effenterre* [53] ont étudié le comportement des deux épaisseurs en fonction de l'écart à la transition nématique-isotrope. Sur la figure (2.10) b), on peut remarquer que les épaisseurs  $h_1$  et  $h_2$  augmentent quand on s'approche de la température de transition nématique-isotrope ( $T_{NI}(5CB) = 35.3^\circ\text{C}$ ). On notera également la structuration en couches moléculaires au niveau de  $h_1$  (tricouche, puis pentacouche, etc...). Cette structuration est également visible dans l'étalement d'une goutte de 5CB en phase isotrope (à  $T = 37.8^\circ\text{C} > T_{NI}$  [52]). On constate qu'il existe un faisceau d'épaisseurs interdites en fonction de la température (cf. fig (2.11)). Loin de  $T_{NI}$ , la phase d'épaisseur  $h_1$  est structurée

<sup>11</sup>sur silice évaporée, l'épaisseur  $h_2$  est de l'ordre de 30 nm [40].

<sup>12</sup>on se place alors loin de  $T_{NI}$  pour les composés nématiques et au sein de la phase smectique pour le 8CB.

par les interactions à courte portée avec le substrat. Près de  $T_{NI}$ , la phase épaisse ( $h > h_2$ ) "montre" des propriétés de biréfringence d'un nématique.

Une question particulièrement importante est de connaître l'organisation au sein de la phase nématique épaisse ( $h \geq h_2$ ) : le cristal liquide nématique est-il distordu ou a-t-il adopté la configuration imposée par l'ancrage le plus fort, c'est-à-dire une configuration homéotrope ? Si l'on en croit les valeurs d'épaisseurs de transitions obtenues par *Barbero et al.* [43, 32, 42] ( $h_c \sim \mu\text{m}$ ), le film de 20 nm d'épaisseur ne peut correspondre qu'à une organisation entièrement homéotrope.

Avant de conclure, il est bon de regarder les valeurs des énergies d'ancrage que l'on peut trouver dans la littérature.

### Energie d'ancrage aux deux interfaces :

L'énergie d'ancrage à l'air a été mesurée pour le 5CB par *Laurentovich et al.* [9] par des méthodes optiques. Ces résultats indiquent que  $W_H = 1 \pm 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . La constante élastique, déjà signalée auparavant, est de l'ordre de  $K \approx 6 \cdot 10^{-12} \text{ N}$  à température ambiante [22]. On obtient donc  $L_H \approx 0.8 \pm 0.4 \mu\text{m}$ . On peut donc considérer que cet ancrage est fort pour des épaisseurs  $h \gg \mu\text{m}$ . Les mesures de l'ancrage sur wafer de silicium avec une couche native de silice (20 nm) ne sont pas connues. Seules sont connues les énergies d'ancrages sur plaques de verre recouvertes de SiO évaporée<sup>13</sup>. Les valeurs obtenues sont alors assez dispersées, notamment parce qu'elles proviennent de méthodes différentes<sup>14</sup>. *Van Sprang et al.* [44] ainsi que *Faetti et al.* [45] ont trouvé des valeurs autour de  $1 - 2 \pm 0.5 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ . Ces valeurs sont très proches de l'ancrage à l'air. Les valeurs obtenues par *Yokohama et al.* [46] sont supérieures d'un ordre de grandeur ( $W_{SiO} = 13 \cdot 10^{-5} \text{ J/m}^2$ ). De manière assez étrange, malgré ces valeurs tout le monde s'accorde à considérer que l'ancrage à l'air est plus fort que l'ancrage sur silice, on s'attend donc à un état homéotrope pour des épaisseurs très faibles de film nématique. Il faut néanmoins être capable d'interpréter alors la coexistence d'épaisseurs et la zone d'épaisseurs interdites.

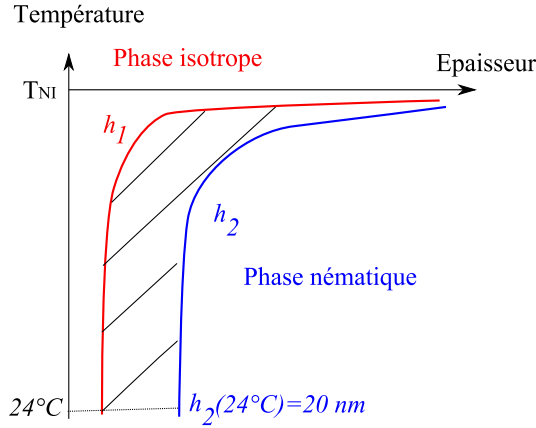
### Quelle est l'origine de la zone d'épaisseurs interdites ?

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer cette coexistence d'épaisseurs.

- En suivant l'idée que la phase nématique est entièrement homéotrope, *Ziherl et al.* [39] ont proposé que les fluctuations du directeur aux deux interfaces provoquent une force

<sup>13</sup>Néanmoins, les mêmes comportements à température ambiante sont obtenus sur silice évaporée, excepté que  $h_2 = 30 \text{ nm}$ .

<sup>14</sup>les épaisseurs de silice ne sont pas les mêmes et de plus l'échelle caractéristique sondée par chaque méthode n'est pas la même.



**Fig. 2.11:** Variation des épaisseurs  $h_1$  et  $h_2$  en fonction de la température. La phase nématique correspond à  $h_2$ . A température ambiante, le film d'épaisseur  $h_1$  correspond à une tricouche de molécules et  $h_2 \approx 20$  nm.

supplémentaire (effet pseudo-Casimir<sup>15</sup>) qui expliquerait la stabilité des films avec  $h > h_2$  et l'effondrement des films  $h < h_2$ . Dans ce modèle, les forces de Casimir nécessaires sont de l'ordre de  $k_B T / h_c^3$ , où  $h_c$  est l'épaisseur critique de Barberi-Barbero. Il faut alors pour expliquer une stabilité des films au delà de 20 nm que  $h_c = 35$  nm. En considérant que  $L_H \approx 0.8 \mu\text{m}$ , il faut donc que les longueurs d'extrapolation soient égales à moins de 4-5 % près à température ambiante, ce qui semble peu plausible. Ce modèle a cependant l'intérêt de ne pas faire d'hypothèses fortes sur les ancrages, notamment aucun des deux ancrages n'est considéré comme infiniment fort. En effet, étant donné les valeurs de  $L_H$  et  $L_P$ , les ancrages peuvent être considérés comme faibles dès que  $h < L_H$  et  $h < L_P$ . L'évolution de la zone d'épaisseur interdite en fonction de la température n'a pas été analysée par *Ziherl et al.* mais la divergence de  $L_{ex}$  à l'approche de  $T_{NI}$  pourrait en rendre compte [39]. La situation distordue réapparaîtrait à des épaisseurs  $h > h_c$ .

- Une approche différente a été proposée par *Valignat et al.* [40] pour expliquer la coexistence d'épaisseurs loin de la transition N/I à partir d'un modèle de crêpe élastique. La phase nématique est donc supposée distordue. C'est alors la compétition entre l'élasticité et les conditions de mouillage ( $S_0 > 0$ ) qui provoque la discontinuité d'épaisseur. Dans ce modèle, les interactions de van der Waals sont négligées et l'ancrage à l'air est supposé homéotrope et infiniment fort tandis que l'ancrage sur silice est planaire faible. Il faut aussi que l'ancrage sur silice ne soit pas trop faible pour éviter une transition vers un état complètement homéotrope avant d'avoir atteint l'énergie de la tricouche. Pour obtenir des valeurs proches des expériences, on doit alors avoir  $h_c = L_{Si} = 40$  nm, ce qui correspond à des valeurs d'ancrage de l'ordre de  $W_{Si} \approx 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ J/m}^2$  soit un ordre de grandeur au-dessus que ce qui est mesuré expérimentalement. De plus on traite comme distordus

<sup>15</sup>les fluctuations du directeur sont à l'origine de forces entre les interfaces. L'interface planaire est alors déstabilisante tandis que l'interface homéotrope est stabilisante.

des films d'épaisseur de l'ordre de 20 nm, alors que  $h_c = 40$  nm.

- Mentionnons que dans un contexte totalement différent, c'est-à-dire très près de  $T_{NI}$ , lorsque  $h_1$  et  $h_2$  sont microscopiques (de l'ordre de  $\mu m$ ), un modèle a également été proposé par *Van Effenterre et al.* [24]. En suivant une approche de type Landau-de Gennes, en tenant compte des interactions de van der Waals, on peut expliquer l'existence d'une zone d'épaisseur interdite entre une phase nématique distordue (zone épaisse) et une phase isotrope (zone mince). On suppose alors que les deux ancrages sont infiniment forts et que l'ancrage à l'air est homéotrope tandis que celui sur silice est tilté ( $0 < \Theta_0 < \pi/2$ ). Dans ce cas, c'est l'augmentation de l'énergie élastique qui va faciliter la transition vers une autre phase pour les faibles épaisseurs ( $E_{Elastique} \sim 1/h$ ).

### Quelques Questions Ouvertes

Toutes les interprétations énoncées plus haut supposent qu'il est possible de distordre un nématique jusqu'à des épaisseurs voisines de 20 – 40 nm. Cette hypothèse semble être en contradiction avec les épaisseurs caractéristiques de *Barbero et al.* ( $h_c \approx \mu m$ ) sauf si l'on considère des valeurs d'ancrages très voisines (4-5 % dans le cas de *Ziherl et al.*) ou si les deux ancrages sont infiniment forts. On peut se demander si ces hypothèses rattachées à un modèle macroscopique sont justifiées et si à des échelles de l'ordre du nm d'autres modèles non macroscopiques ne seraient pas préférables. Il faut donc reconsidérer l'analyse.

Du point de vue des termes élastiques de surface, le terme  $K_{24}$  n'a pas de raison d'intervenir si l'on peut supposer qu'il y a invariance dans le plan horizontal (ce qui semble le cas sur silice). Le terme associé à  $K_{13}$  devient nul si les angles aux interfaces sont  $\theta = 0$  ou  $\theta = \pi/2$  (cf. l'expression associée au terme  $K_{13}$  en fonction de l'angle), mais il peut jouer dans les cas restants. On comprend alors toute l'importance des hypothèses sur les ancrages (ancrage faible ou infiniment fort).

La présence d'une interface libre peut également engendrer des modifications par rapport aux expériences entre surfaces solides. Dans des films smectiques, l'interface libre provoque une polarisation de surface qui peut engendrer des structurations [49]. Le terme associé à cette polarisation de surface ressemble alors fortement au terme  $K_{13}$  puisqu'il fait intervenir une dérivée première de l'angle aux interfaces.

Plus intéressante est l'expérience réalisée par *Lavrentovich et Pergamenschchik* [9] avec du 5CB sur glycérol. Sur glycérol, l'ancrage est planaire et plus fort que l'ancrage à l'air. Ils ont mis en évidence une nouvelle organisation du film nématique si  $0.14 \mu m < h < 0.49 \mu m$ . Pour  $h < 0.14 \mu m$ , leurs interprétations suggèrent qu'un état complètement planaire est retrouvé. Le film ne serait donc pas distordu pour les très faibles épaisseurs ( $h \approx$  qqs nm). La situation

sur substrat liquide semble donc être bien différente de celle sur substrat solide. Elle peut donc certainement aider à comprendre l'organisation des films nématiques minces en général.

Changeons donc de système pour y voir différemment !





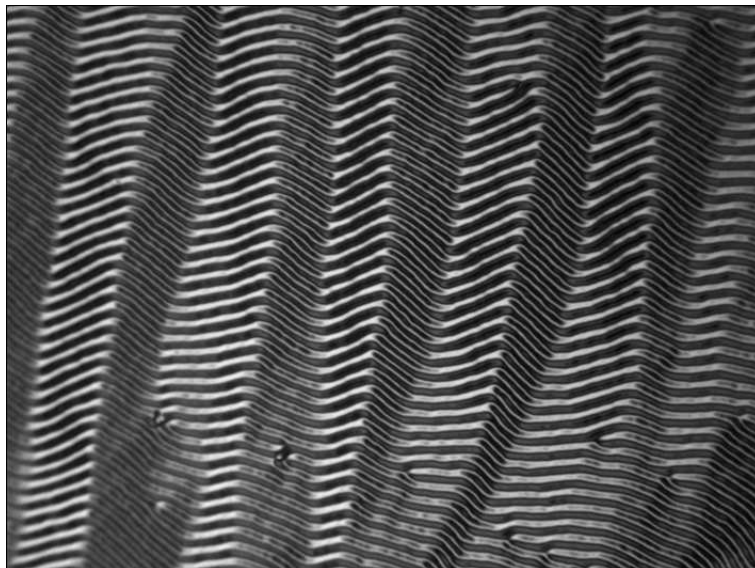
# Bibliographie

- [1] C. Oseen- *Trans. Faraday. Soc.* **29**, pp. 883 (1933).
- [2] H. Zocher- *Trans. Faraday. Soc.* **29**, pp. 945 (1933).
- [3] F.C. Frank- *Discuss. Faraday. Soc.* **25**, pp. 19 (1958).
- [4] J. Nehring & A. Saupe - *J. Chem. Phys.* **54**, pp. 337 (1971).
- [5] P-G. de Gennes & J. Prost - *The Physics of Liquid Crystals* Oxford Science Publications (1993).
- [6] S. Chandrasekhar - *Liquid Crystals* Cambridge University Press (1992).
- [7] P. Oswald & P. Pieranski - *Les cristaux liquides : Tome 1 & 2* Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [8] J.E. Proust & L. Ter-Minassian-Saraga - *J. Phys. Colloq.* **36**, pp. C1-77 (1975).
- [9] A.J. Leadbetter, R.M. Richardson & C.N. Colling - *J. Phys.* **C1 Tome 26**, pp. C1-37 (1975).
- [10] S. Chandrasekhar - *Liquid Crystals* Cambridge University Press (1992).
- [11] M.J. Bradshaw, E.P. Raynes, J.D. Bunning & T.E. Faber - *J. Phys.(Paris)* **46**, pp. 1513 (1985).
- [12] P.P. Karat & N.V. Madhusudana- *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **40**, pp. 239 (1977).
- [13] D.A. Dunmur, M.R. Manterfield, W.H. Miller, J.K. Dunleavy - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **45**, pp. 127 (1978).
- [14] M. Laurent & R. Journeaux- *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **36**, pp. 171 (1976).
- [15] I. Haller - *J. Chem. Phys.* **57**, pp. 1400 (1972).
- [16] D.W. Allender, G.P. Crawford & J.W. Douane - *Phys. Rev. Lett.* **67**, pp. 1442 (1991).
- [17] A. Sparavigna, L. Komitov & A. Strigazzi - *Phys. Scr.* **43**, pp. 210 (1991).
- [18] D. Krzyzanski & G. Derfel - *Phys. Rev. E* **63**, pp.021702 (2001).
- [19] J.L. Ericksen - *Phys. Fluids* **9**, pp.1205 (2066).
- [20] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenshchik - *Phys. Rev. Lett.* **73**, pp.979 (1994).
- [21] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenshchik - *Int. J. Mod. Phys B* **9**, pp.2389 (1995).
- [22] J.D. Bunning, T.E. Faber & P.L. Sherrel - *J. Phys. (Paris)* **42**, pp. 1175 (1981).
- [23] S. Faetti - *Phys. Rev. E* **49**, pp. 4192 (1995).

- [24] D. Van Effenterre, M-P. Valignat, D. Roux - *Europhysics Letters* **62**, pp. 526 (2003).
- [25] V.M. Pergamenschchik - *Phys. Rev. E* **48**, pp. 1254 (1993).
- [26] J-B. Fournier & P. Galatola - *Phys. Rev. Lett.* **82**, pp. 4859 (1999).
- [27] J-B. Fournier & P. Galatola - *Euro. Phys. J. E.* **2**, pp. 59 (2000).
- [28] T.I.C. Teixeira - *Phys. Rev. E* **55**, pp. 2876 (1997).
- [29] G. Barbero & G. Durand - *Phys. Rev. E* **48**, pp. 1942 (1993).
- [30] H. Yokohama- *Phys. Rev. E* **55**, pp. 2938 (1997).
- [31] C. Oldano & G. Barbero- *Phys. Lett.* **110A**, pp. 213 (1985).C. Oldano & G. Barbero- *Nuovo Cimento D* **6**, pp. 479 (1985).G. Barbero & C. Oldano - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **170**, pp. 99 (1989)G. Barbero & C. Oldano - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **168**, pp. 1 (1989)
- [32] G. Barbero, N.V. Madhusudana & C. Oldano - *J. Phys. (France)* **50**, pp. 2262 (1989).
- [33] J. Stelzer, P. Galatola, G. Barbero & L. Longa - *Phys. Rev. E* **55**, pp. 477 (1997).
- [34] B. Jérôme- *Rep. Prog. Phys.* **54**, pp. 391 (1991).
- [35] A.A. Sonin - *The Surface Physics of Liquid Crystals*, Gordon and Breach Publishers (1995)
- [36] H. Yokohama- *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **165**, pp. 265 (1988).
- [37] A. Rapini & M. Papoular - *J. Phys. Colloq* **30**, pp. C4-54 (1969).
- [38] H. Mada- *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **51**, pp. 43 (1979).
- [39] E. Dubois-Violette & O. Parodi - *J. Phys. (Paris)* **30**, pp. C4-57 (1969).
- [40] G. Barbero, N.V. Madhusudana, J.F. Palierne & G. Durand - *Phys. Lett. A* **103**, pp. 385 (1984).
- [41] G. Barbero & R. Barberi, - *J. Phys. (France)* **44**, pp. 609 (1983).
- [42] G. Barberi & G. Durand - *J. Phys.* **47**, pp. 2129 (1986).
- [43] G. Barberi, N.V. Madhusudana & G. Durand - *Z. Naturf.* **39A**, pp. 1066 (1983).
- [44] H.A. Van Sprang & R.G. Aarsten - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123**, pp. 355 (1985).
- [45] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi & T. J. Sluckin - *Phys. Rev. Lett.* **55**, pp. 1681 (1985).
- [46] H. Yokohama, S. Kobayashi & H. Kamei - *J. Appl. Phys.* **61**, pp. 4501 (1987).
- [47] P. Ziherl, R. Podgornik & S.Zumer - *Phys. Rev. Lett.* **84**, pp. 1228 (2000).
- [48] M.P. Valignat, S. Villette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette, & A-M. Cazabat - *Phys. Rev. Lett.* **77**, pp. 1994 (1996).
- [49] R.B. Meyer & P. S. Pershan - *Solid State Comm.* **13**, pp. 989 (1973).
- [50] Luc Faget - *Thèse de doctorat* (2003)
- [51] Sébastien Bardon - *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie (1998)
- [52] Francois Vandenbrouck - *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie (2001)
- [53] Damien Van Effenterre - *Thèse de doctorat*, Université Pierre et Marie Curie (2002)
- [54] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenschchik - *Phys. Rev. Lett.* **73**, pp.979 (1994).
- [55] M. Faetti & S. Faetti - *Phys. Rev. E* **57**, pp.6741 (1998).

## Chapitre 3

# Films minces de cristaux liquides nématiques sur substrats liquides



La situation sur substrats liquides présente des particularités qui peuvent amener des informations complémentaires sur l'organisation des films minces. Nous revenons en détail sur l'expérience de Lavrentovich et Pergamenschik concernant le 5CB sur glycérol avant de l'élargir à d'autres composés de la famille des  $nCB$ . Nous verrons alors qu'il est possible de faire un parallèle entre la situation sur substrat solide et celle sur substrat liquide à condition de revenir sur certaines interprétations.

### 3.1 L'intérêt des substrats liquides

Alors qu'une surface solide peut présenter des défauts physico-chimiques à cause d'un traitement de surface ou d'une rugosité intrinsèque par exemple, un substrat liquide présente une surface plus homogène spatialement. Sur un wafer de silicium, si en moyenne l'ancrage azimutal des cristaux liquides nématiques est dégénéré, cela ne veut pas obligatoirement dire que les molécules sont libres de tourner dans le plan horizontal. L'aspect dégénéré de l'ancrage peut résulter d'un désordre global alors que localement les molécules sont orientées par les défauts. L'effet mémoire est fréquent sur les surfaces cristallines, si bien que la position azimutale des molécules dans les premières couches est souvent définitive après le dépôt. Les molécules des premières couches ne peuvent alors pas se réarranger (même après un recuit en phase isotrope). La configuration des molécules n'est donc pas forcément celle qui correspond à un minimum d'énergie. Lors de l'étalement macroscopique des gouttes de *5CB* sur wafer de silicium, il a été observé par *Poulard et al.* [34] qu'un fort taux d'humidité entraînait l'existence d'instabilités au niveau de la ligne de contact. Pour des taux d'humidité relativement faibles, des défauts d'ancrage sont clairement visibles par microscopie polarisante et bloquent la dynamique.

Les substrats liquides permettent de s'affranchir de ces défauts et de l'effet "mémoire". Ils sont caractérisés par une dégénérescence de l'ancrage azimutal permettant aux molécules de tourner librement. Les substrats liquides que nous avons utilisés sont l'eau et le glycérol. Ces deux liquides très classiques confèrent un ancrage planaire aux molécules de *nCB*. On retrouve donc une situation hybride semblable à celle observée sur wafer de silicium, à la différence que l'ancrage planaire est cette fois-ci plus fort que l'ancrage homéotrope de l'interface nématique-air [9].

Les premières études effectuées sur substrat liquide avec des cristaux liquides ont été réalisées dans le groupe de *L. Ter-minassian-Saraga* pour des films relativement épais par rapport à la situation qui nous intéresse (épaisseur  $\geq \mu\text{m}$ ) [15, 16]. En étudiant les comportements de cristaux liquides smectiques et nématiques sur l'eau, ils ont déterminé les propriétés d'ancrage aux interfaces. Les études sur les films plus minces ont été réalisées par la suite par *Lavrentovich et Pergamenshchik* [30, 9, 14] pour des épaisseurs inférieures au micron. Dans leurs expériences et leurs analyses que nous allons détailler plus amplement, ils montrent qu'une nouvelle organisation existe au-dessous d'une épaisseur seuil  $h \approx 0.5 \mu\text{m}$  (cf. fig (3.1)). Leur étude pose plusieurs questions auxquelles nous nous efforcerons de répondre : tout d'abord, cette nouvelle organisation est-elle spécifique des substrats liquides ou/et peut-elle amener des informations sur l'organisation des films nématiques sur substrat solide ? Au delà des différences observées, retrouve-t-on certaines similitudes entre substrats solides et liquides ?

C'est en partant de l'étude effectuée par *Lavrentovich et Pergamenshchik* que nous avons analysé la situation des films minces nématiques sur substrats liquides. Il est donc essentiel dans un premier temps d'expliquer en détail les résultats expérimentaux et théoriques trouvés par ce

groupe avant de présenter nos résultats. Nous verrons que la situation expérimentale semble en réalité plus complexe.

## 3.2 Le cas du 5CB sur glycérol : expériences de Lavrentovich et Pergamenshchik

En 1990, *Lavrentovich et Pergamenshchik* [30] sont les premiers à montrer que pour des épaisseurs très faibles, le 5CB et le MBBA étalés sur glycérol ou éthylène-glycol présentent une phase striée. L'intérêt de cette observation est alors double : d'une part, cette situation donne de précieuses informations sur l'organisation nématique ; d'autre part, aux épaisseurs considérées, les termes élastiques dits de surface  $K_{24}$  et  $K_{13}$  peuvent intervenir. Si le terme  $K_{24}$  a été caractérisé et mesuré dans plusieurs expériences [8], le terme  $K_{13}$  est en général négligé. Leurs analyses théoriques tendent à montrer qu'une description physique en l'absence du terme  $K_{13}$  ne permet pas de rendre compte de leurs résultats expérimentaux. Il faudrait alors considérer  $K_{13} \neq 0$ . Cette expérience pourrait donc être très importante pour lever l'ambiguïté sur le terme de *splay-bend*  $K_{13}$ .

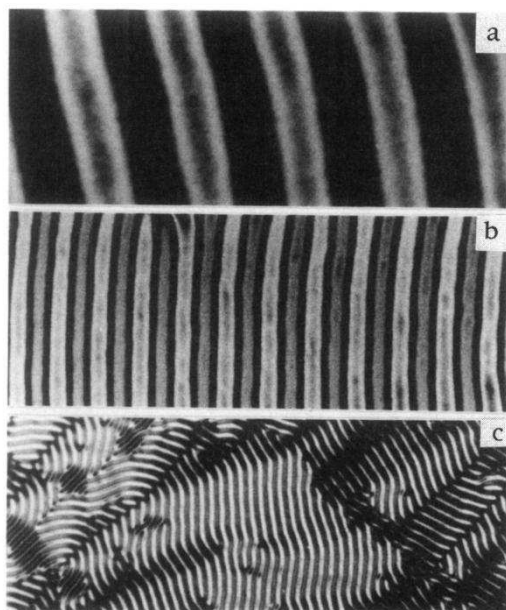
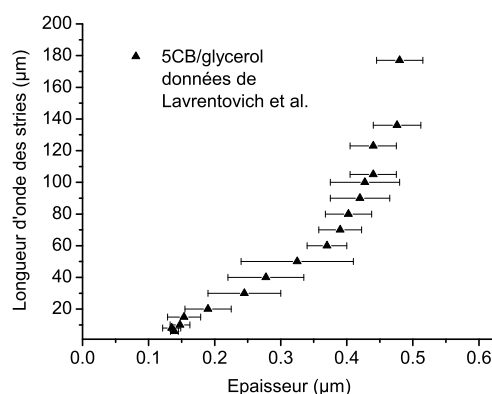


FIG. 1. Stripe domain (SD) phase of a nematic (5CB) film placed on the glycerin substrate for different thicknesses  $h$ : (a)  $0.44 \mu\text{m}$ ; (b)  $0.32 \mu\text{m}$ ; (c)  $0.16 \mu\text{m}$ . The length of the short side of the figure is  $240 \mu\text{m}$ .



**Fig. 3.1:** Phase striée observée entre polariseur et analyseur croisés par Lavrentovich et Pergamenshchik (D'après [9]). Reproduction de la correspondance entre la période des stries  $L = \lambda$  et l'épaisseur  $h$  du film.

### 3.2.1 Résultats de l'expérience de Lavrentovich et al.

Les mesures quantitatives ont été faites avec du 5CB sur glycérol. En déposant du 5CB dilué dans de l'hexane sur glycérol à température ambiante, on peut facilement obtenir des films minces d'épaisseurs inférieures au micron. Le glycérol étant hygroscopique<sup>1</sup>, il faut protéger l'échantillon. Le glycérol impose un ancrage planaire au 5CB tandis que l'air impose un ancrage homéotrope.

La valeur des énergies d'ancrage pour le glycérol n'est pas connue. Seule est connue, la valeur de l'ancrage à l'air. Plusieurs mesures [9] montrent que :  $W_{air} = 1 \pm 0.5 \cdot 10^{-5} J/m^2$ . L'épaisseur des films est estimée à partir de la concentration de la solution utilisée, de la quantité de cristal liquide déposée et de la surface du film. Cette méthode considère que le film est d'épaisseur uniforme sur toute la surface, ce qui est très sensible à la manière dont le solvant s'évapore. L'expérience est réalisée dans une cuve de Langmuir remplie avec du glycérol. En déplaçant les barrières de la cuve, des films d'épaisseurs  $h$  comprises entre  $0.14 \mu m$  et  $2 \mu m$  sont obtenus. Les films relativement épais présentent des défauts "classiques" nématiques. En dessous une épaisseur de  $\approx 0.49 \mu m$ , les défauts "classiques" disparaissent et sont remplacés par une phase striée caractérisée par une période  $\lambda$ . Nous avons tracé en échelle linéaire quelques points expérimentaux de *Lavrentovich et Pergamenshchik* sur la figure (3.1). La phase striée a été analysée pour des épaisseurs comprises entre  $0.14 \mu m$  et  $0.49 \mu m$ , alors que la période des stries est comprise entre  $5 \mu m$  et  $200 \mu m$  [9]. On est donc dans le cadre de grandes longueurs d'onde caractérisées par des nombres d'onde adimensionnés  $\chi = 2\pi \cdot h / \lambda \ll 1$ . Les stries sont donc facilement observables sous un microscope et elles correspondent à différentes orientations du directeur dans le film qui sont visibles entre polariseur et analyseur croisés.

L'épaisseur de  $0.49 \mu m$  correspond à une divergence de la longueur d'onde des stries. En dessous de  $h = 0.14 \mu m$ , les interprétations suggèrent qu'une situation complètement planaire est retrouvée. Il semble en effet qu'expérimentalement les stries ne soient observées en dessous de  $0.14 \mu m$  que si un gradient d'épaisseur existe [9, 14].

### 3.2.2 Interprétation des résultats expérimentaux

Nous décrivons ici la démarche théorique introduite dans deux articles complexes de *Pergamenshchik* en 1993 [7, 8] présentant les effets des termes élastiques  $K_{24}$  et  $K_{13}$  sur les films minces. Ces termes ont été introduits au chapitre précédent. Nous rappelons l'expression de l'énergie libre totale (expression utilisée par *Pergamenshchik*) :

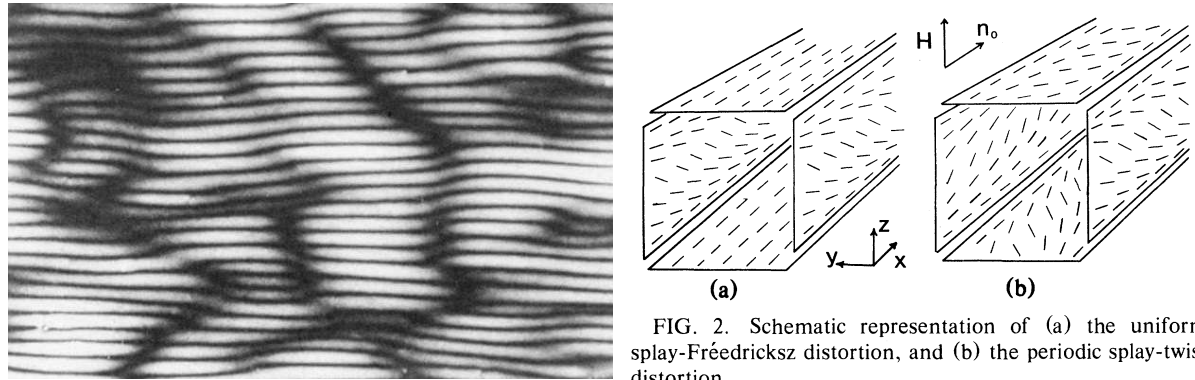
---

<sup>1</sup>c'est-à-dire qui absorbe l'humidité



$$\begin{aligned}
 F = & \int \int \int dV (f_{Frank} + f_{ext}) \\
 & + \int \int dS \left( f_S + K_{13} \vec{k} \cdot \vec{n} \operatorname{div}(\vec{n}) - (K_{22} + K_{24}) \vec{k} \cdot (\vec{n} \cdot \operatorname{div} \vec{n} + \vec{n} \wedge \operatorname{rot} \vec{n}) \right)
 \end{aligned}
 \tag{2.1}$$

A partir de cette expression, *Pergamenschchik* a pu déterminer des conditions d'obtention d'une phase striée. L'idée est d'effectuer une perturbation d'un état hybride distordu. Le film est alors caractérisé par des déformations de flexion et d'éventail et des perturbations azimutales et zénithales sur les angles sont sondées. En minimisant l'énergie libre, on obtient l'équivalent des équations d'Euler-Lagrange qui avec des conditions aux limites bien choisies, permettent de trouver une solution dans le cadre des grandes longueurs d'onde c'est-à-dire :  $\chi \ll 1$ .



**Fig. 3.2:** *Gauche* : Exemple de stries trouvées par Longberg et Meyer [1]. L'espace entre deux bandes noires est  $32.5 \mu\text{m}$ , c'est-à-dire très proche de l'épaisseur du film  $h = 37 \mu\text{m}$ . *Droite* : Représentation des stries périodiques à la transition.  $H$  correspond au champ magnétique appliqué.

### Autres mécanismes d'obtention d'une phase striée

A la différence de nombreuses situations expérimentales, la phase striée obtenue par *Lavrentovich et Pergamenschchik* apparaît sans champ extérieur.

En présence d'un champ magnétique, *F. Longberg et R.B. Meyer* [1] ont découvert l'existence d'une phase striée proche de la transition de Fréederickz pour des polymères cristaux liquides nématiques<sup>2</sup>. La transition de Fréederickz classique caractérisée par des déformations en éventail dans l'échantillon est alors remplacée par une transition où des déformations périodiques

<sup>2</sup>Les molécules considérées sont au moins 70 fois plus longues que larges [1]



d'éventail et de torsion modulent l'échantillon (cf.fig. (3.2)). Le champ critique et la longueur d'onde des stries dépendent alors du rapport  $K_{22}/K_{11}$  [1]. De telles stries ont une longueur d'onde ( $\lambda = 65\mu\text{m}$ ) comparable à l'épaisseur de l'échantillon ( $h = 37\mu\text{m}$ )<sup>3</sup> et n'apparaissent que si le rapport  $K_{22}/K_{11} \leq 0.3$ . Le mécanisme associé à ces stries est donc lié à la valeur de la constante élastique  $K_{22}$  qui doit être faible pour permettre des déformations de torsion.

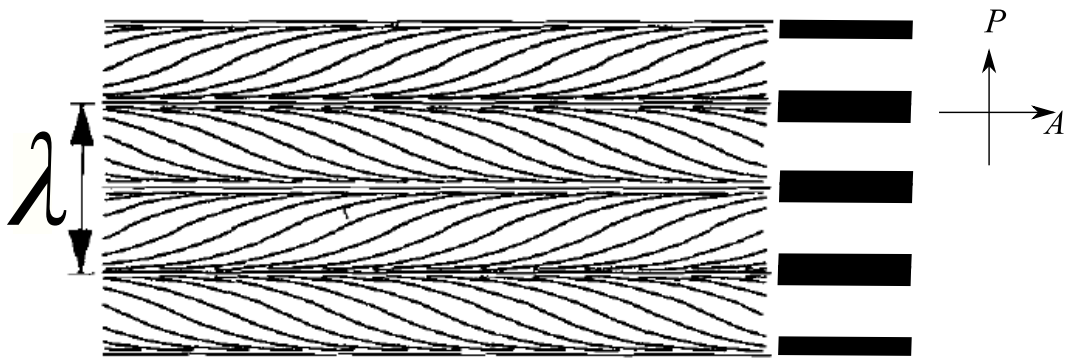
Il est également intéressant de mentionner le cas des instabilités de Williams [2, 15, 5]. En présence d'un champ électrique, des instabilités hydrodynamiques donnent naissance à des structures variées suivant l'intensité du champ et sa pulsation éventuelle. Des stries, des chevrons, des carrés ainsi que des zigzags peuvent exister. La longueur d'onde typique de ces structures est toujours de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de l'échantillon.

Bien d'autres situations expérimentales permettent d'obtenir une phase striée dans les cristaux liquides mais elles font souvent intervenir un champ extérieur et les longueurs d'ondes sont comparables à l'épaisseur de l'échantillon ( $\lambda \approx h$ ). Dans le cas qui nous intéresse, d'une part la longueur d'onde est toujours très supérieure à l'épaisseur ( $\lambda \approx 100h$ ), c'est ce qui permet de traiter le cas des grandes longueurs d'onde et d'autre part aucun champ extérieur n'est appliqué.

### Comparaison des mécanismes liés à $K_{22}$ et $K_{24}$ pour la phase striée.

Dans le cas des stries autour de la transition de Fréederickz (avec champ magnétique), la condition  $K_{22}/K < 0.3$  était essentielle. Le champ magnétique extérieur tend à tordre le film nématique. Par analogie, on peut estimer que le rôle du champ extérieur dans le cas de *Lavrentovich et Pergamenshchik* est remplacé par les conditions hybrides et l'épaisseur mince du film. Le terme  $K_{22}$  pourrait donc être à l'origine d'une phase striée pour les films minces. Il est donc intéressant de comparer les mécanismes qui peuvent donner lieu à une phase striée sans champ extérieur. Selon *Pergamenshchik* [7], le mécanisme associé à  $K_{22}$  permet d'obtenir une

<sup>3</sup>Pour des valeurs proches de  $K_{22}/K_{11} = 0.3$ , la longueur d'onde peut théoriquement devenir très grande devant l'épaisseur, mais ceci constitue une situation très particulière.



**Fig. 3.3:** Projection horizontale des déformations du directeur (schéma). D'après [14].  $\lambda$  est la longueur d'onde des stries.

## 3.2 Le cas du 5CB sur glycérol : expériences de Lavrentovich et Pergamenschchik<sup>53</sup>

phase striée si le rapport  $K_{22}/K < 0.5$  dans le cas des films minces. Néanmoins, la phase striée ainsi obtenue est caractérisée par des longueurs d'ondes comparables à l'épaisseur ( $\chi \approx 1$ ) et ce mécanisme ne devient dominant que si le film est devenu complètement planaire, c'est-à-dire  $h < h_c = L_H - L_P$ . Pour le 5CB, on a  $K_{22}/K_{11} \approx 0.5 - 0.7$ . Donc la phase striée dans le cas des expériences de *Lavrentovich et Pergamenschchik* n'est pas liée à la faible valeur de la constante élastique  $K_{22}$ .

Sans entrer dans les détails des calculs de la minimisation d'énergie, *Pergamenschchik* [7] a montré que le terme élastique de surface associé à  $K_{24}$  entraînait l'apparition de stries qui correspondent à des variations du directeur. Dans le calcul de *Pergamenschchik*, l'état de base est un état distordu du bas (planaire) vers le haut (homéotrope) et ce sont des *perturbations* de cet état de base qui entraînent l'existence d'une phase striée où le directeur est encore distordu. Les stries correspondent donc à un état distordu. La limite inférieure des stries est alors naturellement proportionnelle à l'épaisseur critique de Barbero-Barberi :  $h_c = L_H - L_P$ , où ici  $L_P$  caractérise la longueur d'extrapolation nématique/glycérol et  $L_H$  celle nématique/air.

La configuration du directeur à l'intérieur du film est complexe et résulte d'un ensemble de déformations en éventail, en flexion et en torsion. Il est donc difficile de se faire une image de l'organisation interne en volume. Une représentation schématique de la projection horizontale des déformations du directeur a été proposée [14, 13] que nous reproduisons sur la figure (3.3). Si les polariseurs sont croisés comme indiqué sur la figure (3.3), les stries correspondent aux bandes noires et blanches.

### 3.2.3 Sur l'importance du terme $K_{13}$ selon Lavrentovich et Pergamenschchik

Dans un article de 1994 [9], ils insistent sur le fait qu'il leur est impossible d'ajuster leur points expérimentaux en considérant le terme  $K_{13}$  nul :  $K_{13} = 0$ . Les efforts entrepris sont indiqués sur la figure (3.4). Le terme  $K_{13}$  semble nécessaire pour ajuster à la fois le début de la courbe pour les faibles épaisseurs ainsi que la divergence de la longueur d'onde autour de  $h \approx 0.49 \mu\text{m}$  (cf. fig (3.4 a) et b)). La partie b) de la figure (3.4) montre les tentatives d'ajustements avec  $K_{13} = 0$  en faisant varier  $K_{24}$ ,  $L_H$  et  $L_P$ . Les ajustements présentés ne permettent pas de rendre compte des points expérimentaux. La partie a) de la figure (3.4) présente les ajustements théoriques en fonction de la valeur de  $K_{13}$  pour des longueurs d'extrapolation valant  $L_P = 0.76 \mu\text{m}$  et  $L_H = 0.86 \mu\text{m}$ . Le meilleur ajustement est obtenu<sup>4</sup> pour  $K_{13} = -0.205.K$  et avec  $K_{22} = 0.63.K$  et  $K_{22} + K_{24} = -0.1K$  ou  $0.9K$ .

Analysons en détail les ajustements théoriques en fonction des différents paramètres. Si la partie pour les faibles épaisseurs est bien décrite quand  $K_{13}$  varie entre  $-0.23.K$  et  $-0.195.K$ , la divergence de la courbe est elle très sensible à la valeur de  $K_{13}$ . Notamment, une variation de

---

<sup>4</sup>avec  $K = K_{11} = K_{33}$ .

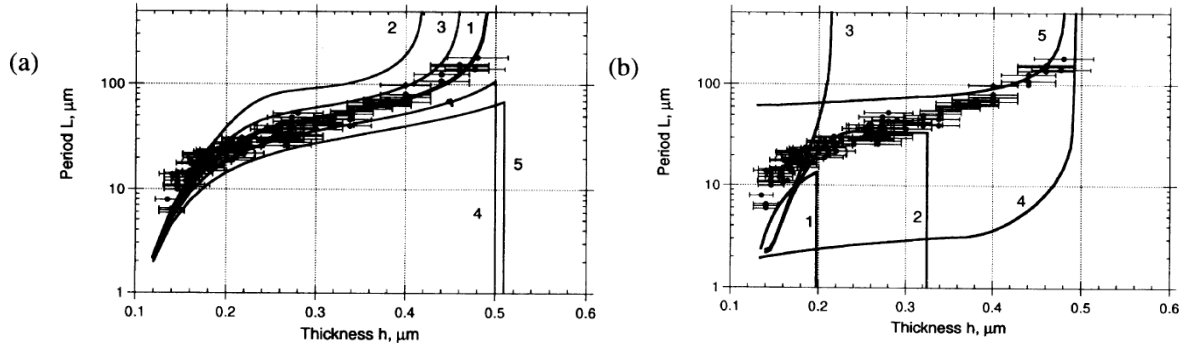


FIG. 2. (a) Experimental dependence of the period  $L$  of the stripe domain phase as a function of film thickness. Curve 1 is the best theoretical fit to the data with  $K_{13} = -0.205K_{11}$  while curves 2–5 correspond to small variations of  $K_{13}$ : 2,  $-0.195$ ; 3,  $-0.200$ ; 4,  $-0.215$ ; 5,  $-0.23$ ; in all cases  $h_a = 0.06 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 1.0$ ,  $L_1 = 0.76 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 0.86 \mu\text{m}$ , and  $t = 0.63$ . (b) Theoretical curves illustrating the efforts to fit the data for  $K_{13} = 0$ , calculated for 1,  $h_a = 0.09 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 1 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 1.6$ ; 2,  $h_a = 0.09 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 0.7 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 1.2$ ; 3,  $h_a = 0.09 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 0.7 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 1.187$ ; 4,  $h_a = 0.35 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 0.7 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 1.0$ ; 5,  $h_a = 0.35 \mu\text{m}$ ,  $L_2 = 7 \mu\text{m}$ ,  $p_{\parallel} = 0.9$ .

**Fig. 3.4:** Correspondance entre la longueur d'onde des stries  $L = \lambda$  et l'épaisseur  $h$  du film. a) Ajustements avec  $K_{13} \neq 0$ . b) Ajustements avec  $K_{13} = 0$ . Les détails concernant les ajustements sont décrits dans la légende. (D'après [9])

quelques % change remarquablement le lieu de la divergence. Précisons davantage les choses : une variation négative de 5% sur  $K_{13}$  (de  $-0.205.K$  (courbe 1) à  $-0.215.K$  (courbe 4)) annule l'existence même de la divergence. Une variation positive de 5% sur  $K_{13}$  (de  $-0.205.K$  (courbe 1) à  $-0.195.K$  (courbe 2)) entraîne une variation de 15% sur l'épaisseur de divergence (de  $0.49 \mu\text{m}$  à  $0.42 \mu\text{m}$ ).

L'introduction du terme  $K_{13} \neq 0$  change également les conditions aux limites. Pergamenshchik [8], ainsi que Alexe-Ionescu [10] ont développé une analyse permettant de connaître les nouvelles conditions aux limites. L'épaisseur critique  $h_c$  de Barbero-Barberi est modifiée par la présence du terme de *splay-bend* [10, 11]. On note  $h_c^{13}$  cette nouvelle épaisseur critique entre un état distordu et un état complètement orienté par l'ancrage le plus fort :

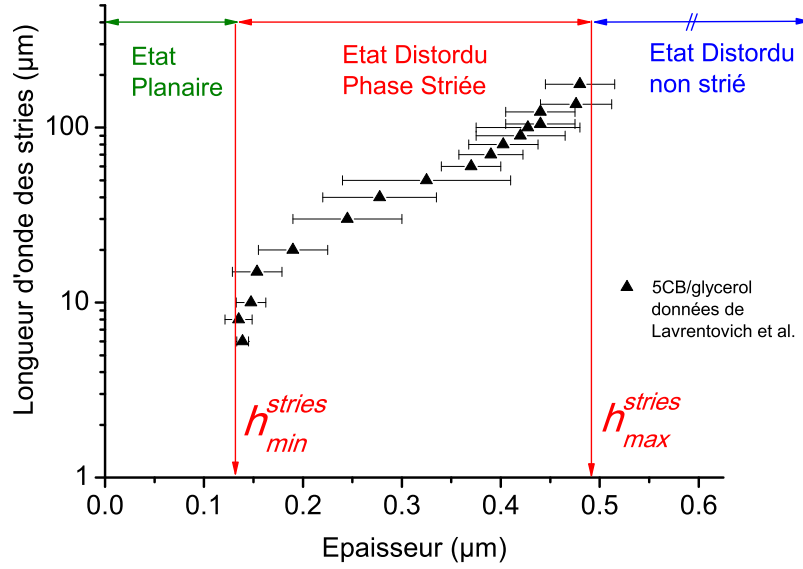
$$h_c^{13} = h_c \cdot \left(1 - \frac{2K_{13}}{K}\right)$$

où  $h_c = |L_H - L_P|$  est l'épaisseur de Barberi-Barbero. Donc suivant le signe de  $K_{13}$ , l'épaisseur critique peut augmenter ou diminuer. Selon les ajustements de Lavrentovich et Pergamenshchik, l'épaisseur critique est donc égale à  $0.14 \mu\text{m}$  ce qui correspond toujours à un facteur multiplicatif près (égal à 1.4) à la différence des longueurs d'extrapolation ( $L_H - L_P = 0.1 \mu\text{m}$ ).

A ce stade, nous signalons simplement que le terme associé à  $K_{24}$  n'a pas d'effet sur  $h_c$  si

### 3.2 Le cas du 5CB sur glycérol : expériences de Lavrentovich et Pergamenschchik<sup>55</sup>

l'on considère un ancrage azimutal fort (équivalent à une invariance par translation dans le sens de la largeur de l'échantillon).



**Fig. 3.5:** Récapitulation de l'interprétation de Lavrentovich et Pergamenschchik pour les films minces de 5CB sur glycérol.

#### 3.2.4 Ce que nous retiendrons du modèle de Lavrentovich et Pergamenschchik :

1. Le modèle utilise 5 paramètres ajustables :  $L_P$ ,  $L_H$ ,  $K_{13}$ ,  $K_{24}$  et  $K_{22}$ .
2.  $L_P$  et  $L_H$ ,  $K_{13}$  permettent de contrôler l'épaisseur limite inférieure de la phase striée.
3. La phase striée est caractérisée par des grandes longueurs d'onde. Nous appelons dans la suite  $\lambda(h)$  la période de ces stries pour éviter toute confusion avec les longueurs d'extrapolation. Nous avons  $\lambda(h) \gg h$ .
4. L'épaisseur du film à la divergence est très sensible à la valeur du terme  $K_{13}$ . C'est l'épaisseur de divergence qui fixe la valeur du terme  $K_{13}$ .
5. Nous définissons également  $h_{min}^{stries}$  et  $h_{max}^{stries}$ , les épaisseurs minimale et maximale de la phase striée. On a donc ici  $h_{min}^{stries} = 0.14 \mu\text{m}$  et  $h_{max}^{stries} = 0.49 \mu\text{m}$ . On a ainsi  $h_{min}^{stries} = h_c^{13} = 0.14 \mu\text{m}$ .
6. Pour  $h < h_{min}^{stries} = 0.14 \mu\text{m}$ , le modèle prévoit qu'un état planaire non strié est retrouvé.
7. Il est possible selon le modèle d'observer des films striés d'épaisseurs  $h < 0.14 \mu\text{m}$  si et seulement s'il existe un gradient d'épaisseur. C'est le cas des bords de gouttes par exemple. Mais aucun film plat d'épaisseur  $h < 0.14 \mu\text{m}$  ne peut être strié.

8. Les stries apparaissent au sein de l'état distordu, notamment l'angle d'inclinaison du directeur varie linéairement du bas vers le haut :  $\theta(z) = (\theta_P - \theta_H)z/h + \theta_P$  avec  $\theta_P$  et  $\theta_H$  qui sont déterminés par des conditions aux limites analogues à celles présentées au chapitre précédent (cf. équation 2.1).

### 3.2.5 Conclusion partielle : comportement du 5CB sur glycérol et sur wafer de silicium

Mise à part la présence des stries, la situation du 5CB sur glycérol semble être relativement classique au sens où la transition film planaire-film distordu semble exister pour des épaisseurs de l'ordre de  $0.1\ \mu\text{m}$  (en utilisant les ajustements de *Lavrentovich et al.*), ce qui est bien supérieur aux 20 nm trouvés sur wafer de silicium oxydé. Le fait d'observer une coexistence d'épaisseur entre un film nématique ( $h = 20\text{ nm}$ ) et une tricouche de molécules ( $h = 3.5\text{ nm}$ ) serait ainsi spécifique de la situation sur wafer de silicium. Le fait que les longueurs d'extrapolation soient si proches dans les modèles sur substrat solide ne serait donc qu'un hasard scientifique [40, 39].

## 3.3 Le cas des films ultra-minces de 5CB et 6CB sur glycérol

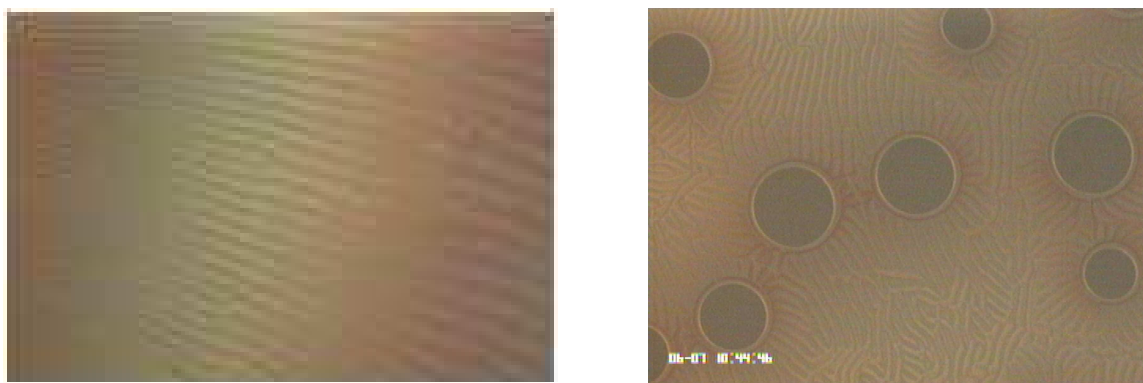
*Lavrentovich et Pergamenshchik* ne se sont pas spécifiquement intéressés aux cas des films ultra-minces, c'est-à-dire au cas des films dont l'épaisseur est proche de quelques dizaines de nm<sup>5</sup>. Nous avons effectué des expériences avec le 5CB et le 6CB sur glycérol dans un premier temps. Ils sont tous les deux nématiques à température ambiante. A  $T \approx 23^\circ\text{C}$ , nous nous plaçons loin de la transition nématique/isotrope pour ces deux composés. Nous avons vérifié que sur wafer de silicium, le 6CB se comportait bien comme le 5CB avec une coexistence entre un film nématique d'une vingtaine de nanomètres d'épaisseur et une tricouche de molécules.

Pour effectuer les expériences sur glycérol, nous travaillons dans des petites coupelles en verre de 5 cm de diamètre et nous diluons les cristaux liquides (Sigma-Aldrich, pureté  $\geq 98\%$ ) dans l'hexane. Le glycérol utilisé provient de Sigma-Aldrich et est d'une pureté supérieure à 99%. L'ajustement en épaisseur s'effectue en déposant des quantités différentes en gardant une surface constante<sup>6</sup>. Notre surface est plus petite que celle de *Lavrentovich et al.* et les effets de bords (ménisques aux bords) peuvent avoir des effets importants sur l'aire de celle-ci. Au lieu d'identifier l'épaisseur par la quantité déposée, nous identifions les épaisseurs grâce à une échelle des teintes de Newton avec un indice moyen  $\bar{n} = (2n_o + n_e)/3$  qui correspond à l'indice effectif si

<sup>5</sup>A ces échelles les interactions de van der Waals peuvent jouer. On peut montrer qu'elles sont négligeables pour des épaisseurs supérieures à 40 nm, ce qui ne change pas la discussion suivante.

<sup>6</sup>contrairement aux expériences de *Lavrentovich et Pergamenshchik* qui utilisaient une cuve de Langmuir avec des barrières mobiles

l'on considère un film distordu avec une dégénérescence planaire. Pour les films les plus minces (les teintes de Newton sont grises si  $h \leq 60$  nm), nous comparons les intensités réfléchies par les films avec une caméra noir et blanc très sensible (CoolSnap-RoperScientific). Cette méthode de mesure de l'épaisseur s'est révélée particulièrement pratique pour le système étudié car le processus d'évaporation du solvant n'est pas un processus doux. Le film de CL (Cristal Liquide) déposé possède en général de fortes inhomogénéités d'épaisseurs (cf. fig. (3.6)). Les dynamiques de réorganisation sur glycérol sont lentes étant donné la forte viscosité de celui-ci : les gradients d'épaisseurs observés persistent longtemps. Si l'on veut attendre un état où l'épaisseur est uniforme, il faut prendre soin de protéger l'échantillon contre les impuretés et l'humidité ambiante (le glycérol étant hygroscopique). Nous protégeons les échantillons avec du desséchant (Silica-gel). Même avec cette précaution, il est fréquent d'observer l'apparition de trous dans le film nématique après un certain temps d'observation sous microscope ( $\sim 30$ -45 min) (cf. fig. (3.6)). Ces trous dans le film apparaissent d'autant plus facilement que le film est mince. Suivant la méthode de calcul de l'épaisseur (teintes de Newton ou calcul à partir de la quantité déposée), la présence de ces trous n'est pas sans importance et peut induire des erreurs assez importantes. Ces trous peuvent résulter du changement physico-chimique de la surface du glycérol suite à l'absorption d'humidité<sup>7</sup> ou du dépôt d'une poussière sur le film. Les poussières ainsi que les tensioactifs font en général démouiller le film de CL (au moins localement si ce n'est tout le film).



**Fig. 3.6:** *Gauche* : Gradient d'épaisseur présent dans le film de 5CB/Glycérol. Le gradient d'épaisseur est clairement visible grâce aux teintes de Newton. Taille de l'image  $1230 \mu\text{m} \times 825 \mu\text{m}$ . *Droite* : Exemple de trou dans un film de 5CB/Glycérol qui peut apparaître après plusieurs dizaines de minutes d'observations. Les trous observés à cause de l'humidité ont des caractéristiques très différentes de ceux formés par les poussières. Les premiers ressemblent beaucoup aux trous observés sur l'eau (cf. chapitre 4). Taille de l'image  $2,6\text{mm} \times 2\text{mm}$ .

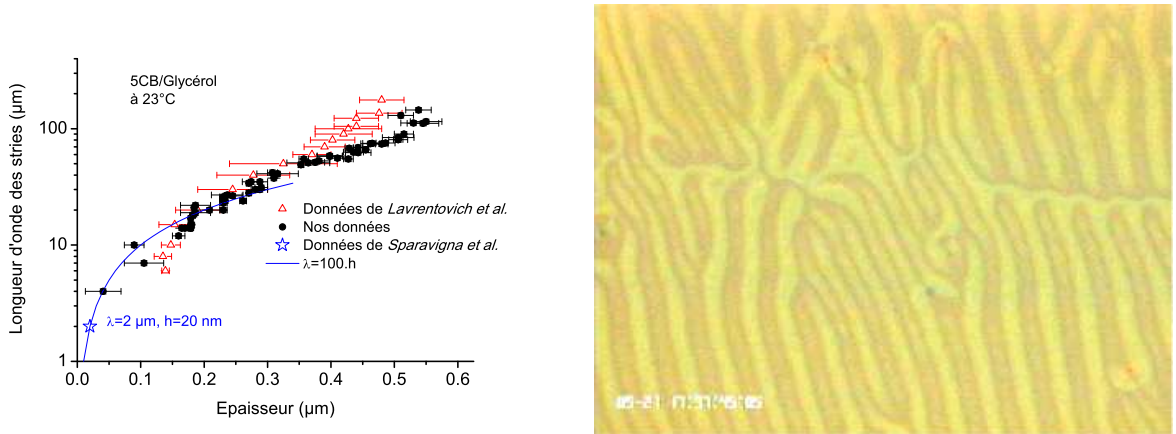
<sup>7</sup>Nous avons vérifié que la présence d'une goutte d'eau entraînait un fort démouillage. *Jerome et al.* ont observé une réorganisation en présence d'une phase vapeur pour certains composés [28].



### 3.3.1 Films ultra-minces de 5CB/Glycérol

Les points obtenus pour le 5CB sur glycérol sont représentés sur la figure (3.7). Nos données coïncident globalement avec celles de *Lavrentovich et al.* [9], en particulier pour les épaisseurs supérieures à  $0.15 - 0.2 \mu\text{m}$ . Un léger décalage existe proche de  $h_{max}^{stries}$ . Dans notre cas,  $h_{max}^{stries} = 0.55 \mu\text{m}$ , alors que  $h_{max}^{stries} = 0.49 \mu\text{m}$  dans cas de *Lavrentovich et al.* [9].

La principale différence réside pour les faibles épaisseurs ( $h < 0.15 - 0.2 \mu\text{m}$ ). A l'inverse de *Lavrentovich et Pergamenschchik*, nous observons des films ultra-minces, plats et striés. Même si seuls quelques points existent avec de grandes barres d'erreurs, ces points indiquent clairement qu'il est possible d'observer un état strié jusqu'à  $h \approx 50 \pm 20 \text{ nm}$ . Notre observation est confirmée par un article publié la même année que l'article de *Lavrentovich et Pergamenschchik*. En 1994, *Sparavigna, Lavrentovich et Strigazzi*<sup>8</sup> [13] publient un article indiquant que le film plat le plus mince qu'ils ont observé est de  $20 \text{ nm}$  d'épaisseur. Ce point est indiqué par une étoile sur le graphique (fig. (3.7)). La longueur d'onde des stries est alors de  $2 \mu\text{m}$ . Pour montrer qu'il s'agit encore de grandes longueurs d'onde nous avons tracé sur le graphique la courbe correspondant à  $\lambda = 100h$  qui décrit bien le comportement des stries aux faibles épaisseurs.



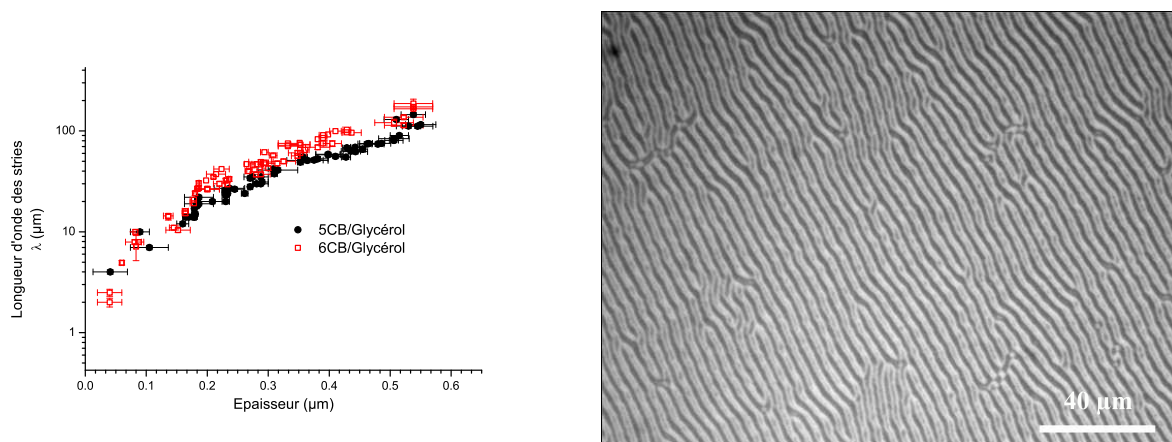
**Fig. 3.7:** *Gauche* : Comparaison de nos données expérimentales pour le 5CB sur glycérol avec celles de *Lavrentovich et al.* [9]. *Droite* : Film mince de 5CB sur glycérol. Dimensions de l'image  $610 \mu\text{m} \times 460 \mu\text{m}$ ,  $\lambda \approx 40 \mu\text{m}$  et  $h \approx 300 \text{ nm}$ .

### 3.3.2 Films ultra-minces de 6CB/Glycérol

Nous avons également étudié le comportement du 6CB sur glycérol. Les deux composés ont des formules chimiques très proches et sur wafer de silicium, leurs comportements sont semblables. Néanmoins avec les effets pair-impair, on s'attend à certaines différences. Les points obtenus pour le 6CB sur glycérol confirment nos observations faites avec le 5CB pour les films ultra-minces. Nous obtenons des films plats, striés et très minces. La figure (3.8) présente un film d'épaisseur  $h = 30 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  avec  $\lambda = 3 \pm 2 \mu\text{m}$ . Les longueurs d'ondes pour une épaisseur

<sup>8</sup>On notera que *Lavrentovich* est auteur des deux papiers [9] et [13]

donnée sont légèrement supérieures à celles du 5CB mais le comportement global reste le même. La plus petite longueur d'onde obtenue est de  $2\text{ }\mu\text{m}$ .



**Fig. 3.8:** *Gauche* : Comparaison entre nos points obtenus pour le 5CB/Glycérol et ceux obtenus pour le 6CB/Glycérol à température ambiante. *Droite* : Exemple de stries pour un film d'épaisseur  $h \approx 40 \pm 20\text{ nm}$  de 6CB/Glycérol :  $\lambda \approx 3\text{ }\mu\text{m}$ .

### 3.3.3 Un mot sur la dispersion des points

#### Les teintes de Newton

Les points expérimentaux sont assez dispersés puisqu'on peut avoir jusqu'à 30% d'incertitude sur l'épaisseur. La méthode de mesure d'épaisseur par teintes de Newton comporte certains biais qui sont liés au spectre lumineux de la lampe utilisée ainsi qu'à la fonction réponse de la caméra couleur. Nous utilisons une lampe halogène et une caméra couleur standard qui ont tendance à favoriser le jaune. Nous avons vérifié le biais introduit par cette méthode en mesurant l'épaisseur sur des anneaux de Newton. En tenant compte de ce biais, le faisceau de points n'est pas radicalement changé et les barres d'erreur suffisent à rendre compte de cette incertitude.

Les points sont également dispersés suivant la longueur d'onde des stries puisque pour une même épaisseur on peut avoir des différences importantes sur  $\lambda$ . A ce jour, nous ne savons pas s'il s'agit d'un effet propre du système<sup>9</sup> ou si ce sont les conditions expérimentales qui induisent cette dispersion (pureté, etc...). Néanmoins, il ne semble pas que la concentration ou les gradients d'épaisseur soient à l'origine d'une telle dispersion.

#### Les gradients d'épaisseurs

La présence de gradient d'épaisseur pourrait changer la longueur d'onde des stries ou l'organisation interne du film. C'est notamment l'argument de *Lavrentovich et al.* pour expliquer la présence de stries pour des épaisseurs  $h < 0.14\text{ }\mu\text{m}$  [14] dans les zones de gradients d'épaisseur.

<sup>9</sup>si les minima d'énergie sont relativement plats, la sélection de la longueur d'onde peut être "souple".



Etant donné la dispersion des données, il est difficile d'identifier un effet des gradient d'épaisseur sur la valeur de la longueur d'onde des stries. Les longueurs d'ondes mesurées sur les films plats et sur les films présentant un gradient sont très proches et rien n'indique que les gradients modifient sensiblement la longueur d'onde des stries. En revanche, la présence d'un gradient d'épaisseur peut influencer l'orientation des stries comme il a été signalé par *Lavrentovich* [27, 13]. En effet, un gradient d'épaisseur peut être vu comme un ancrage azimutal effectif qui va donc orienter les stries. Si le gradient est faible, ce qui est souvent le cas ici, les stries sont alignées dans le sens du gradient. Un exemple est donné sur la figure (3.6) où le gradient d'épaisseur est clairement visible grâce aux teintes de Newton. Nous reviendrons plus en détail sur l'influence des gradients d'épaisseurs dans la suite.

La dispersion des données et les barres d'erreur étant du même ordre, dans la suite de ce travail et afin d'alléger les graphiques, nous n'indiquerons les barres d'erreurs que si elles sont essentielles à la discussion.

### 3.3.4 Révision de la conclusion sur glycérol

Nous avons mis en évidence que des stries de grandes longueurs d'onde existaient jusqu'à des épaisseurs voisines de 20 nm. De plus, nous n'avons pas observé de phase plane pour les films très minces. Si l'on admet l'hypothèse de *Lavrentovich et Pergamenschchik* qui indique que les stries n'existent que si le film nématique est distordu, c'est-à-dire que si  $h > h_c$  : on a alors  $h_c \approx 20$  nm. La situation sur glycérol semble donc maintenant ressembler davantage à ce que nous connaissons sur wafer de silicium. On peut néanmoins objecter le fait que la surface du glycérol et la surface d'un wafer de silicium sont très différentes, puisque aucune strie n'est présente sur wafer de silicium. On pourrait encore une fois avoir une situation spécifique sur glycérol analogue à celle sur wafer même si les énergies d'ancrages sont différentes puisqu'on a :

$$W_P(\text{Glycérol}) > W_H(\text{Air}) > W_P(\text{Wafer})$$

Précisons que l'apparition des stries sur glycérol exigeait le fait d'avoir des ancrages dégénérés, ce qui n'est pas le cas sur wafer de silicium où les molécules ne sont pas forcément libres de tourner. De plus, les stries dites d'éventail (ici) ne peuvent exister [7] que si l'ancrage planeaire est plus fort que l'ancrage homéotrope (c'est l'inverse sur wafer de silicium). Pour toutes ces raisons, on ne s'attend donc pas à de telles stries pour la situation sur wafer de silicium<sup>10</sup>.

Afin de tester la robustesse de ces résultats, nous avons changé de substrat liquide.

---

<sup>10</sup>Certains modèles montrent que dans le cas où l'ancrage planeaire est plus faible que l'ancrage homéotrope, on peut s'attendre à des stries dites de flexion [12]

## 3.4 Phase striée sur l'eau

Le choix d'un autre substrat liquide est néanmoins contraint par certaines nécessités. Il faut que les cristaux liquides mouillent ce substrat. Une surface d'énergie élevée est donc préférable puisque les cristaux liquides ont des tensions de surface autour de  $28 - 40 \text{ mN/m}$  [21]. On rappelle que  $\gamma_{\text{glycérol}} = 63 \text{ mN/m}$ . L'autre substrat liquide que nous avons utilisé est l'eau ( $\gamma_{\text{eau}} = 72.8 \text{ mN/m}$ ). Un autre liquide possible et déjà utilisé par *Lavrentovich et Pergamenschchik* est l'éthylène glycol qui ressemble fortement au glycérol. L'eau présente l'avantage d'avoir une viscosité faible ( $\eta_{\text{eau}, 25^\circ\text{C}} = 10^{-3} \text{ Pa.s}$ ), on peut donc s'attendre à ce que les équilibres se fassent plus rapidement. Les premiers à avoir étudié le comportement de cristaux liquides sur l'eau sont *Proust, Perez et Ter-minassian-Saraga* [15, 16] qui ont montré que l'ancrage du 5CB sur l'eau était planaire. Les études d'isothermes de Langmuir pour les nCB sur l'eau ont montré que l'ancrage sur l'eau est planaire et fort pour la famille de nCB [17]. Nous retrouvons donc une situation de film nématique hybride.

### 3.4.1 Mouillage des nCB sur l'eau

Avant de présenter nos résultats, il convient de faire un point rapide sur le mouillage des nCB sur l'eau. Ceci pourra être mis en parallèle avec l'exemple du benzène décrit en introduction. La tension de surface du 5CB à température ambiante a été mesurée par plusieurs groupes et par des techniques différentes (plaques de Wilhelmy, gouttes pendantes). Les valeurs sont comprises entre  $28 \text{ mN/m}$  [18, 19, 20] et  $40 \text{ mN/m}$  [16]. Il est surprenant d'avoir une telle dispersion d'autant plus que *Gannon et Faber* [18] ont montré que l'ancrage sur la plaque de Wilhelmy n'avait pas d'importance. Les impuretés tensioactives ont tendance à abaisser la tension de surface mesurée alors qu'une mesure rapide ne permet pas d'atteindre l'équilibre et a tendance à sur-évaluer la tension de surface. L'emploi de la lame de Wilhelmy [16] est controversé par certains [21, 22, 23, 25] et une mesure en atmosphère inerte à l'équilibre avec la méthode de la goutte pendante donne une valeur autour de  $\gamma_{5CB/\text{air}} = 33 - 35 \text{ mN/m}$  qui semble raisonnable [21]. Néanmoins, cette mesure de tension de surface a été effectuée avec un échantillon pur à 98% seulement, tandis que la mesure donnant la valeur de  $40 \text{ mN/m}$  [16] a été réalisée avec un échantillon pur à plus de 99%. C'est donc cette dernière qui semble correcte.

La tension interfaciale entre le 5CB et l'eau a été estimée autour de  $\gamma_{5CB/\text{eau}} \approx 26 \text{ mN/m}$  [16]. Si l'on calcule le paramètre d'étalement initial  $S_0$ , il vient alors :  $S_0 = 72.8 - (40 + 26) = 6.8 \text{ mN/m} > 0$ . On s'attend donc à ce que le 5CB s'étales facilement sur l'eau. Or nous avons vu avec le benzène, qu'un film microscopique pouvait entraîner un démoillage. Dans le cas des nCB sur l'eau, une tricouche de molécules, comme sur wafer de silicium, correspond à la structure microscopique stable. Il faut donc analyser le signe du paramètre d'étalement d'équilibre  $S$  en tenant compte de la diminution de tension de surface due à la tricouche de molécules  $\Pi = \gamma_{\text{eau}} - \gamma_{\text{eau}+\text{tricouche}} \approx 5 \text{ mN/m}$ . Nous obtenons donc  $S \approx S_0 - \Pi > 0$ . Donc les échantillons purs devraient être en mouillage total sur l'eau. Les échantillons de 5CB que nous avons majoritairement utilisés, ne sont purs qu'à 98% et nous observons rapidement des lentilles de 5CB en

mouillage partiel à la surface de l'eau. Nous expliquons ce résultat par la présence d'impuretés tensioactives dans l'échantillon qui viendraient à l'interface<sup>11</sup>. Il faut souligner que *Proust et al.* [16] ont observé avec le 5CB très pur (99%) un démouillage très lent des films et l'apparition de lentilles macroscopiques en mouillage partiel. Ceci semble indiquer que pour le 5CB sur l'eau on a  $S \approx 0$  et que la pureté de l'échantillon est un paramètre critique.

Le mouillage du 5CB sur l'eau est délicat et nous avons préféré considérer le cas du 6CB qui a une tension de surface plus faible que le 5CB ( $\gamma_{6CB/air} = 32.7 \text{ mN/m}$ ) [21] et qui mouille plus facilement sur l'eau.

### 3.4.2 Phase striée du 6CB/eau et comparaison des résultats

La situation sur l'eau est très différente de celle obtenue sur glycérol comme le montre la figure (3.9). A la différence d'un film étendu de CL sur glycérol, nous obtenons une coexistence entre plusieurs domaines qui n'ont pas la même teinte et qui sont donc d'épaisseurs différentes. Les domaines obtenus sont relativement circulaires et coexistent ensemble via un film microscopique. Ce film microscopique a été analysé par des mesures d'isothermes de Langmuir<sup>12</sup> comme étant une tricouche de molécules [17]. Nous identifions donc à ce stade, le fond noir de la figure (3.9) comme étant une tricouche de molécules qui relie les différents domaines nématiques d'épaisseurs différentes. Les domaines obtenus sont très plats à la différence des films sur glycérol qui présentaient souvent des inhomogénéités d'épaisseurs.

Malgré ces différences, les domaines nématiques présentent des stries qui sont clairement visibles comme sur glycérol. On peut donc une nouvelle fois caractériser la dépendance des longueurs d'onde en fonction de l'épaisseur des domaines. Nous obtenons encore des stries de l'ordre de  $2 \mu\text{m}$  pour des films gris ( $h = 20 - 40 \text{ nm}$ ) très plats<sup>13</sup>.

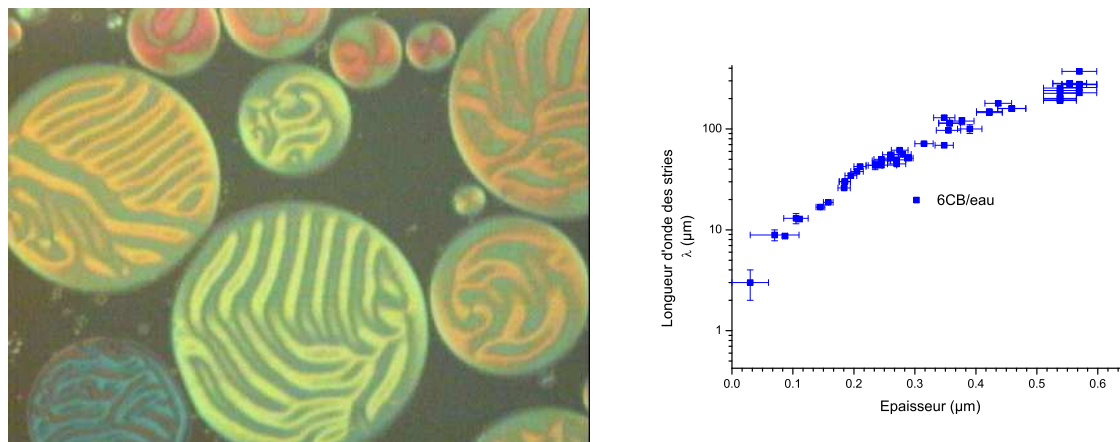
L'évolution des stries du 6CB sur eau est très similaire à celles observées pour le 5CB sur glycérol et le 6CB sur glycérol. Sur la figure (3.10), les trois systèmes étudiés jusqu'à présent sont comparés dans une échelle linéaire. Pour chacun de ces systèmes, nous avons observé des stries de longueur d'onde  $\lambda \approx 2 - 4 \mu\text{m}$  pour des épaisseurs de  $20 - 40 \text{ nm}$ , c'est-à-dire très inférieures à l'épaisseur limite de  $0.14 \mu\text{m}$  présentée par *Lavrentovich et Pergamenschchik* dans le cadre du 5CB/Glycérol. On peut remarquer également que les épaisseurs maximales de la phase striée sont proches pour les trois systèmes puisqu'on a :  $h_{max}^{stries} = 0.55 - 0.6 \mu\text{m}$ . On peut également noter que nous avons pour une épaisseur  $h$  donnée :  $\lambda_{6CB/Eau} > \lambda_{6CB/Glycérol} > \lambda_{5CB/Glycérol}$ .

Le changement de substrat liquide a entraîné un changement de comportement physique remarquable sur l'extension des films. Néanmoins, les caractéristiques principales de la phase

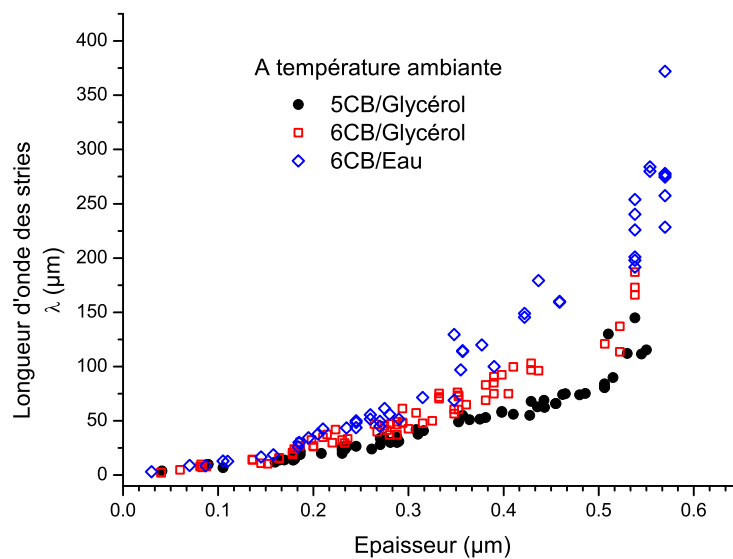
<sup>11</sup>Dans le cas du glycérol, nous avons  $\gamma_{5CB/glycérol} = 16.2 \text{ mN/m}$  [22, 23], on obtient donc  $S_0 = 64 - (40 + 16.2) = 7.8 \text{ mN/m} > 0$  et notamment  $S_0(glycérol) > S_0(eau)$ . Expérimentalement aucun problème du mouillage n'apparaît sur glycérol.

<sup>12</sup>Nous en reparlerons au chapitre traitant de tension de ligne.

<sup>13</sup>pour une preuve expérimentale, on pourra se reporter au chapitre 5 (figure (5.10)).



**Fig. 3.9:** *Gauche* : Exemple de coexistence de domaines nématiques sur l'eau. Les couleurs correspondent à des teintes de Newton donc à des épaisseurs. Les polariseurs et analyseurs sont légèrement croisés pour obtenir un meilleur contraste des stries et visualiser les teintes de Newton. *Droite* : Longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur pour le 6CB sur eau à température ambiante. Echelle semi-logarithmique.

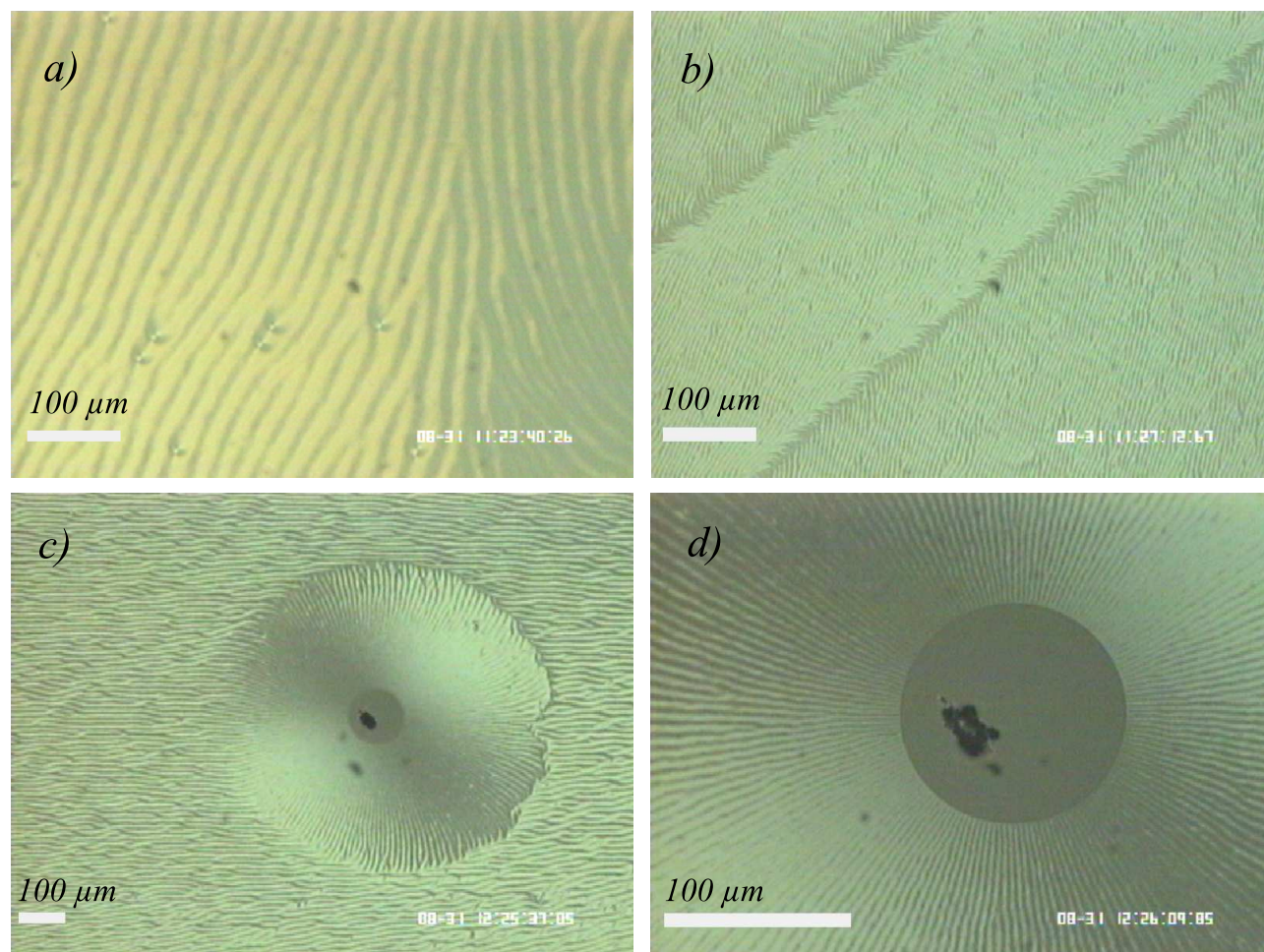


**Fig. 3.10:** Comparaison de la longueur d'onde des stries pour les différents systèmes étudiés. Echelle linéaire.



striée restent présentes. On retrouve notamment dans le cas du  $6CB/Eau$  des stries pour des films d'épaisseurs très faibles  $h = 20 - 40$  nm qui coexistent avec une tricouche de molécules. La situation est donc très proche de la situation sur wafer de silicium avec le  $5CB$ .

Avant de généraliser au cas des nématiques en général, il est important de vérifier que de tels films minces striés sont également présents pour d'autres cristaux liquides nématiques que la famille des  $nCB$ . Nous avons donc effectué des expériences avec le  $MBBA$  sur glycérol.

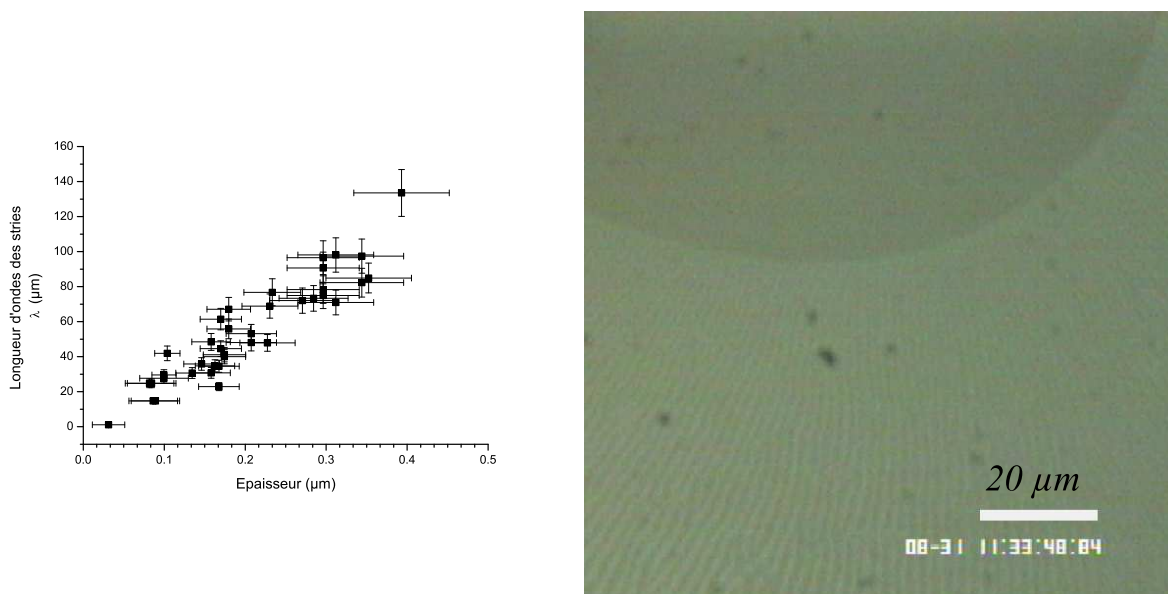


**Fig. 3.11:** Images de la phase striée pour le  $MBBA$  à  $T \approx 24.5^\circ C$ . L'image d) représente un zoom de l'image c). Les polariseur et analyseur sont un peu décroisés ici.

### 3.5 MBBA sur glycérol

Le  $MBBA$  présente des propriétés physiques différentes de la famille des  $nCB$  même s'il est également nématogène à température ambiante. Il possède en effet un moment dipolaire transverse et ne s'associe pas en dimère comme les  $nCB$  (cf. chapitre 2). Il avait été déjà utilisé par *Lavrentovich et Pergamenshchik* [30] sur l'éthylène glycol mais à cette époque l'épaisseur des films n'avait pas été mesurée. Le  $MBBA$  s'ancre planairement à la surface du glycérol [29] et possède un ancrage tilté à l'air [41] qui est très proche d'un ancrage homéotrope puisque

$\Theta \approx 70^\circ$ . On retrouve donc une situation hybride. En déposant du *MBBA* sur glycérol, nous observons une nouvelle fois des stries pour des films très minces (cf fig (3.12)). Le gamme totale d'épaisseur n'a pas été explorée dans la mesure où c'est la situation des films ultra-minces qui nous intéresse tout particulièrement. Nous avons indiqué sur la figure (3.11) des exemples des films obtenus.



**Fig. 3.12:** *Gauche : Longueurs d'onde des stries pour les films minces de MBBA sur glycérol ( $T = 24.5^\circ\text{C}$ ). Droite : Image de stries de MBBA/Glycérol dont la longueur d'onde minimale est proche de  $2 - 3\mu\text{m}$  à  $T = 24.5^\circ\text{C}$ .*

Il semble donc que des stries de grandes longueurs d'ondes existent pour des films ultra-minces de cristaux liquides nématiques hybrides d'épaisseurs proches de  $20 - 40\text{ nm}$ .

## 3.6 Bilan des observations expérimentales : implications théoriques

Nous avons donc observé l'existence d'une phase striée pour des films "ultra-minces", c'est-à-dire dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de nm pour différents cristaux liquides nématiques et en utilisant plusieurs substrats : *5CB/Glycérol*, *6CB/Eau*, *6CB/Glycérol* et *MBBA/Glycérol*. Signalons également que des expériences ont été réalisées<sup>14</sup> avec le *8CB/Glycérol* en phase nématique ( $34^\circ\text{C} < T < 42^\circ\text{C}$ ) et confirment ce comportement en films minces.

A la différence des observations précédemment effectuées par *Lavrentovich et al.*, nous observons des stries pour des films plats ultra-minces ( $h \approx 20 - 40\text{ nm}$ ). La longueur d'onde de ces stries ne diffère pas de celle obtenue sur des films ultra-minces avec gradients d'épaisseurs<sup>15</sup>.

<sup>14</sup>Ces expériences ont été réalisées par C.Richard au cours de son stage de Master II.

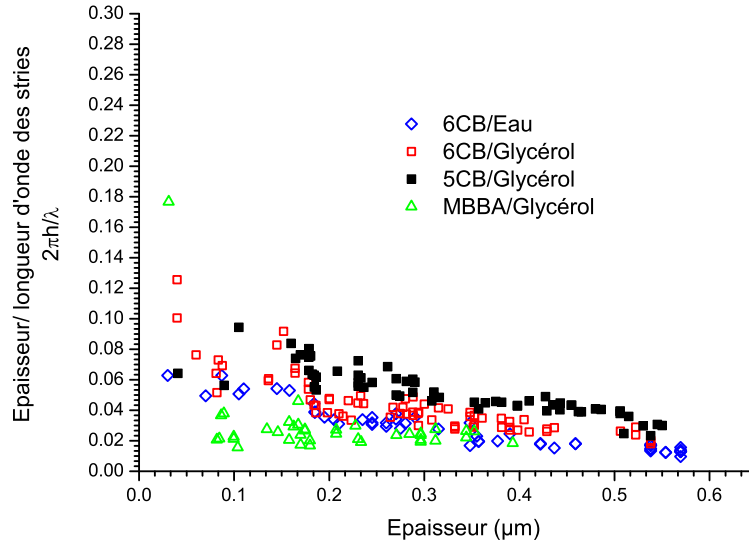
<sup>15</sup>en tenant compte des barres d'erreur.

Il faut donc placer la limite inférieure de la phase striée non pas vers  $0.14\mu\text{m}$  mais autour de  $20 - 40\text{ nm}$  et ce pour tous les systèmes que nous avons considérés. Pour s'assurer qu'il s'agit bien de grandes longueurs d'ondes, nous avons tracé le nombre d'onde adimensionné  $\chi = 2\pi h/\lambda$  en fonction de l'épaisseur  $h$  (cf. fig (3.13)). Les nombres d'onde obtenus sont toujours nettement inférieurs à l'unité ( $\chi_{max} = 0.18$ ). Le modèle développé par *Pergamenshchik* montre que des stries de grandes longueurs d'onde n'existent que si l'état du film nématique est distordu. Notamment, il souligne que si des stries obtenues dans l'état planaire alors elles sont caractérisées par  $\lambda(h) \sim h$ . Les films striés ultra-minces sont donc distordus. Dans ce cas, l'épaisseur inférieure des stries  $h_{min}^{stries}$  est déterminée à un coefficient près par la différence des longueurs d'extrapolation. On a donc pour chacun des systèmes considérés :  $h_{min}^{stries} = 20 - 40\text{ nm} \approx L_H - L_P$ . Sachant que l'on s'attend à des longueurs d'extrapolation de l'ordre du micron ( $L_H \approx 0.8\mu\text{m}$ ), il faut que les longueurs d'extrapolation soient égales à 3-5 % près et ce pour des cristaux liquides différents sur des substrats différents.

Pour être plus précis, il faut également analyser l'influence du terme  $K_{13}$  qui peut changer la valeur de  $h_{min}^{stries}$ . Si l'on ne tient pas compte de  $K_{13}$  ( $K_{13} = 0$ ),  $h_{min}^{stries}$  est exactement égale à la différence de longueur d'extrapolation  $h_{min}^{strie} = L_H - L_P$ . On retrouve le cas discuté plus haut. Si l'on tient compte du terme  $K_{13}$  ( $K_{13} \neq 0$ ), il faut alors regarder également l'épaisseur de divergence des stries qui détermine précisément la valeur de  $K_{13}$ . Pour le *5CB* et *6CB* sur glycérol ou sur eau, l'épaisseur de divergence est de l'ordre de  $h_{max}^{stries} \approx 0.55 - 0.6\mu\text{m}$ . On s'attend donc à ce que  $K_{13}$  reste proche de  $K_{13} \approx -0.205.K$ . Dans ce cas,  $h_{min}^{stries} = 1.4(L_H - L_P)$ . La contrainte sur la valeur des longueurs d'extrapolation n'est donc pas relâchée et celles ci doivent toujours être égales à quelques pourcents près.

Une telle contrainte sur les longueurs d'extrapolation de différents systèmes ne semble pas acceptable au vu des nombreux cas étudiés sur substrats liquides et de la situation sur wafer de silicium qui est très semblable (coexistence entre un film nématique d'épaisseur  $20\text{ nm}$  et une tricouche de molécules). Cette exigence sur les valeurs des longueurs d'extrapolation  $L_P$  et  $L_H$  est d'autant plus problématique que la situation classique d'une transition d'orientation imposée par l'ancrage le plus fort induite par le confinement n'a pas été observée aussi bien sur substrat solide que sur substrats liquides. Dans notre cas, on s'attendrait raisonnablement à ce que  $h_c \approx \mu\text{m}$  puisque  $L_P \approx \mu\text{m}$  et  $L_H \approx \mu\text{m}$ . La situation où  $h_c = |L_H - L_P| \ll L_P, L_H$  ne devrait constituer qu'un fait rare et difficile à mettre en oeuvre expérimentalement de surcroît. Signalons à ce stade une expérience intéressante réalisée par *Zappone et al* [31] en utilisant un appareil de force de surface (SFA) qui vient appuyer ces observations. En mesurant la force et en observant la biréfringence de films de cristaux liquides nématiques (*5CB* et *ME10.5*) avec des conditions d'ancrages hybrides<sup>16</sup> dans un SFA, ils n'ont pas observé la transition d'orientation

<sup>16</sup>Une des surface de mica est traité chimiquement avec un dépôt de tensioactif (CTAB par exemple pour le *5CB*) et impose un ancrage homéotrope. L'autre surface est du mica fraîchement clivé qui impose un ancrage planaire au *5CB* comme au *ME10.5* [31].



**Fig. 3.13:** Représentation du nombre d'onde adimensionné  $2\pi h/\lambda$  en fonction de l'épaisseur.

induite par confinement jusqu'à des épaisseurs aussi petites que 20 nm. Le film nématique reste donc distordu jusqu'à au moins 20 nm. En dessous de 20 nm d'épaisseur leurs mesures ne sont pas suffisamment fiables. On se retrouve une nouvelle fois avec  $|L_H - L_P| \approx 20$  nm. Les expériences en SFA imposent néanmoins de fortes pressions sur les échantillons qui peuvent altérer l'organisation naturelle. La situation n'est donc pas strictement analogue à celle étudiée par *Barbero et al.* [32] d'un coin de cristal liquide nématique. Cette expérience conforte cependant l'idée qui se dégage de nos expériences : un film nématique peut être distordu jusqu'à des épaisseurs aussi faibles que 20 nm alors que la transition d'orientation induite par le confinement devrait se passer pour des épaisseurs de l'ordre du micron.

Des analyses théoriques effectuées par *Sparavigna et al.* [14] viennent appuyer cette hypothèse. En étudiant, l'effet d'un champ magnétique horizontal sur l'épaisseur de divergence des stries, ils ont pu déduire que dans le cas du 5CB/Glycérol, pour  $L_H \approx 0.7 \mu\text{m}$  on devait obtenir  $L_P \approx 0.35 \mu\text{m}$ . On aurait donc  $h_c(5CB/Glycérol) = 0.35 \mu\text{m} \gg 20$  nm.

Le modèle développé par *Pergamenshchik* ne permet pas de rendre compte de l'hypothèse que nous avons formulé. Dans la partie suivante nous discutons certains points du modèle et essayons de donner des pistes de réflexion.

## 3.7 Discussion

Nous allons revenir dans cette partie sur certains aspects du modèle de *Pergamenshchik* afin d'en analyser les points importants puisqu'il constitue encore aujourd'hui le seul modèle analytique qui s'approche de l'expérience. Nous analyserons également ses limites.



### 3.7.1 L'influence du terme $K_{24}$ sur les conditions aux limites et l'épaisseur critique de Barberi-Barbero

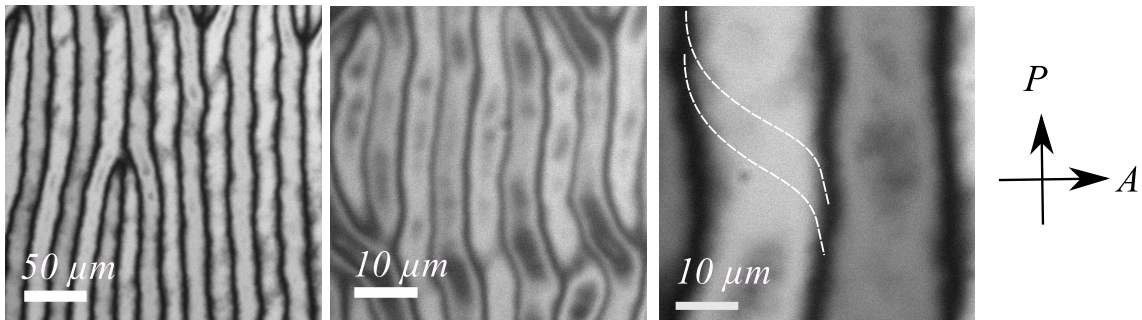
La section précédente a mis en avant la contrainte exercée sur les longueurs d'extrapolation aux deux interfaces  $L_H$  et  $L_P$  si on garde les conditions aux limites inchangées. Par "inchangées", on entend ici que les mêmes équations aux limites déterminant la valeur des angles limites  $\theta_H(h)$  et  $\theta_P(h)$  sont utilisées. Nous avons présenté ces deux équations au chapitre précédent. De ces équations découle une variation linéaire de l'angle  $\theta(z)$  en fonction de l'altitude  $z$  :  $\theta(z) = \theta_P + (\theta_H - \theta_P)z/h$ .

$$\frac{2K}{h}(\theta_H(h) - \theta_P(h)) + W_P \sin(2\theta_P(h)) = 0$$

$$\frac{2K}{h}(\theta_H(h) - \theta_P(h)) + W_H \sin(2\theta_H(h)) = 0$$

En général, le terme  $K_{24}$  ne change pas les équations aux limites car on considère qu'il y a invariance par translation dans le sens de la largeur. Les variations du directeur ne sont décrites que par une seule coordonnée  $z$  et le terme associé à  $K_{24}$  est alors nul. Dans le cas des stries en éventail mêlées à des déformations de torsion, il faut prendre en compte des variations azimutales et zénithales. Le terme  $K_{24}$  peut alors influencer les conditions aux limites.

Nous avons vérifié entre polariseur et analyseur croisés que la projection horizontale du directeur correspondait bien au schéma proposé par *Lavrentovich et Pergamenschchik* [14] pour toute la gamme des longueurs d'ondes des stries (cf. fig. (3.14)). On peut notamment discriminer entre un motif en 'S' ou en 'U' au sein des stries en introduisant une lame biréfringente dont l'axe lent est placé à  $45^\circ$  des polariseur et analyseur. On introduit ainsi un déphasage proportionnel à  $\pm(n_{e-lame} - n_{o-lame})h_{lame}$  dont le signe dépend de la configuration du directeur ('U' ou 'S') et qui se traduit par un décalage positif ou négatif des teintes de Newton observées sans la lame. Il ressort bien que le directeur est orienté à  $45^\circ$  de la direction d'alignement des stries (cf. fig (3.14)).

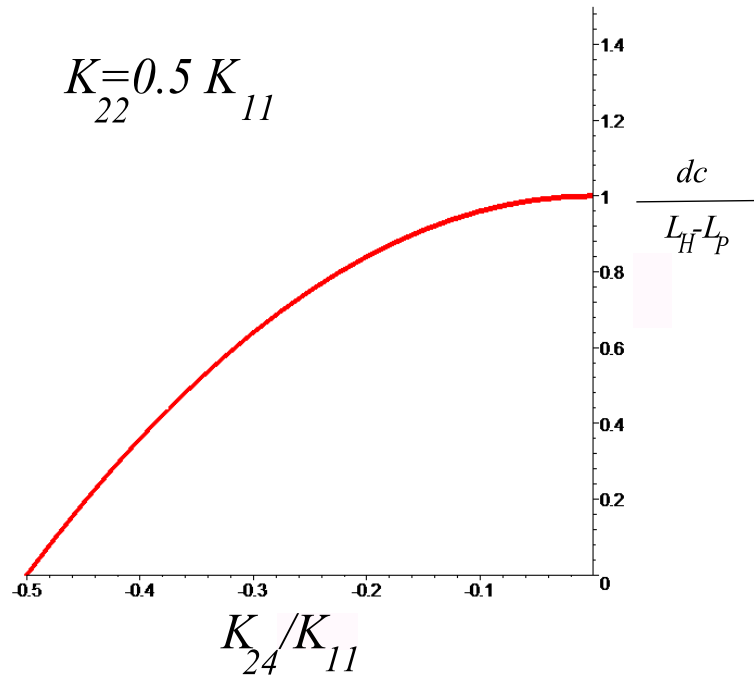


**Fig. 3.14:** Visualisation des stries entre polariseur et analyseur croisés. Sur l'image de droite, le profil possible du directeur en projection horizontale est représenté. Il s'agit d'un motif en 'S' par rapport à la définition dans le texte.

Pour tenir compte de cette déformation en éventail et de l'action de  $K_{24}$  sur l'épaisseur

critique  $h_c$  de Barbero-Barberi en présence de stries, on peut introduire des faibles perturbations azimutales et zénithales d'angles au voisinage de la transition stries-planaire. On suppose donc que les stries existent et qu'une transition stries-planaire existe aussi. On peut alors négliger la contribution des déformations en flexion (état quasi-planaire) et résoudre les nouvelles équations aux limites. C'est la démarche qu'ont entreprise *Sparavigna et al.* [5] avec des choix de constantes élastiques simples  $K_{11} = K_{33} = K_{22}$  et  $K_{13} = 0$ . Cette approche a été reprise par *Krzyzanski et al.* [12] avec des constantes élastiques plus proches de la réalité notamment pour le 5CB :  $K_{33} = 1.3K_{11}$ ,  $K_{13} = 0$ , et  $K_{22} = 0.5K_{11}$ . Dans leur approche, *Krzyzanski et al.* ne tiennent pas compte d'un éventuel ancrage azimutal qui peut résulter par exemple d'un gradient d'épaisseur comme nous le verrons. Nous avons donc redérivé les équations en tenant compte d'un éventuel ancrage azimutal, ce qui correspond à un cas plus général en nous inspirant fortement du travail de *Sparavigna et al.* [5] (le calcul est présenté en annexe).

Il est alors intéressant de voir comment évolue l'épaisseur de transition  $d_c$  entre une phase striée et un état planaire en fonction de la valeur de  $K_{24}$  quand cette constante élastique vérifie les inégalités d'Ericksen [24], c'est-à-dire  $-K_{22} \leq K_{24} \leq K_{22}$  et  $K_{22} + K_{24} \leq 2K_{11}$ . Nous reproduisons ci-dessous le résultat de *Krzyzanski et al.* [12].



**Fig. 3.15:** Evolution de l'épaisseur de transition film planaire-film strié en fonction de la valeur de  $K_{24}$  pour  $K_{22} = 0.5.K_{11}$  et des ancrages dégénérés ( $W_A = 0$ ).

Si  $K_{24} = 0$ , alors il n'y a aucun effet sur l'épaisseur de transition même si des stries sont présentes ( $d_c = h_c$ ). En revanche, l'épaisseur de transition est abaissée si le terme  $K_{24} \neq 0$ . L'épaisseur de transition devient nulle notamment  $d_c = 0$  si  $K_{24} = K_{22}$ . Le terme associé à  $K_{24}$  par le biais de déformations en torsion et en éventail peut donc abaisser l'épaisseur de transition entre un film hybride et un film complètement planaire. Dans l'analyse théorique, il

y a une symétrie par rapport à la variable  $|1 - 2(K_{22} + K_{24})/K_{11}|$ . Dans le cas considéré ici ( $K_{22} = 0.5K_{11}$ ), on a donc une symétrie par rapport  $K_{24} = 0$ . On a donc la même forme de graphique dans la partie  $0 \leq K_{24} \leq 0.5K_{11}$ .

Ceci montre à nouveau le rôle majeur joué par la constante élastique de surface  $K_{24}$  dans l'existence d'une phase striée. On pourrait ainsi obtenir un échantillon distordu strié bien en dessous de l'épaisseur critique de Barbero-Barberi  $h_c = L_H - L_P$ . La valeur de  $K_{24}$  qui permettrait alors de comprendre qu'un film nématique d'épaisseur proche de 20 nm soit strié et distordu serait :  $K_{24} \approx -0.5K_{11}/-0.4K_{11}$  ou  $K_{24} = 0.4K_{11}/0.5K_{11}$  en prenant une valeur raisonnable de  $L_H - L_P \approx 0.5 \mu\text{m}$ . Les valeurs de  $K_{24}$  trouvées sont compatibles avec les résultats de *Alender et al.* [8] qui trouvaient par RMN :  $-0.6 \leq K_{24} \leq 0.6$ . Si ceci peut constituer un début d'explication pour la situation sur substrats liquides, cela ne semble pas expliquer la situation sur substrat solide où l'effet du terme  $K_{24}$  est annulé par l'invariance par translation dans le sens de la largeur.

A la différence du terme  $K_{24}$ , le terme associé à  $K_{13}$  n'est pas forcément nul si l'on considère une invariance par translation. Il peut donc être un paramètre important.

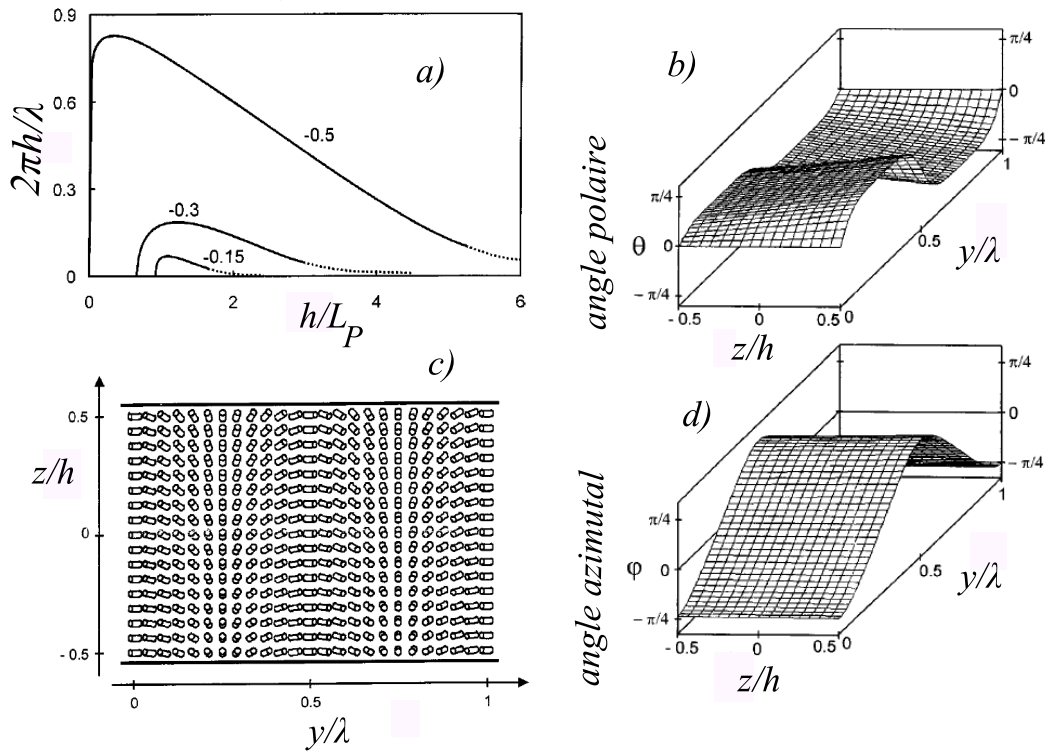
### 3.7.2 Sur la nécessité du terme $K_{13}$

Nous avons évoqué au chapitre précédent l'ambiguïté qui règne autour du terme  $K_{13}$  en précisant notamment que certaines approches semblent montrer que  $K_{13}$  est identiquement nul [38]. Le modèle de *Pergamenschchik* exige une grande précision sur la valeur  $K_{13}$  (à 5% près). Vu l'ensemble des systèmes étudiés, il semble peu probable qu'une telle précision soit physiquement possible. Nous avons également discuté de la nécessité de choisir un profil de raccord aux interfaces pour traiter de manière correcte les conditions aux limites avec  $K_{13}$ . La famille de profil choisie par *Pergamenschchik* reste très spécifique et ne garantit pas une description physique du problème [36, 37]. Il est d'autant plus difficile de prendre en compte l'effet du terme  $K_{13}$  car d'autres phénomènes tels que les variations du paramètre d'ordre et des constantes élastiques de Frank au voisinage de la surface viennent s'ajouter. Introduire alors un nouveau paramètre lié à  $K_{13}$  dans une théorie macroscopique pour tenir compte de certains effets de surface ne semble pas justifié. D'autant plus que la valeur de ce paramètre doit être très précise pour différents systèmes. On peut alors se demander si une approche macroscopique peut rendre compte du comportement des films minces qui ont une épaisseur aussi faible que 20 nm.

L'utilisation du modèle phénoménologique de Rapini-Papoular pour de telles épaisseurs  $h \ll L_H, L_P$  est également contestable vu que l'on se place dans le cas des fortes distorsions. La discussion sur la renormalisation introduite par *Fournier et Galatola* [42] présentée au chapitre précédent donne certainement une piste pour un meilleur traitement de l'ancrage dans le cadre des films ultra-minces.

### 3.7.3 Au-delà d'une analyse perturbative

Le modèle de *Pergamenschchik* considère des perturbations azimutales et zénithales de l'état distordu. Si cette approche reste valable près de la transition film distordu-film strié, elle peut être remise en cause pour les plus faibles épaisseurs où des non-linéarités peuvent entrer en jeu. Le modèle développé par *Pergamenschchik* en prenant  $K_{13} = 0$  doit ainsi pouvoir rendre compte des résultats expérimentaux près de l'épaisseur maximale des stries  $h_{max}^{stries} \approx 0.55 \mu\text{m}$ . *Krzyzanski et al.* [12] ont développé une approche matricielle qui permet d'atteindre l'état de plus basse énergie en étudiant des perturbations successives sur un état initialement planaire. Cette approche n'est pas analytique mais permet de confirmer l'importance de certaines non-linéarités. En divisant le film en plusieurs "boîtes" auxquelles ils associent une orientation du directeur, ils peuvent calculer chaque terme de l'énergie libre. L'état initial est entièrement planaire et défini par  $\lambda/h = 1$ . En introduisant des perturbations sur l'angle à une position donnée, ils en déduisent ensuite la configuration d'énergie la plus basse ainsi que la longueur d'onde associée à l'épaisseur. On obtient ainsi une cartographie du directeur ainsi que les nombres d'ondes en fonction de l'épaisseur (cf. fig. (3.16)).



**Fig. 3.16:** Résultats de Krzyzanski et al. (D'après [12]). a) Nombre d'onde adimensionné en fonction de  $h/L_P$ . b), c), d) sont des cartographies du directeur en fonction de l'altitude  $z$  et de la position  $y$ .

Commentons les résultats obtenus par ce groupe. Les diagrammes obtenus sur la figure (3.16) b), c) et d) donnent l'orientation du directeur, ainsi que la variation des angles azimutaux et zénithaux en fonction de l'altitude et de la position. Les coordonnées sont adimensionnées par

la longueur d'onde pour la position  $y$  et l'épaisseur pour l'altitude  $z$ . On peut noter sur la partie c) de la figure des angles  $\theta$  et  $\phi$  importants qui s'écartent des axes privilégiés définis par ( $\theta_P = 0$  et  $\theta_H = \pi/2$ ). Le diagramme b) montre notamment des angles polaires proches de  $\pi/4$ . Cette valeur est très éloignée des axes privilégiés des deux ancrages, ce qui montre qu'on ne peut s'en tenir à une approche linéaire perturbative. Le fait que les non-linéarités puissent devenir importantes indiquent que les stries en combinant des déformations en éventail, de flexion et de torsion permettent de relaxer fortement et efficacement l'énergie élastique.

Un résultat intéressant de ce travail est indiqué par les pointillés sur les courbes de la partie a) de la figure qui indiquent la zone d'épaisseur où la phase striée coûte énergétiquement plus cher qu'un film distordu non strié. Cette approche montre alors que la longueur d'onde maximale des stries n'est pas forcément infinie dans certains cas. Par conséquent, il se peut qu'il n'y ait pas de divergence de la longueur d'onde contrairement au modèle de *Pergamenshchik* pour lequel la divergence des stries est toujours présente  $\chi = 0$  pour  $h = h_{max}^{stries}$ . Expérimentalement, il est très difficile de trancher sur ces prédictions puisque la longueur d'onde que l'on observe est nécessairement finie.

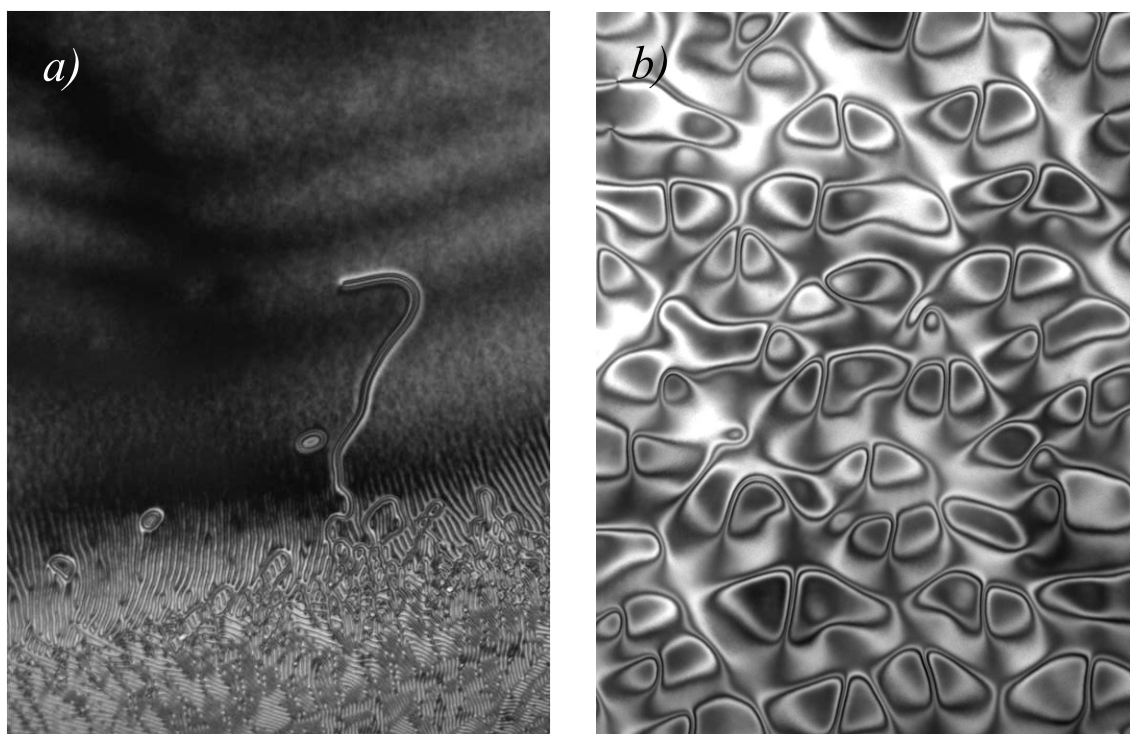
On peut signaler également que l'épaisseur de divergence semble dépendre très fortement de la présence ou non d'un gradient d'épaisseur. La figure (3.17) a) donne un tel exemple où la présence d'un gradient d'épaisseur entraîne la fin de la phase striée et l'apparition de défauts. La longueur d'onde des stries observée est alors  $\lambda = 80 \mu\text{m}$ , une valeur bien inférieure à la valeur maximale ( $\lambda_{max}(6CB/\text{Glycérol}) \approx 200 \mu\text{m}$ ). Notons également que les défauts observés au-dessus de  $h_{max}^{stries}$  ne sont pas forcément classiques. On observe notamment des structures en cellule comme le montre la figure (3.17) b), structures déjà mentionnées par *Lavrentovich et Pergamenshchik* [14] qui ne correspondent pas aux défauts nématiques classiques des films épais.

Du point de vue du spectre des longueurs d'onde obtenu par *Krzyzanski et al.*, on voit sur la figure (3.16a) qu'en supposant que  $L_P \approx 0.3 \mu\text{m}$ , il est impossible d'avoir un nombre d'onde inférieur à 0.2 pour des épaisseurs de 20 nm. Plus le nombre d'onde maximum diminue, plus  $h_{min}^{stries}$  augmente. On ne peut donc pas avec cette approche comprendre le comportement aux faibles épaisseurs ( $h \approx 20 - 40 \text{ nm}$ ) obtenues dans nos expériences. D'autres ingrédients doivent donc intervenir qui ne sont pas pris en compte dans une théorie élastique macroscopique classique.

### 3.7.4 Des stries, des carrés, des chevrons et des zig-zags

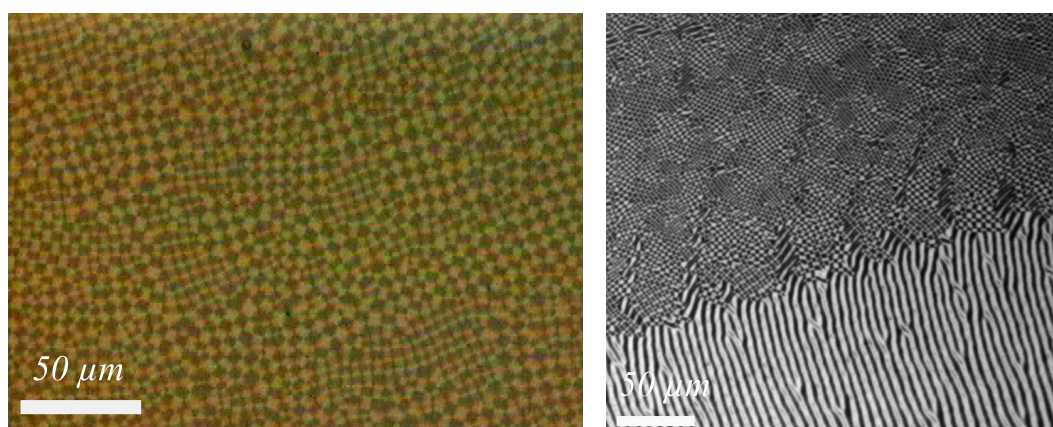
Jusqu'ici nous n'avons discuté que le cas de la phase striée. La situation expérimentale est beaucoup plus riche en structures puisque des carrés, des chevrons et des zig-zags sont observables. De manière assez surprenante, toutes ces structures semblent pouvoir coexister pour une même épaisseur. Ces différents motifs sont surtout observables sur glycérol où les films sont étendus. Sur l'eau, les domaines sont trop petits et les conditions aux bords imposent une cer-





**Fig. 3.17:** 6CB/Glycérol a) Observation de la transition film strié-film distordu avec la présence d'un défaut classique. Le gradient d'épaisseur est visible par les franges noires. b) Observation de structures en cellules qui apparaissent quand le film est mince ( $h \approx 1 \mu\text{m}$ ) et distordu. Taille de l'image  $1300 \mu\text{m} \times 1000 \mu\text{m}$  environ.

taine organisation. Nous n'avons pas identifié jusqu'à présent de paramètre de contrôle pour ces différents motifs.

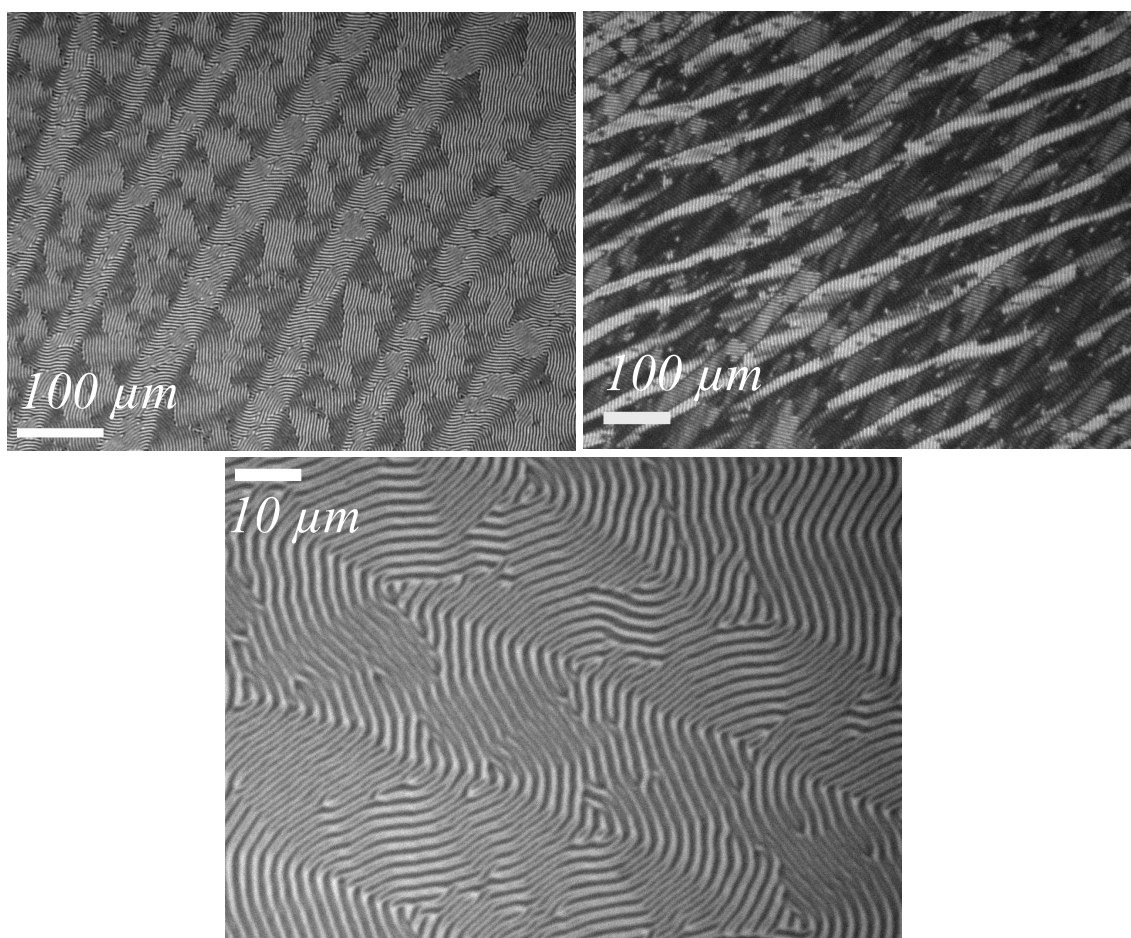


**Fig. 3.18:** *Gauche* : Motif carré. *Droite* : Coexistence stries-carrés pour une même épaisseur.

Les carrés peuvent être vu comme la superposition de deux directions orthogonales de phases striées. Il ne semble donc pas étonnant que la longueur d'onde des carrés soit identique à celle des stries. Pour observer des carrés, il est nécessaire d'avoir une dégénérescence de l'ancrage pla-

naire à l'interface avec le glycérol. On n'observe donc pas de phase carrée dès que les gradients d'épaisseur sont trop importants.

Les zig-zags sont surtout présents pour les faibles épaisseurs. L'étude de la dépendance de la largeur des zig-zags avec la longueur d'onde des stries pour le  $5CB/Glycérol$  est présentée en annexe. La propriété d'onduler des cristaux liquides nématiques est assez remarquable comme on peut le voir sur la figure (3.19) où une même strie ondule sur une grande distance (voir également annexe).



**Fig. 3.19:** Zigzags observés sur glycérol ( $5CB/Glycérol$ ). On remarquera les ondulations d'une strie sur l'image du bas.

Ces observations montrent que des non-linéarités peuvent engendrer de multiples structures. Ce n'est pas sans rappeler le cas des instabilités de Williams [2], où il est possible d'observer des motifs très semblables. De telles structures proviennent alors d'ordres plus élevés dans le développement de l'énergie libre. Ces multiples structures tendent donc à confirmer l'importance de termes non-linéaires dans le développement de l'énergie libre.

## 3.8 Conclusion du chapitre

Nous avons vu au fil de ce chapitre que la situation sur substrats liquides présentait des différences notables avec la situation sur wafer de silicium puisque des motifs structurent l'organisation du film. Le terme élastique de surface  $K_{24}$  semble jouer un rôle primordial dans l'existence de ces structures. L'implication du terme  $K_{13}$  est plus controversée et les interprétations initiales du modèle de *Pergamenshchik* ont été remises en question par l'obtention de nouvelles données expérimentales aux très faibles épaisseurs. Les stries semblent relaxer d'une manière très efficace l'énergie élastique et ne peuvent pas être obtenues par une approche perturbative notamment pour les faibles épaisseurs. L'observation jusqu'à 20 nm d'épaisseur d'une phase striée et donc d'un film distordu strié montre que la situation sur substrats liquides présente des caractéristiques communes avec celle sur wafer de silicium. Notamment dans le cas de l'eau, la coexistence entre un film nématique strié et une tricouche de molécule ne peut que rappeler l'étalement des gouttes sur wafer de silicium.

Etant donné les nombreux systèmes étudiés, il semble que la distorsion d'un film nématique jusqu'à 20 nm ne relève pas d'un concours de circonstances où les longueurs d'extrapolation et les constantes élastiques prendraient des valeurs très spécifiques. Une hypothèse qui reste à vérifier semble alors se dégager : un film nématique peut être distordu en dessous de l'épaisseur critique de Barbero-Barberi. Les mécanismes responsables de cette distorsion aux très faibles épaisseurs peuvent être multiples et ne semblent pas être pris en compte par une théorie élastique macroscopique classique. Des mécanismes tels que la variation du paramètre d'ordre au voisinage des surfaces, les variations des constantes élastiques au voisinage de la surface, la modification de l'énergie d'ancrage, la structuration en couches smectique au voisinage des surfaces peuvent être des ingrédients pour décrire les films nématiques à l'échelle de quelques nm.





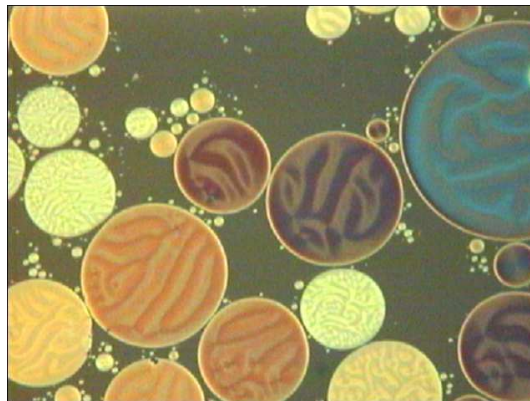
# Bibliographie

- [1] F. Longberg & R.B. Meyer - *Phys. Rev. Lett.* **55**, pp.718 (1985).
- [2] R. Williams - *J. Chem. Phys.* **39**, pp.384 (1963).
- [3] P-G. de Gennes & J. Prost - *The Physics of Liquid Crystals* Oxford Science Publications (1993).
- [4] S. Chandrasekhar - *Liquid Crystals* Cambridge University Press (1992).
- [5] P. Oswald & P. Pieranski - *Les cristaux liquides : Tome 1 & 2* Gordon and Breach Science Publishers (2000).
- [6] C. Poulard & A-M. Cazabat. - *Langmuir* **21**, pp.6270 (2005).
- [7] V.M. Pergamenshchik - *Phys. Rev. E* **47**, pp.1881 (1993).
- [8] V.M. Pergamenshchik - *Phys. Rev. E* **48**, pp.1254 (1993).
- [9] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenshchik - *Phys. Rev. Lett.* **73**, pp.979 (1994).
- [10] A.L. Alexe-Ionescu - *J. Mod. Phys B* **7**, pp.1131 (1993).
- [11] G. Barbero & A. Strigazzi - *J. Physique. Lett.* **45**, pp.L-857 (1984).
- [12] D. Krzyzanski & G. Derfel - *Phys. Rev. E* **63**, pp.021702 (2001).
- [13] A. Sparavigna, O.D. Lavrentovich & A. Strigazzi - *Phys. Rev. E* **49**, pp.1344 (1994).
- [14] A. Sparavigna, O.D. Lavrentovich & A. Strigazzi - *Phys. Rev. E* **51**, pp.792 (1995).
- [15] J.E. Proust & L. Ter-Minassian-Saraga - *Journal de Physique* **40**, pp.C3-490 (1979).
- [16] J.E. Proust, E. Perez & L. Ter-Minassian-Saraga - *Colloid and Polymer Sci.* **256**, pp.666 (1978). E. Perez, J.E. Proust & L. Ter-Minassian-Saraga - *Colloid and Polymer Sci.* **256**, pp.784 (1978).
- [17] K. Inglot, T. Martynski and D. Bauman - *Liquid Crystals* **33**, pp.855 (2005).
- [18] M.G.J. Gannon & T.E. Faber - *Phil. Mag. A* **37**, pp.117 (1978).
- [19] S. Krishnaswamy - *Proceedings of the International Liquid Crystal Conference Bangaloree-dited by S.Chandrasekhar Heyden, London*, pp.487 (1980).
- [20] V.A. Korjenevsky & M.G. Tomilin - *Liquid Crystals* **15**, pp.643 (1993).
- [21] M. Tintaru, R. Moldovan, T. Beica & S. Frunza - *Liquid Crystals* **28**, pp.793 (2001).
- [22] T. Beica, R. Moldovan, I. Zgura & S. Frunza - *Proceedings of Romanian Academy series A* **7**, pp.1 (2001).

- [23] L.M. Tarakhan - *Ukr. J. Phys.* **51**, pp.22 (2006).
- [24] J.L. Ericksen - *Phys. Fluids* **9**, pp.1205 (2066).
- [25] B. Song & J. Springer - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **307**, pp.69 (1997). B. Song & J. Springer - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **293**, pp.39 (1997).
- [26] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenshchik - *Int. J. Mod. Phys B* **9**, pp.2389 (1995).
- [27] O.D. Lavrentovich - *Phys. Rev. A* **46**, pp.R722 (1992).
- [28] B. Jerome, J. O'Brien, Y. Ouchi, C. Stanners & Y.R. Shen - *Phys. Rev. Lett.* **71**, pp.758 (1993).
- [29] Kurik & Lavrentovich - *J. ETP* **7**, pp.1131 (1982).
- [30] O.D. Lavrentovich & V.M. Lavrentovich - *Mol. Cryst. Liq. Crystals* **179**, pp.125 (1990).
- [31] B. Zappone, P. Richetti, R. Barberi, R. Bartolino & H.T. Nguyen - *Phys. Rev. E* **71**, pp.041703 (2005).
- [32] G. Barbero & G. Durand - *J. Physique* **47**, pp.2129 (1986).
- [33] A. Sparavigna & A. Strigazzi - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, pp.265 (1991).
- [34] D.W. Allender, G.P. Crawford & J.W. Doane - *Phys. Rev. Lett.* **67**, pp.1442 (1991).
- [35] J-B. Fournier & P. Galatola - *Phys. Rev. Lett.* **47**, pp.2129 (1998).
- [36] P. Galatola - *Communication personnelle*.
- [37] G. Barbero & S. Faetti - *Phys. Rev. E* **54**, pp.5866 (1996).
- [38] H. Yokohama - *Phys. Rev. E* **55**, pp. 2938 (1997).
- [39] P. Zihlerl, R. Podgornik & S.Zumer - *Phys. Rev. Lett.* **84**, pp. 1228 (2000).
- [40] M-P. Valignat, S. Villette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette, & A-M. Cazabat - *Phys. Rev. Lett.* **77**, pp. 1994 (1996).
- [41] P. Chiarelli, S. Faetti & L. Fronzoni - *J. Physique* **44**, pp. 1061 (1983).
- [42] J-B. Fournier & P. Galatola - *Phys. Rev. Lett.* **82**, pp. 4859 (1999).

# Chapitre 4

## Films nématiques sur l'eau

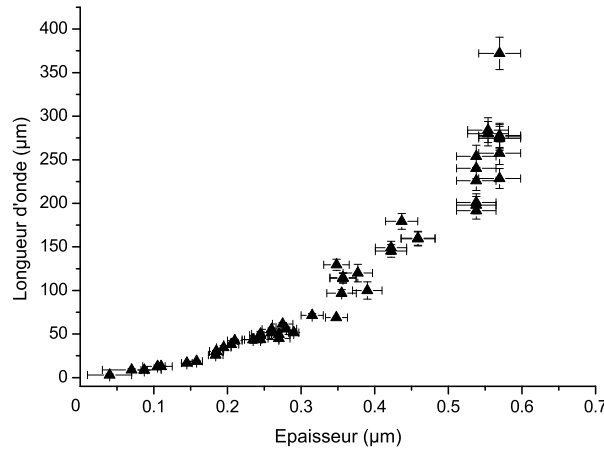


Les analyses précédentes se basaient uniquement sur l'observation des stries et nous n'avons pas observé d'état planaire aux faibles épaisseurs. Dans ce chapitre, nous détaillons la situation expérimentale du 6CB sur l'eau et montrons qu'il est possible d'observer des domaines d'épaisseurs inférieures à  $0.55\,\mu\text{m}$  sans strie sous certaines conditions.

## 4.1 Description des films de 6CB sur l'eau

Nous récapitulons certaines observations faites au chapitre précédent concernant le comportement des films nématiques sur l'eau. Contrairement au glycérol, nous n'obtenons sur l'eau que des petits domaines d'extension finie<sup>1</sup>. L'état obtenu est un équilibre métastable où plusieurs épaisseurs coexistent avec un film mince moléculaire. Nous verrons au chapitre suivant que ce film moléculaire correspond à une tricouche de molécules à température ambiante. Des états métastables similaires ont été obtenus avec le 8CB sur eau en phase smectique [22]. Les échanges entre les phases semblent être très longs puisque l'état métastable obtenu entre les différentes épaisseurs peut rester inchangé pendant plusieurs jours<sup>2</sup>. Les raisons de cette métastabilité ne sont pas connues à l'heure actuelle mais certaines observations concernant le 8CB/Eau en phase smectique suggèrent que le système possède un effet mémoire puisque des phases de compression/décompression font apparaître les domaines de monocouches aux mêmes endroits [16]. Les mécanismes initiaux de repliement des monocouches [3, 14] qui restent en grande partie mal connus pourraient également influencer l'état d'équilibre du système.

En dessous d'une épaisseur critique  $h_{max}^{stries} \approx 0.5 - 0.6 \mu m$ , la phase nématique distordue est remplacée par une phase striée caractérisée par de grandes longueurs d'onde. Les longueurs d'onde observées vont de  $\lambda_{min} \approx 2 - 3 \mu m$  jusqu'à  $\lambda_{max} \approx 350 \mu m$ . Les domaines étant relativement petits (quelques centaines de microns), il est rare<sup>3</sup> d'obtenir d'autres structures (zig-zags, carrés, chevrons, ...etc) comme c'est le cas sur glycérol.



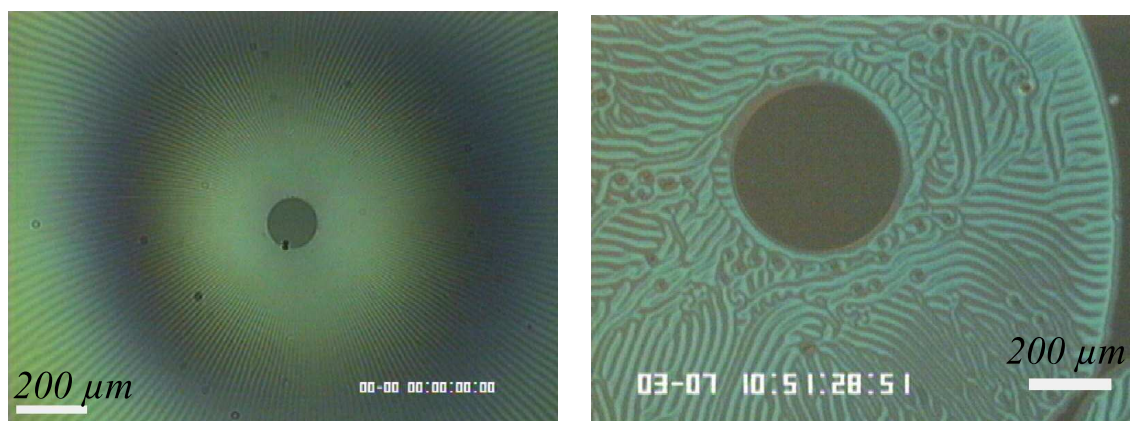
**Fig. 4.1:** Longueur d'onde des stries pour le 6CB sur eau à température ambiante.

<sup>1</sup>la taille des domaines dépend de la concentration de la solution de CL.

<sup>2</sup>notamment, 2 jours après nous retrouvons toujours autant d'épaisseurs différentes.

<sup>3</sup>on peut néanmoins observer des zig-zags si le rayon des domaines est suffisamment grand devant la taille caractéristique de ceux-ci.

Nous remarquons également que sur l'eau, il est difficile d'observer des films striés avec des gradients d'épaisseurs aussi prononcés que sur glycérol. Nous obtenons des domaines nématiques en général circulaires et d'épaisseur uniforme. Cette différence entre le glycérol et l'eau est particulièrement frappante au voisinage des trous présents dans les films. Sur glycérol, un gradient d'épaisseur est clairement visible autour des trous (cf. fig ( 4.2)). Les stries ne semblent pas perturbées par la présence de ce gradient. Sur l'eau, au contraire, le film atteint rapidement une épaisseur uniforme (cf. fig ( 4.2)).



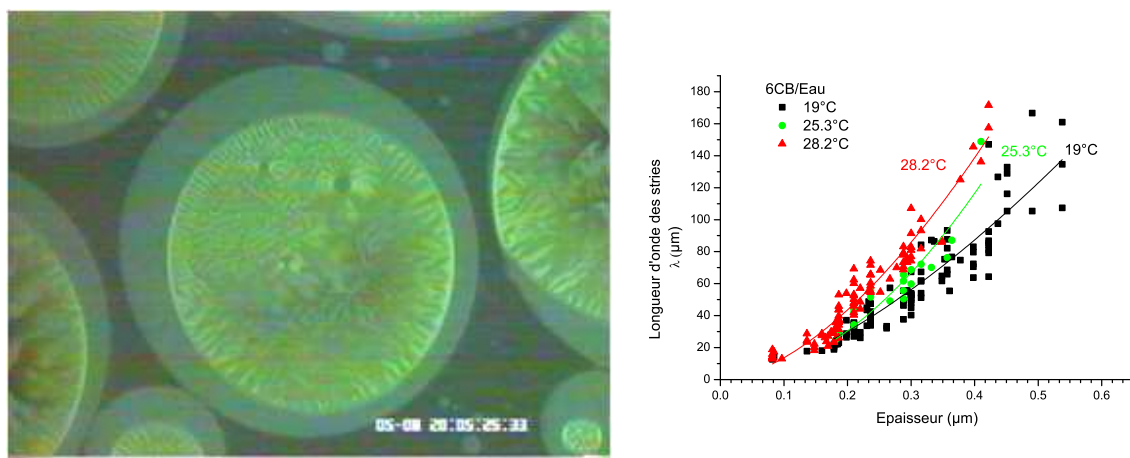
**Fig. 4.2:** Différence de comportement du 6CB/Glycérol (*gauche*) et du 6CB/Eau (*droite*). Sur glycérol, les stries vont jusqu'au bord du trou. Sur l'eau, les stries s'arrêtent avant.

#### 4.1.1 Le comportement du 6CB/Eau en fonction de la température.

Nous avons étudié l'évolution des longueurs d'ondes des stries des films minces de 6CB/Eau en fonction de la température au sein de la phase nématique. Sur glycérol, des trous dus à l'humidité déjà présentés au chapitre précédent peuvent apparaître sur les films de 6CB et de 5CB. Ces trous apparaissent de plus en plus fréquemment quand la température se rapproche de la transition nématique-isotrope montrant que le film est très facilement perturbé. C'est pour cette raison que nous avons choisi d'étudier la réponse en fonction de la température sur le système 6CB – Eau. La température de transition nématique-isotrope du 6CB est  $T_{NI} = 29^{\circ}\text{C}$ . Le 6CB provenant de Sigma-Aldrich n'est pur qu'à 98% et les 2% impuretés peuvent influencer sur la température de transition nématique-isotrope. Le dispositif de chauffage est constitué d'un module peltier chauffant une plaque de cuivre sur laquelle est posée une coupelle en verre de diamètre 5 cm. Afin d'éviter la convection dans la sous-phase, nous déposons un faible volume d'eau et l'épaisseur d'eau ne dépasse jamais  $h_{eau} = 1 - 2\text{ mm}$ . Le contact entre la coupelle et la plaque de cuivre est amélioré avec de la graisse conductrice et un bain marie de quelques millimètres d'épaisseur autour de la coupelle en verre permet de réduire les effets de bords. La température d'une interface libre est complexe, en particulier celle de l'eau à cause de l'évaporation. Une fine épaisseur de transition entre l'extérieur à température ambiante et le volume a été mise

en évidence [9, 10]. La surface peut alors avoir une température différente de la température en volume. Nous avons mesuré la température juste sous la surface avec des thermocouples de petites dimensions (dimensions  $\approx 1\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ ). En tenant compte des effets de bords et de la précision du contrôle de température, la température mesurée est la même d'un bord à l'autre de la coupelle à  $0.5^\circ\text{C}$  près si l'on utilise la même quantité d'eau pour chaque expérience. A cause de l'évaporation de la sous-phase, les expériences sont limitées à environ 30 minutes. Ceci nous prive des informations relatives aux films les plus épais qui mettent plus de temps à atteindre leur état d'équilibre final.

Le comportement du  $6CB/Eau$  en fonction de la température ressemble à celui du  $5CB$  sur wafer de silicium. Quand on se rapproche de la température de transition nématique-isotrope, des films moléculaires de plus en plus épais apparaissent autour des domaines nématiques (cf. fig (4.3)). Les domaines nématiques sont striés si l'épaisseur est inférieure à une épaisseur critique. L'intensité réfléchie par les films moléculaires suggère qu'ils sont très plats et qu'ils correspondent à un empilement de bicouches. La transition entre le film nématique et les films moléculaires est alors bien marquée (cf. fig (4.3)). Très près de  $T_{NI}$ , la transition entre le film nématique et les films moléculaires devient diffuse, ce qui suggère que le film moléculaire est suffisamment épais pour perdre la structuration smectique liée à la surface. La situation est donc très proche de celle observée sur wafer de silicium (cf. fig (2.11 chapitre 2)).



**Fig. 4.3:** *Gauche* : Image du  $6CB/Eau$  à  $T = 28.2^\circ\text{C} \pm 0.5$  proche de  $T_{NI}$ . *Droite* : Evolution de la longueur d'onde des stries en fonction de la température. Les courbes tracées ne servent qu'à guider les yeux.

Nous avons également mesuré la longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur et de la température. Les résultats sont indiqués sur la figure (4.3). La dispersion des points empêche de lire simplement ce graphique. Les courbes tracées pour faciliter la lecture suggèrent une augmentation de la longueur d'onde à une épaisseur donnée quand on se rapproche de la  $T_{NI}$ . Cette évolution est confirmée par des expériences plus détaillées avec le  $8CB/Glycérol$ <sup>4</sup> en phase

<sup>4</sup>le 8CB semble plus stable que le 5CB et 6CB sur glycérol.



nématique faites par C. Richard au sein du groupe.

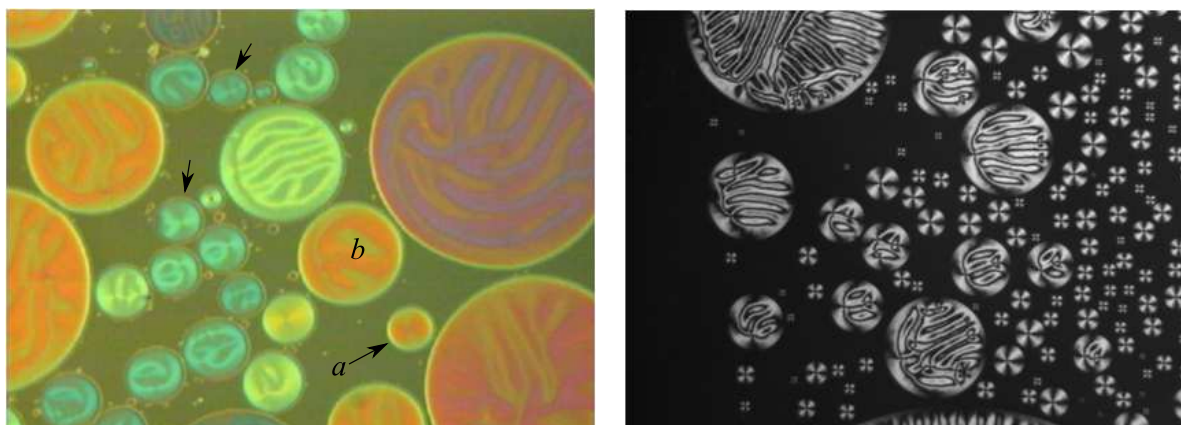
Interpréter l'augmentation des longueurs d'ondes des stries en fonction de la température se base nécessairement sur la variation des constantes élastiques et des énergies d'ancrage. Quand on s'approche de  $T_{NI}$ , les constantes élastiques ainsi que les énergies d'ancrage diminuent [12]. *Yokohama et al.* [11] ont montré que le rapport  $K/W$  avait tendance à diverger à l'approche de la transition nématique-isotrope. En l'absence d'une tendance nette pour le 6CB/Eau et d'un modèle analytique pour la phase striée, il est difficile de conclure et d'interpréter ces résultats.

## 4.2 Absence de stries dans les domaines nématiques de 6CB/Eau

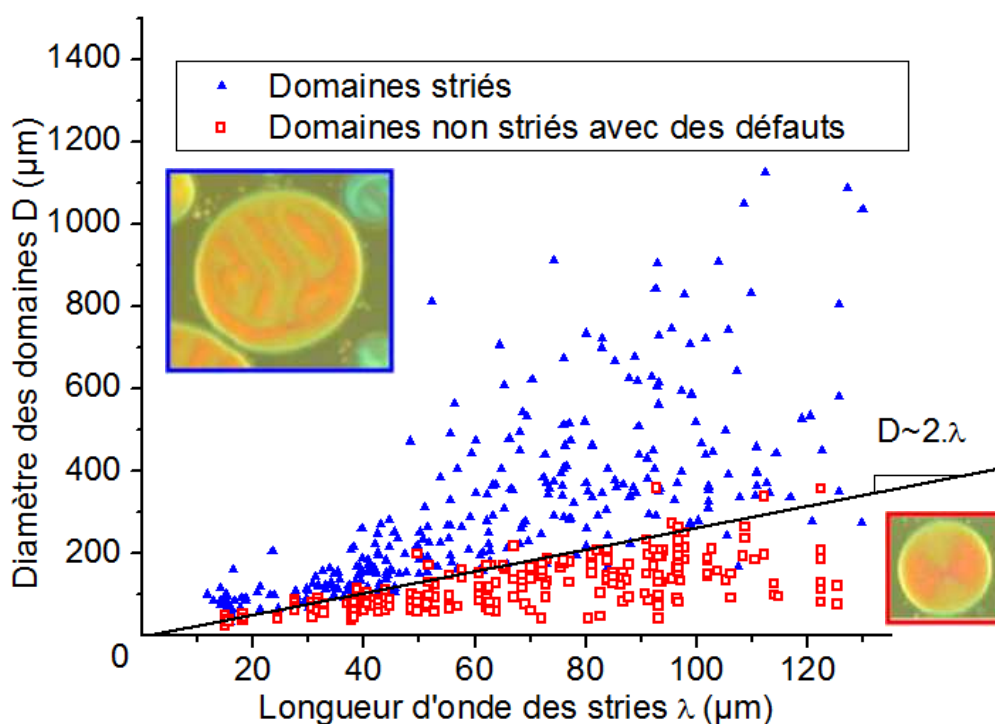
L'observation attentive des domaines nématiques de 6CB/Eau à température ambiante indique qu'il est possible d'obtenir des domaines non striés à des épaisseurs inférieures à  $0.5 - 0.6 \mu\text{m}$ . Sur la figure (4.4) une telle situation est présentée où les flèches indiquent certains domaines non striés. Les domaines a et b sont particulièrement intéressants puisqu'ils correspondent à la même épaisseur (même teinte de Newton). Nous avons analysé plus en détail l'existence ou non de stries suivant la taille des domaines nématiques et leur épaisseur. Nous avons relié ensuite l'épaisseur à la longueur d'onde équivalente, ce qui nous permet de connaître le diamètre minimum pour que des stries existent à  $\lambda$  donnée (fig. (4.5)). Il apparaît alors que le diamètre minimum pour permettre l'existence de stries est :  $\text{diamètre} \approx 2\lambda$ . En dessous d'un diamètre égal à  $2\lambda$ , des défauts apparaissent. Le défaut le plus simple est un défaut en croix mais au fur et à mesure que le diamètre augmente, on observe que le centre du défaut se décale vers les bords. Ceci peut se voir sur l'image de droite de la figure (4.4) où les domaines sont entre polariseur et analyseur croisés.

### 4.2.1 Les domaines avec défauts sont-ils planaires ?

Lorsque le diamètre d'un domaine est inférieur à  $2\lambda$  pour une épaisseur donnée, le domaine n'est pas strié mais un défaut topologique en croix existe. Ces défauts sont d'ordre  $m = \pm 1$  puisque le directeur tourne de  $\pm 2\pi$  quand on fait le tour du défaut. Le contraste obtenu entre polariseur et analyseur croisés est très bon et suggère que ces défauts peuvent correspondre à une orientation planaire radiale du directeur (défaut en éventail) ou une orientation planaire orthoradiale du directeur (défaut de flexion). Dans la majorité des LC étudiés dans ce travail,  $K_{33} > K_{11}$  les défauts en éventail sont donc favorisés énergétiquement. Un défaut planaire (radial ou orthoradial) peut être instable et une configuration échappée mêlant des déformations de flexion et d'éventail peut-être préférable. Le choix entre ces deux configurations (en éventail ou échappée) dépend de la taille du domaine et de son épaisseur. Signalons que les mesures de  $K_{24}$  pour le 5CB [8] présentées au chapitre 2, ont été effectuées en observant les points de défauts (cf. fig. (4.6)) b) associés à des configurations échappées dans un capillaire. Dans le cadre de notre discussion, il est important de savoir si les défauts observés pour le 6CB/Eau sont

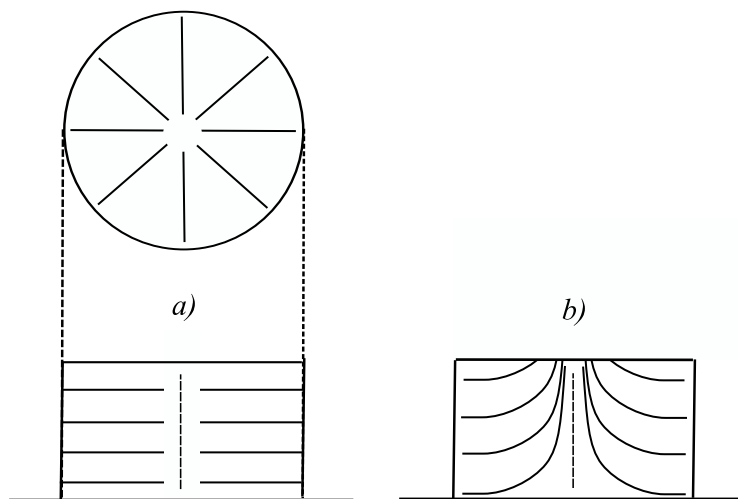


**Fig. 4.4:** *Gauche* : Les petits domaines fléchés ne développent pas de stries. Les domaines *a* et *b* ont la même épaisseur mais seul *b* possède des stries. *Droite* : Les domaines ont presque la même épaisseur. Les petits domaines ne sont pas striés et présentent des défauts. Les gros domaines sont striés. Au fur et à mesure que le diamètre des petits domaines augmente le centre du défaut se décale vers l'extérieur.



**Fig. 4.5:** Les petits domaines sont caractérisés par des défauts alors que les gros domaines sont striés.

caractéristiques d'un état distordu (configuration échappée) ou d'un état planaire (configuration en éventail).



**Fig. 4.6:** a) Configuration planaire en éventail. b) Configuration échappée. La distorsion se fait principalement au centre du domaine. Un défaut ponctuel apparaît sur la surface du bas [15].

Chiccoli *et al.* [13] ont étudié par simulation numérique la stabilité des défauts nématiques planaires en utilisant un potentiel moléculaire semblable au potentiel Lebwohl-Lasher. Ils ont considéré le cas d'un rayon très supérieur à l'épaisseur, ce qui est le cas aussi pour les défauts observés ici. Ils ont montré que la configuration échappée était plus stable qu'une configuration en éventail jusqu'à des épaisseurs autour de 200 nm. Plus le domaine est épais, plus la configuration en échappée sera favorisée. Le défaut est alors positionné sur l'interface du bas. Néanmoins, leurs simulations montrent que l'extension latérale  $a$  de la région de forte distorsion est inférieure à l'épaisseur :  $a < h$ . Le coeur de la distorsion est donc très petit comparé à l'extension du domaine et en dehors du coeur du défaut on retrouve rapidement une orientation planaire. Hormis une petite région centrale où des distorsions d'éventail et de flexion sont présentes, on peut donc considérer que les défauts de 6CB observés ont majoritairement une configuration planaire aux très faibles épaisseurs.

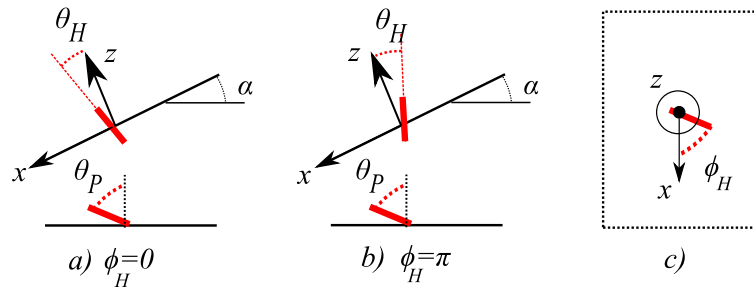
Nous pouvons en déduire que les défauts d'ordre  $m = \pm 1$  que nous observons pour les domaines les plus minces correspondent à un état planaire. Ces domaines ont donc une épaisseur  $h < h_c = L_H - L_P$ . Ceci constitue un argument supplémentaire pour affirmer que la limite inférieure des stries obtenue pour  $h_{min}^{stries} \approx 20$  nm ne s'identifie pas à l'épaisseur critique  $h_c$ .

### 4.3 Scénarios pour l'obtention de défauts non striés

Le fait que certains petits domaines d'épaisseur supérieure à 20 nm ne présentent pas de stries peut provenir d'au moins deux raisons que nous présentons ici.

La première raison que l'on peut donner est issue d'une remarque de *Lavrentovich et al.* [14], qui ont montré que l'effet du terme  $K_{24}$  sur l'obtention de défauts d'ordre élevé dans les films nématiques hybrides, n'intervenait que si le rayon du domaine était bien supérieur à l'épaisseur. Nous avons vu que le terme associé à  $K_{24}$  était très important dans l'obtention d'une phase striée. En l'absence de modèle analytique pour la phase striée, il est difficile d'obtenir une valeur du diamètre de transition entre les défauts et les stries. Néanmoins, comme dans les cas des défauts d'ordres élevés, il semble raisonnable que le terme  $K_{24}$  n'intervienne que si le rayon du domaine est supérieur à un certain nombre de fois l'épaisseur.

Une deuxième raison provient de l'observation suivante : les bords de domaines striés ne sont pas striés. En effet, les stries ne vont pas jusqu'au bord des domaines (cf. image de droite de la fig. (4.4)). Les bords de domaines présentent alors la même orientation que les défauts d'ordre  $\pm 1$ . Le raccord à la tricouche s'accompagne d'un gradient d'épaisseur dont une partie est bien visible sur les images grâce à une partie blanchâtre (cf. image de gauche de la fig. (4.4)). Avant de présenter nos mesures de la taille d'un bord de domaine, nous discutons l'effet des gradients d'épaisseur sur l'existence de la phase striée.



**Fig. 4.7:** Schéma d'un film nématique mince avec un gradient d'épaisseur. Les deux interfaces sont inclinées d'un angle  $\alpha$ . Le cas a) correspond à  $\phi_H = 0$ , le cas b) correspond à  $\phi_H = \pi/2$ . Le schéma c) présente une vue de dessus.

#### 4.3.1 L'influence des gradients d'épaisseur sur la phase striée : une proposition

La question des gradients d'épaisseur est directement liée au fait que des films striés avec des gradients d'épaisseur sont visibles sur glycérol mais ne le sont pas sur eau<sup>5</sup>. Les équilibres

<sup>5</sup>néanmoins sur eau pour des domaines très étendus, des films striés avec des gradients peuvent exister mais les gradients sont très faibles en comparaison avec ceux observés sur glycérol.

sur glycérol sont plus lents à cause de la grande viscosité du glycérol ( $\eta_{\text{glycérol}} \approx 1000 \eta_{\text{eau}}$ ), mais il semble bien expérimentalement que sur l'eau, les domaines nématiques évitent de former des gradients d'épaisseur alors que ceux-ci ne semblent pas pénalisants sur glycérol. Pour tenter de l'expliquer, nous regardons l'effet d'un gradient d'épaisseur sur les ancrages aux interfaces. Le fait que les deux interfaces ne soient pas parallèles favorise pour un film distordu un certain ancrage azimutal afin de minimiser l'énergie élastique comme le montre la figure (4.7) [6, 7]. Nous traitons le cas d'un film suffisamment mince pour que les angles aux interfaces soient déviés de leur axe facile. Nous appelons  $\phi_H$  l'angle d'ancrage azimutal de l'interface du haut et  $\alpha$  l'angle d'inclinaison. La situation se traite de la même manière si l'on regarde l'inclinaison de l'interface planaire en remplaçant  $\phi_H$  par  $\phi_P$ . L'énergie élastique par unité de surface devient alors :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{K(\Delta\theta)^2}{2h}$$

avec  $\Delta\theta = \theta_P - \alpha \cdot \cos(\phi_H) - \theta_H$ . On note  $\Delta\theta = \theta_P - \theta_H$ .

En développant cette expression et en y ajoutant les énergies d'ancrage aux deux interfaces, l'énergie libre par unité de surface devient :

$$F_{\text{élastique}} = \frac{K(\Delta\theta)^2}{2h} - K \frac{\alpha}{2h} (\alpha \cdot \cos^2(\phi_H) - 2(\Delta\theta) \cos(\phi_H)) \\ + \frac{W_P}{2} \sin^2(\theta_P - \pi/2) + \frac{W_H}{2} \sin^2(\theta_H)$$

Suivant l'inclinaison et les angles polaires d'ancrage, on peut favoriser un certain angle azimutal  $\phi_H$ . Expérimentalement, sur glycérol, on a  $\alpha \approx \frac{80 \text{ nm}}{100 \mu\text{m}} \approx 10^{-3} \text{ rd}$ . Comme on considère le cas d'un film distordu, on a donc raisonnablement  $\theta_P - \theta_H \gg \alpha$ . Dans ce cas, le terme lié à  $\phi_H$  est minimal si  $-2\Delta\theta \cos(\phi_H)$  est minimal, donc si  $\phi_H = 0$ . Lorsqu'un faible gradient d'épaisseur existe ( $\alpha \ll \Delta\theta$ ), le directeur est orienté suivant le gradient d'épaisseur, c'est-à-dire pour  $\phi_H = 0$ .

Dans la suite on étudiera uniquement la situation où  $\phi_H$  est proche de zéro (cas des faibles gradients). Le traitement général en fonction de  $\phi_H$  et  $\Delta\theta$  a été effectué par *Lavrentovich* [6, 7]. Il a notamment montré que si le gradient d'épaisseur était plus fort, on pouvait avoir des situations où  $\phi_H = \pi/2$ .

En ne considérant que les termes jusqu'au deuxième ordre en  $\phi_H$ , on peut exprimer l'énergie libre par unité de surface en une partie qui correspond aux angles polaires et une autre partie associée à un angle azimutal  $\phi_H$ .

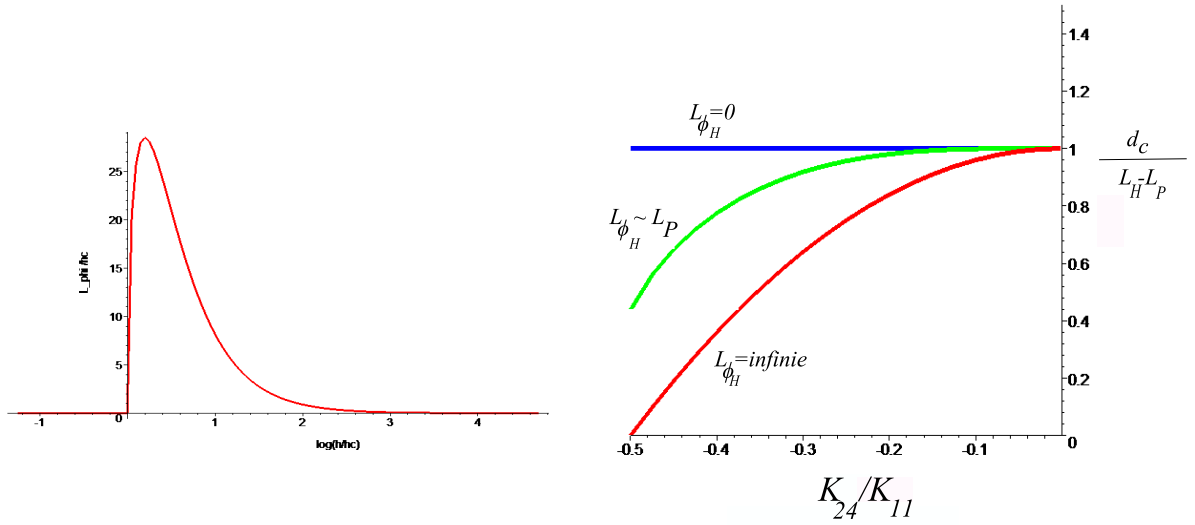
$$F_{\text{élastique}} = \frac{K(\Delta\theta)^2}{2h} - K \frac{\alpha \Delta\theta}{h} + \frac{W_\phi}{2} \phi_H^2 + \frac{W_P}{2} \sin^2(\theta_P - \pi/2) + \frac{W_H}{2} \sin^2(\theta_H)$$

où on a posé :

$$W_{\phi_H} = \frac{K}{\frac{h}{\alpha \Delta \theta}}$$

On a alors associé à l'angle azimutal  $\phi_H$  une longueur d'extrapolation azimutale effective même si les ancrages sont à l'origine dégénérés. On pose alors  $L_{\phi_H} = K/W_{\phi_H} = \frac{h}{\alpha(\Delta\theta)}$ . Cette longueur d'extrapolation effective dépend de l'épaisseur  $h$  et des angles d'ancrages. Les angles d'ancrages dépendant également de l'épaisseur, il est difficile de savoir comment évolue  $L_{\phi_H}$  en fonction de l'épaisseur  $h$  du film. En dehors d'une très petite région proche de  $h_c$ , on peut montrer que  $L_{\phi_H}$  a tendance à augmenter quand l'épaisseur diminue (cf. fig. (4.8)). L'expression de l'ancrage, obtenue ici, n'est pas strictement égale à celle de Rapini-Papoular mais évolue de la même façon : si  $\phi_H \neq 0$ , cela coûte de l'énergie au système. L'existence d'un faible gradient d'épaisseur peut donc se ramener à l'introduction d'un ancrage azimutal dans l'énergie libre.

Au chapitre précédent, nous avons analysé l'influence du terme  $K_{24}$  sur l'épaisseur de transition  $d_c$  entre un état planaire et un état strié. Il est alors intéressant de voir comment la transition état planaire-état strié évolue en fonction de la longueur d'extrapolation azimutale à l'interface homéotrope. Ceci a été étudié par *Sparavigna et al.* [5] pour des valeurs de constantes élastiques particulières  $K_{11} = K_{33}$ ,  $K_{13} = 0$  et  $K_{24} = -K_{22}$ . Nous avons repris cette analyse avec des constantes plus proches de la réalité :  $K_{33} = 1.3K_{11}$  et  $K_{22} = 0.5K_{11}$  (cf. fig. (4.8)).



**Fig. 4.8:** *Gauche :* Variation de la longueur d'extrapolation azimutale effective adimensionnée  $L_{\phi_H}/h_c$  en fonction de  $\log(h/h_c)$ . *Droite :* Influence de la longueur d'extrapolation azimutale homéotrope  $L_{\phi_H}$  sur l'épaisseur de transition état planaire-état strié renormalisée par  $L_H - L_P$ .

La présence d'un ancrage azimutal, c'est-à-dire  $L_{\phi_H} < \infty$  (ou  $W_{\phi_H} > 0$ ) tend à augmenter l'épaisseur de transition  $d_c$  entre un état planaire et un état strié (fig. (4.8)). Un ancrage azimutal au niveau de l'interface homéotrope tend donc à annuler l'effet de  $K_{24}$ . L'influence d'un ancrage

azimutal au niveau de l'ancrage planaire provoque le même décalage mais de manière beaucoup plus faible qu'un ancrage azimutal homéotrope [5].

C'est donc avant tout la levée de dégénérescence de l'ancrage azimutal homéotrope provoquée par un gradient d'épaisseur qui a tendance à supprimer les stries pour les faibles épaisseurs.

Nous pouvons alors faire une proposition sur la différence entre le glycérol et l'eau. Nous avons vu que la longueur d'extrapolation azimutale effective due à la présence d'un gradient dépendait des constantes élastiques et des angles polaires aux interfaces. On peut donc essayer de relier les observations aux valeurs des longueurs d'extrapolation des ancrages polaires sur eau et sur glycérol. Etant donné que les stries semblent relaxer l'énergie élastique très efficacement, un système cherchera au maximum à développer une phase striée, même lorsqu'il y a des gradients d'épaisseur à moins que ces gradients d'épaisseur n'entraînent l'apparition d'une phase planaire à l'épaisseur considérée. Le fait de ne pas observer de gradient d'épaisseur sur l'eau indiquerait donc que les films nématiques sur l'eau ont du mal à accepter les gradients d'épaisseur car un film incliné planaire coûterait trop cher en énergie. On peut alors en déduire que  $L_{\phi_H-eau} < L_{\phi_H-glycérol}$ . Par conséquent, à une épaisseur donnée  $h$ ,  $\Delta\theta$  sur l'eau est plus grand que sur glycérol, puisque  $L_{\phi_H} = \frac{h}{\alpha(\Delta\theta)}$  et que l'écart entre les angles est d'autant plus grand que l'on s'éloigne de  $h_c$ . Donc  $h$  est plus éloignée de  $h_{c-eau} = L_H - L_{P-eau}$  que de  $h_{c-glycérol} = L_H - L_{P-glycérol}$ <sup>6</sup>. On s'attend ainsi à ce que  $h_{c-eau} < h_{c-glycérol}$  et donc à  $L_{P-eau} > L_{P-glycérol}$ , soit  $W_{P-glycérol} > W_{P-eau}$ .

Le fait d'observer des films striés dans des zones de gradients d'épaisseurs sur glycérol et des films d'épaisseur très uniforme sur eau pourrait donc simplement provenir du fait que l'ancrage planaire sur glycérol est plus fort que l'ancrage planaire sur eau :  $W_{P-glycérol} > W_{P-eau}$ . Cette explication est purement qualitative si bien que d'autres mesures indépendantes donnant des données quantitatives sont nécessaires pour confirmer ce qui ne constitue qu'une hypothèse.

### 4.3.2 Le bord des domaines striés du 6CB/Eau

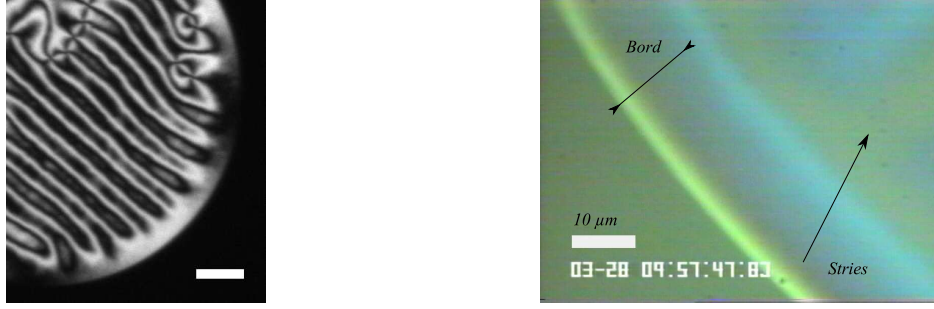
Nous avons vu que les stries n'apparaissaient pas en bord de domaine sur l'eau<sup>7</sup>. Le bord d'un domaine est le lieu privilégié d'un gradient d'épaisseur. La figure (4.9) montre un domaine épais coloré sur lequel il est possible de voir le changement de teinte de Newton en bord de film. La résolution n'est pas suffisante pour pouvoir résoudre l'évolution de l'épaisseur mais on peut facilement estimer la largeur du bord pour des films d'épaisseurs différentes. On mesure donc la largeur du gradient d'épaisseur présent au bord entre la fin des stries et la tricouche.

Les mesures réalisées en zoomant sur les bords de domaines montrent que la largeur  $w$  de la zone non striée est de l'ordre de  $w \approx \lambda/2$ . L'épaisseur étant très inférieure à la longueur d'onde des stries, les gradients d'épaisseurs sont donc faibles. En approximant l'évolution de

<sup>6</sup>les valeurs de  $L_H$  étant les mêmes que l'on soit sur glycérol ou sur l'eau

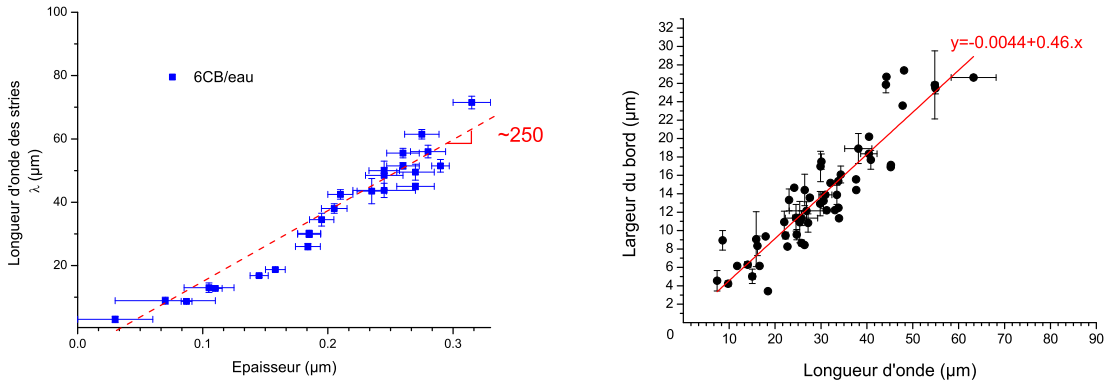
<sup>7</sup>sur glycérol, les films se raccordant à un film moléculaire sont toujours très minces, le bord l'est également et il est plus difficile d'étudier les bords de domaines sur glycérol.





**Fig. 4.9:** *Gauche* : Bord de domaine entre polariseur et analyseur croisés (le rectangle blanc représente 10  $\mu\text{m}$ ). *Droite* : Zoom d'un bord de domaine différent (objectif  $\times 100$ ). Sur le zoom on aperçoit les teintes de Newton successives.

la longueur d'onde à  $\lambda \approx 250.h$  pour les faibles épaisseurs, nous pouvons en déduire un angle caractéristique d'un bord :  $\alpha \approx h/w \approx 1/125 \text{ rd}$ . On peut donc en première approximation voir le bord d'un film comme un coin faisant un angle de  $\approx 1/2^\circ$  avec la tricouche de molécules. Ce résultat est relativement contre-intuitif (cf. fig. (4.10)) puisqu'on trouve que le bord d'un film est relativement plat.



**Fig. 4.10:** *Gauche* : Longueur d'onde des stries en fonction de l'épaisseur. *Droite* : Largeur des bords de domaines en fonction de la longueur d'onde des stries. La droite correspond à un ajustement linéaire.

On peut alors comprendre autrement le fait que les domaines dont le diamètre est inférieur à  $2\lambda$  ne soient pas striés : le raccord à la tricouche s'effectue sur une zone de largeur  $\lambda/2$ . Dans le bord des domaines, les faibles gradients d'épaisseurs suffisent sur l'eau à empêcher la formation des stries. Si l'on veut pouvoir obtenir une strie de largeur  $\lambda$ , il faut qu'une région relativement plate de largeur  $\lambda$  existe au centre du domaine. Le diamètre minimum pour observer des stries devient alors  $\text{diamètre}_{\text{minimum}} = \lambda + 2.\lambda/2 = 2\lambda$ .

Il est important de signaler que cette explication n'est pas en contradiction avec le fait que le rayon du domaine doit être bien supérieur à l'épaisseur pour que l'effet de  $K_{24}$  existe.

## 4.4 Conclusion des observations du 6CB/Eau

Nous avons vu dans ce chapitre que la situation sur l'eau présentait des différences avec celle sur glycérol. Le fait que les domaines soient d'extension finie par rapport aux films étendus observés sur glycérol nous permettait de voir des domaines non striés si leurs diamètres étaient inférieurs à  $2\lambda$  pour une épaisseur donnée. Dans ce cas, ces domaines présentent des défauts classiques des nématiques qui sont principalement caractérisés par une orientation planaire pour les épaisseurs les plus faibles. Nous ne savons pas à ce stade à quelle épaisseur critique  $h_c$  s'effectue la transition entre un état planaire et un état distordu mais l'observation de tels défauts conforte l'idée que la phase striée peut exister en dessous de  $h_c$  pour les films plats :  $h_{min}^{striés} < h_c = L_H - L_P$ . Quand des gradients d'épaisseurs existent, l'effet de  $K_{24}$  qui tendait à abaisser la transition état planaire-état strié tend à être annulé. Pour les gradients d'épaisseurs importants, l'épaisseur de transition état planaire-état strié est alors égale à  $h_c = L_H - L_P$ . Dès lors le bord des domaines constitue un lieu privilégié d'étude pour obtenir des informations plus quantitatives.



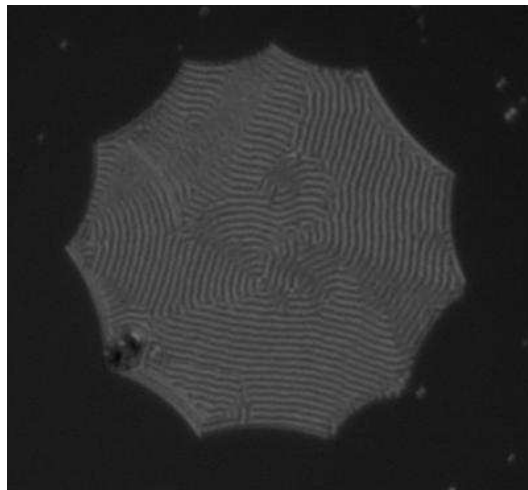
# Bibliographie

- [1] L. Zou, J. Wang, P. Basnet & E.K. Mann - *Phys.Rev.E.* **69**, 3, pp. 474 (2007).
- [2] J. Lauger, C.R. Robertson, C.W. Frank & G.C. Fuller- *Langmuir* **12**, pp.5630 (1996).
- [3] A.W. Adamson - *Physical Chemistry of Surfaces* , Interscience Publishers New York 6th Edition, (1960)
- [4] M.N.G. de Mul & J.A. Mann - *Langmuir* **80**, 11, pp.3292 (1995).
- [5] A. Sparavigna, L. Komitov, B. Stebler & A. Strigazzi - *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **207**, pp.265 (1991).
- [6] O.D. Lavrentovich - *Phys. Rev. A* **46**, pp.R722 (1992).
- [7] A. Sparavigna, O.D. Lavrentovich & A. Strigazzi - *Phys. Rev. E* **49**, pp.1344 (1994).
- [8] D.W. Allender, G.P. Crawford & J.W. Doane - *Phys. Rev. Lett.* **67**, pp.1442 (1991).
- [9] K. Hisatake, S. Tanaka Y. Aizawa- *J. Appl. Phys.* **73**, 11, pp. 1 (1993).
- [10] C.A. Ward & D. Stanga - *Phys. Rev. E* **64**, pp. 051509 (2001).
- [11] H. Yokohama, S. Kobayashi & H. Kamei - *J. Appl. Phys.* **61**, pp. 4501 (1987).
- [12] S. Faetti, M. Gatti, V. Palleschi & T. J. Sluckin - *Phys. Rev. Lett.* **55**, pp. 1681 (1985).
- [13] C. Chiccoli, I. Feruli, O.D. Lavrentovich, P. Pasini, S.V. Shiyanovskii & C. Zannoni - *Phys. Rev. E* **66**, pp. 030701 (2002).
- [14] O.D. Lavrentovich & V.M. Pergamenshchik - *Int. J. Mod. Phys B* **9**, pp.2389 (1995).
- [15] P-G. de Gennes & J. Prost - *The Physics of Liquid Crystals* Oxford Science Publications (1993).



# Chapitre 5

## Tension de ligne des crêpes nématiques



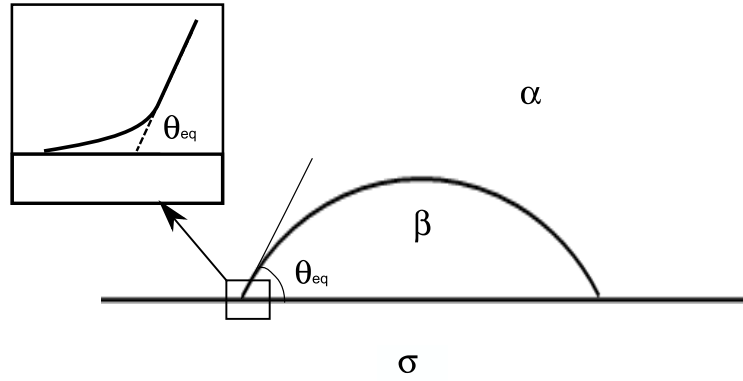
Nous avons vu au chapitre précédent que le bord d'un domaine nématique ne présentait pas de stries. La structure du bord ne permet pas de relaxer l'énergie élastique. Dans ce chapitre, nous caractérisons les propriétés physiques des bords de films nématiques, dans le but d'obtenir des informations sur la structure des domaines eux-mêmes. Le bord d'un domaine nématique est relativement étroit par rapport à son rayon et on parlera dans la suite par abus de langage d'énergie de ligne (ou tension de ligne) pour caractériser l'énergie du bord. En général, la tension de ligne est négligeable par rapport aux énergies interfaciales. Ce n'est pas le cas dans notre système et la forme des domaines peut en être profondément modifiée comme le montre la figure ci-dessus. On étudiera la question de l'évolution de cette énergie de ligne en fonction de l'épaisseur du film nématique et on analysera ses implications sur l'organisation des molécules dans les bords de film. Nous regarderons enfin les conséquences que nous pouvons en déduire sur la valeur des énergies d'ancrage - point essentiel dans la compréhension du problème de la phase nématique striée.

Avant de s'intéresser à notre système, nous expliquons les notions de tension de ligne et en profitons pour décrire plus en détail la physique des systèmes de monocouches obtenues avec une cuve de Langmuir. Ceci nous aidera à mieux comprendre les phases qui coexistent avec la phase nématique.

## 5.1 L'énergie d'un bord de goutte : la tension de ligne

### 5.1.1 Un exemple : le cas des gouttes sessiles

Nous revenons d'abord sur la notion de tension de ligne pour les gouttes posées sur un substrat en situation de mouillage partiel. Le cas des lentilles de liquide sur un substrat liquide se transpose directement. Quand une goutte est posée sur un substrat en situation de mouillage partiel (fig. (5.1.1)), elle forme un angle de contact  $\theta_{eq}$  avec le substrat.



**Fig. 5.1:** Goutte déposée sur un substrat.  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\sigma$  sont 3 phases différentes en équilibre. L'agrandissement en bord de goutte à l'échelle microscopique montre une déviation par rapport à l'angle de contact macroscopique d'équilibre.

Cet équilibre résulte d'une minimisation de l'énergie libre  $F = \gamma_{\beta\alpha} \cdot A + (\gamma_{\sigma\beta} - \gamma_{\sigma\alpha}) \cdot \pi R^2$  à volume donné, où  $A$  représente l'aire entre les phases  $\alpha$  et  $\beta$ . Par minimisation on trouve la relation de Young-Dupré classique qui relie les tensions interfaciales et l'angle de contact à l'équilibre thermodynamique :

$$(5.1) \quad \gamma_{\beta\alpha} \cos \theta_{eq} = \gamma_{\sigma\alpha} - \gamma_{\sigma\beta}$$

Cette équation décrit bien les propriétés macroscopiques mais le raccord au substrat s'effectue ici le long d'une ligne de contact idéale d'épaisseur nulle et d'énergie nulle. Dans cette description le raccord au substrat n'est décrit que par un angle de contact macroscopique qui ne prend pas en compte les interactions spécifiques avec le substrat à très courte portée. Pour décrire en détail le raccord au substrat (cf. fig. (5.1.1)) à l'échelle microscopique, il a été proposé d'ajouter une énergie de ligne qui tient compte de ces effets [1]. Ceci revient à ajouter dans l'énergie libre un



terme  $2.\pi.R.\tau$  où  $\tau$  représente une tension de ligne, c'est-à-dire une énergie par unité de longueur de ligne (J/m). La tension de ligne a donc également la dimension d'une force (exprimée en N).

$$(5.2) \quad F^* = \gamma_{\alpha-\beta}.A + (\gamma_{\sigma-\beta} - \gamma_{\sigma-\alpha}).\pi.R^2 + 2.\pi.R.\tau$$

En procédant comme précédemment par minimisation à volume donné de l'énergie libre  $F^*$  (cf. équation (5.2)), on obtient une nouvelle équation de Young-Dupré incluant les effets de tension de ligne :

$$(5.3) \quad \gamma_{\alpha-\beta} \cdot \cos \theta_{eq} = \gamma_{\sigma-\alpha} - \gamma_{\sigma-\beta} + \tau/R$$

Il en résulte que l'angle de contact à l'équilibre  $\theta_{eq}$  dépend des tensions interfaciales mais aussi de la tension de ligne. Il est intéressant de juger de l'importance de la tension de ligne pour une goutte de rayon  $R$ . En équilibrant les termes de tension de surface avec celui de la tension de ligne  $\tau/R \sim \gamma$  et en prenant comme valeur typique de tension de ligne  $\tau \approx 10^{-12}N$  [4, 10] et une valeur de la tension de surface comprise entre celle de l'eau et celle d'un alcane :  $\gamma \approx 20 - 70.10^{-3}N/m$ , un simple calcul d'ordre de grandeur montre que l'effet de la tension de ligne se fait ressentir pour des rayons de l'ordre de :

$$R \approx \tau/\gamma \approx 10^{-8} - 10^{-10}m$$

On comprend alors que la tension de ligne n'influence la forme d'une goutte que sur une distance très proche de la ligne de contact (de l'ordre du  $nm$ ). On néglige donc tout naturellement la tension de ligne dans la majorité des études macroscopiques.

Cependant il existe des cas où la tension de ligne est un paramètre important. Avant de présenter quelques exemples, nous revenons sur la différence entre tension de ligne et tension de bord ("boundary tension" en anglais).

### 5.1.2 Tension de ligne et "boundary tension"

Souvent par abus de langage (qui ne sera pas évité ici) la tension de ligne et la tension de bord ("boundary tension") sont confondues. Nous précisons ces deux notions dans cette partie.

D'un point de vue thermodynamique, la tension de ligne est une énergie libre d'excès par unité de longueur de ligne (J/m). La ligne de contact définit un équilibre entre 3 phases en volume distinctes : gaz, solide, liquide par exemple . La tension de ligne décrit donc une énergie d'excès entre 3 phases. Elle peut être à ce titre positive ou négative suivant qu'elle favorise ou non le contact entre ces 3 phases [2, 3].

La tension de bord ou **"boundary tension"** décrit l'énergie entre deux phases surfaciques. On entend ici par "surfacique", des phases planes caractéristiques des systèmes de monocouches par exemple. La tension de bord ou "boundary tension" est donc l'analogue de la tension de surface à 2 dimensions et elle est donc nécessairement positive. La tension de bord est une tension interfaciale à 2 dimensions alors que la tension de surface est une tension interfaciale à 3 dimensions [2].

Bien que ces notions soient très différentes, la littérature continue d'associer à ces deux concepts le même nom. Ceci a peu d'importance dans la mesure où la description en terme d'énergie libre décrite plus haut (cf. équation (5.2)), est la même dans les deux cas. Notre système s'apparente davantage à un système surfacique, c'est donc la notion de tension de bord qu'il faudrait utiliser. Néanmoins, nous appellerons dans la suite par une sorte d'abus de langage "conventionnel" la tension de bord, une tension de ligne.

### 5.1.3 Quelques études sur la tension de ligne

Nous décrivons ici quelques cas pour lesquels les effets de tension de ligne deviennent non négligeables. Les études relatives à la tension de ligne sont peu nombreuses comparées aux études où la tension de surface est impliquée. Ceci est notamment dû au fait que les méthodes expérimentales permettant de mesurer une tension de ligne dans les systèmes de monocouches font intervenir des méthodes optiques délicates. Une des techniques classiques utilisée est le microscope à angle de Brewster (BAM) qui permet de détecter de très faibles intensités obtenues par réflexion à l'angle de Brewster. Un des inconvénients du BAM est qu'il est difficile de résoudre correctement en même temps les domaines d'épaisseur moléculaire ( $\approx 2 - 3$  nm) et les domaines épais ( $\approx 30$  nm). Ces derniers induisent des phénomènes de diffraction qui perturbent le signal. La fluorescence est également utilisée pour imager les systèmes de monocouche [15]. Si cette technique permet de bien rendre compte des déplacements au sein des monocouches ou de la densité des phases, elle est difficile d'utilisation et ne permet pas une mesure simple d'épaisseur.

La majorité des études se sont intéressées à des systèmes de monocouches ou à des mélanges binaires de monocouches (DPPC et cholestérol (groupe de *McConnell* [4])), monocouche d'acide gras et monocouche de PDMS (groupe de *J. Meunier* [17]) et les tensions de ligne étudiées ne prenaient pas en compte la notion d'épaisseur de film. Récemment le groupe d'*E.K. Mann* [22] a étudié la tension de ligne pour le 8CB en phase smectique sur l'eau pour des épaisseurs allant jusqu'à  $0.06 \mu\text{m}$ , c'est à dire jusqu'à une vingtaine de bicouches de 8CB. Nous reviendrons sur cette étude dans la suite.

La tension de ligne peut fortement influencer la forme des domaines comme nous avons pu le voir sur la première image de ce chapitre. La forme des domaines résulte d'interactions intermoléculaires que l'on peut diviser en deux classes. D'une part, des interactions à courte portée qui sont indépendantes de la taille et de la forme du domaine et d'autre part une partie

longue portée qui au contraire en dépend. En général les interactions à longue portée sont de type électrostatique et sont importantes pour les systèmes de monocouches dans la mesure où toute monocouche devient partiellement chargée à la surface de l'eau [10]. On associe habituellement aux interactions à courte portée (van der Waals, interactions électrostatiques à courte portée, etc...) une tension de ligne  $\tau_0$ . Pour décrire la partie électrostatique à longue portée, on peut associer un terme effectif  $\tau_{el}$  qui va s'ajouter à  $\tau_0$  pour donner une tension de ligne totale telle que  $\tau_{totale} = \tau_0 - \tau_{el}$ . Le moins devant la partie électrostatique caractérise le fait qu'il s'agit de répulsions électrostatiques. En effet, la partie attractive  $\tau_0$  a tendance à favoriser de grands domaines circulaires (pour minimiser le périmètre) tandis que la partie électrostatique et répulsive tend à allonger les domaines et également à les séparer. *McConnell* [5] a ainsi montré qu'il existait plusieurs formes d'équilibre pour chaque taille de domaine suivant la différence de moment dipolaire entre les phases.

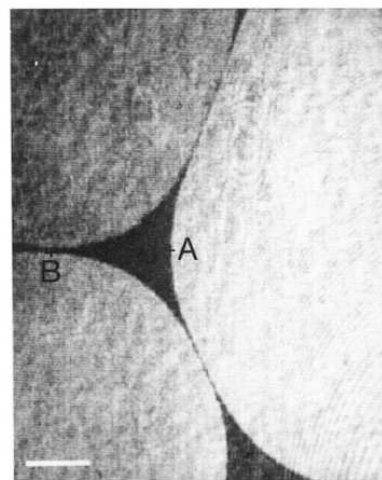


FIG. 1. Image of three liquid condensed domains (in bright) in the liquid expanded phase. A and B are the points where the surface pressure is calculated. The bar represents 50  $\mu\text{m}$ .

**Fig. 5.2:** *A gauche* : Cholesterol mélangé à une monocouche chirale de DPPC (d'après [6]). Il y a une séparation de phase ("stripe phase") entre une phase riche en cholestérol et une phase pauvre en cholestérol. L'image a une dimension de 130  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ . *A droite* : Coexistence entre une phase condensée (en clair) et une phase liquide expansé d'acide gras. Les domaines sont déformés par les interactions électrostatiques longue portée quand les domaines sont suffisamment proches les uns des autres (d'après [10]). Le rectangle blanc représente 50  $\mu\text{m}$ .

*Rivière et al.* [10] ont pris en compte les interactions électrostatiques à longue portée dans un système de monocouche d'acide gras. Ces interactions à longue portée sont responsables d'une déformation des domaines. En effet, la pression de film électrostatique supplémentaire n'est pas isotrope. Il en résulte que la ligne n'a plus une courbure donnée. Pour donner une idée de la déformation des domaines, nous indiquons la figure obtenue dans le cadre de leur étude (cf. fig. (5.2)).

A la lecture de ces différents travaux, il semble nécessaire de mieux connaître les phases moléculaires présentes dans le système avant de pouvoir estimer une valeur de tension de ligne. Nous allons donc caractériser les phases présentes dans notre système.

## 5.2 Coexistence nématique/tricouche sur l'eau

Nous revenons à notre système et décrivons plus en détail la coexistence des domaines nématiques de 6CB. Sur l'eau à la différence du glycérol, les domaines sont de taille finie et un équilibre métastable est rapidement atteint. Plusieurs domaines d'épaisseurs différentes coexistent comme indiqué sur la figure (5.3). Les domaines nématiques coexistent avec un film moléculaire que nous allons décrire et dont la structure résulte d'interactions à très courte portée avec la sous-phase.



**Fig. 5.3:** Coexistence de domaines nématiques 6CB d'épaisseurs différentes. Taille de l'image environ  $500\ \mu\text{m} \times 400\ \mu\text{m}$  environ.

La cuve de Langmuir est l'outil idéal pour étudier les domaines de monocouches. Nous donnons ici une description succincte de la méthode sachant que davantage de détails sont disponibles en annexe. A l'aide d'une lame de Wilhelmy, on peut remonter à la pression de film en fonction de l'aire par molécule. La méthode consiste à mesurer la différence de tension de surface entre un substrat liquide de référence avant le dépôt (ici l'eau) de tension de surface  $\gamma_0$  et un substrat recouvert de molécules de tension de surface  $\gamma$ . On mesure donc une pression de film  $\Pi = \gamma_0 - \gamma$  qui est une grandeur positive et qui indique la diminution d'énergie de surface obtenue par ajout de molécules à la surface. Nous n'obtenons ainsi que des variations de tension de surface mais cela permet de ne pas se soucier du niveau d'immersion de la lame de Wilhelmy et de la densité du substrat.

Les expériences ont été faites sur une petite cuve de Langmuir. Un isotherme complet est donc effectué en plusieurs fois pour explorer une gamme suffisamment large d'aires par molécule. Les isothermes montrés présentent donc parfois des zones de raccord. Les expériences ont été effectuées à température ambiante ( $T=21-23^\circ\text{C}$ ) : à cette température, le 6CB est nématique

tandis que le 8CB est smectique. Aux échelles moléculaires considérées ici, les interactions à longue portée caractéristiques des phases volumiques ne sont pas censées être significatives, ce sont donc les interactions à courte portée qui dominent. La différence entre phase nématique et phase smectique n'est donc pas supposée jouer un rôle déterminant à cette échelle. En particulier l'isotherme suivant (cf. fig. 5.4) a été observé pour le 8CB dans la gamme de température 10°C - 38.7°C, c'est-à-dire pour les phases nématique et smectique du 8CB [11, 14].

### Isotherme du 8CB/Eau

L'isotherme du 8CB a été obtenu pour la première fois par *Xue et al.* [11] en 1992 et a été confirmé par d'autres méthodes (mesure du potentiel de surface, génération de second harmonique). Une confirmation des structures moléculaires avec le microscope à angle de Brewster effectuée par *de Mul et Mann* [14] ainsi que *Friedenberg et al.* [15] a permis d'identifier de manière optique les phases présentes.

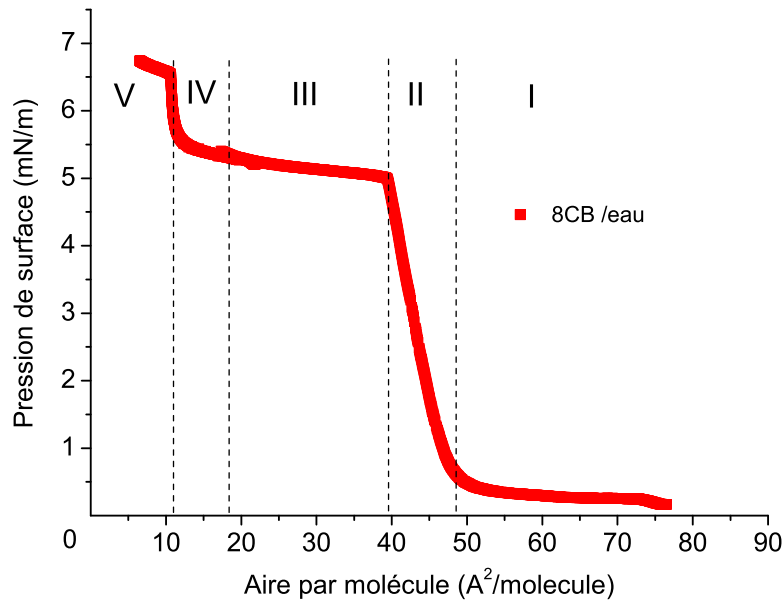
Nous présentons (cf. fig. 5.4) l'isotherme du 8CB sur l'eau à température ambiante obtenu avec notre cuve. Il est en accord avec les isothermes obtenus dans la littérature [11, 12, 14]. Nous indiquons également sur la figure (5.5) des mesures de potentiels de surface réalisées par *Schmitz et al.* [12]. Le potentiel mesuré  $\Delta V \approx (\rho \cdot \mu \cdot \cos \theta) / \epsilon_0$ <sup>1</sup> permet de connaître le moment dipolaire vertical effectif et donc de remonter à l'orientation des molécules et leur configuration quand le moment dipolaire est connu. Ici  $\rho$  représente la densité de surface des dipoles,  $\mu$  le moment dipolaire des molécules,  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique de l'air et  $\theta$  l'angle des molécules avec la normale à l'interface. Pour la série des cyanobiphenyls, le moment dipolaire est dû au groupe cyano ainsi qu'aux deux noyaux benzéniques. Les valeurs trouvées de  $\mu$  dépendent de l'association ou non des molécules. Tenant compte de cela,  $\mu$  est compris entre  $4.9D$  et  $6D$ .

Nous allons interpréter cet isotherme suivant les notations introduites par *Xue et al.* [11]. Nous distinguons 5 régions :

- **région I** : pour une faible concentration de molécules à la surface ( $aire > 50 \text{ \AA}^2/mol$ ), les molécules ne sont pas au contact dans la monocouche. La pression de film est alors presque nulle. Le potentiel de surface fluctue entre des valeurs correspondant à une phase liquide (monocouche compacte  $\Delta V \approx 530mV$ ) dans une phase gazeuse (monocouche diluée  $\Delta V \approx 0 mV$ ).
- **région II** : pour une aire par molécule comprise entre  $38 \text{ \AA}^2/mol$  et  $48 \text{ \AA}^2/mol$  les molécules sont au contact et sont comprimées. Cette compression permet une diminution

---

<sup>1</sup>Cette formule est un peu simpliste. D'autres modèles existent qui décrivent mieux le potentiel créé par des monocouches. Ils prennent en compte l'écrantage des dipoles par l'environnement (l'eau par exemple), la réorganisation des premières couches interfaciales du substrat en présence d'une monocouche et les éventuels autres moments dipolaires de la molécule [13].



**Fig. 5.4:** Isotherme de Langmuir pour le 8CB sur l'eau conforme à celui obtenu par Xue et al. [11]. Région I : monocouche diluée - Région II : compression de la monocouche - Région III : coexistence monocouche dense-tricouche - Région IV : compression de la tricouche - Région V : cristallisation en phase tridimensionnelle.

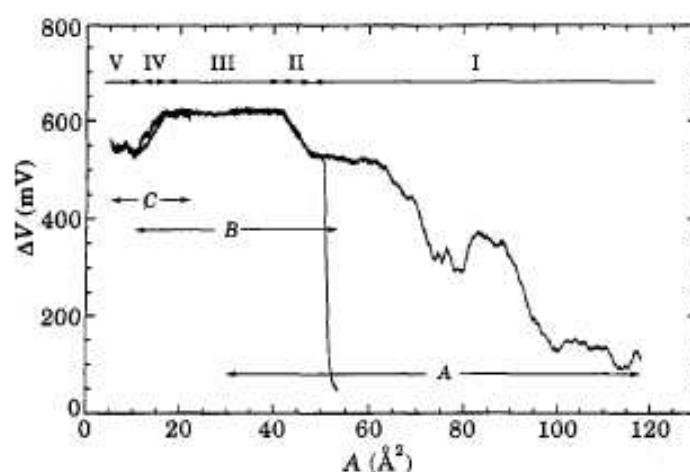
d'énergie de surface importante :  $\Delta\Pi \approx 5 \text{ mN/m}$ . Il y a donc à la surface de l'eau pour une aire par molécule de  $38 \text{ Å}^2/\text{mol}$ , une monocouche dense de molécules. Dans cette région, le potentiel de surface augmente de 540 mV à 620 mV. Ceci semble être dû uniquement à l'augmentation de densité. En effet, Schmitz et al. [12] ont montré que le produit  $\Delta V.A$  était constant donc aucune réorientation des molécules n'est à envisager.

- **région III** : entre  $10 \text{ Å}^2/\text{mol} < \text{aire} < 38 \text{ Å}^2/\text{mol}$ , un plateau de pression de film existe  $\Delta\Pi \approx 5 \text{ mN/m}$ . Il caractérise une transition du premier ordre entre une monocouche dense et une tricouche de molécules. Pendant cette coexistence, le potentiel de surface ne change pas, indiquant que la bicouche au dessus de la monocouche ne contribue pas au potentiel de surface. Ceci se comprend dans la mesure où les molécules de 8CB étant associées tête-bêche, les moments dipolaires dans la bicouche se compensent. Seule reste la monocouche dense dont la densité ne change plus. La structure de la tricouche a été confirmée par des mesures ellipsométriques et est constituée effectivement d'une bicouche de molécules au-dessus d'une monocouche dense.
- **région IV** : dans cette partie de l'isotherme ( $\text{aire} \approx 10 \text{ Å}^2/\text{mol}$ ), la tricouche est comprimée. L'isotherme ne permet pas de distinguer un changement de structure. En revanche, les mesures de potentiel de surface indiquent que le potentiel de surface diminue légèrement indiquant selon Schmitz et al. une possible réorganisation de la tricouche provoquée par des



coalescences de domaines de tricouche. Une deuxième possibilité serait que la compression entraîne une pénétration partielle de la tricouche dans la monocouche ce qui diminuerait la densité de dipôles. Les mesures par SHG [11] ne permettent pas de distinguer entre ces deux possibilités.

- **région V** :  $aire < 10 \text{ \AA}^2/mol.$ , on parle dans cette région de phase cristalline, du fait que les molécules évoluent dans la troisième dimension de l'espace au dessus d'une tricouche.

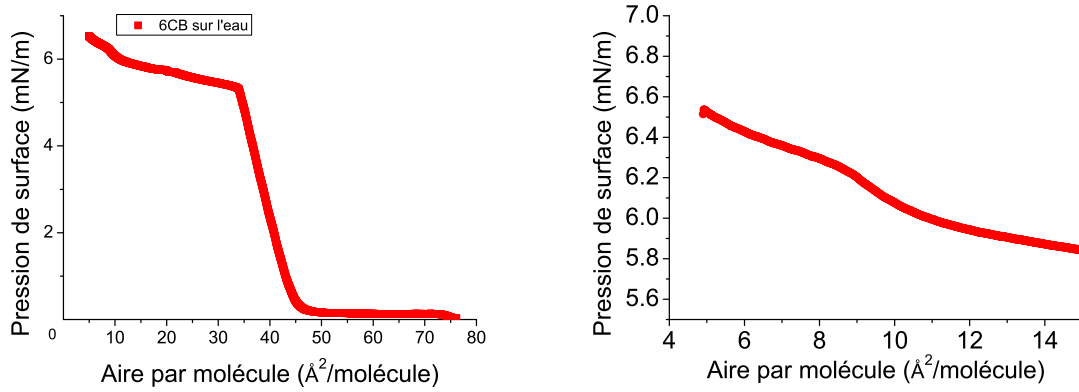


**Fig. 5.5:** Potentiel de surface mesuré par Schmitz et Gruler [12]. Région I : monocouche diluée - Région II : compression de la monocouche - Région III : coexistence monocouche dense-tricouche - Région IV : compression de la tricouche - Région V : cristallisation en phase tridimensionnelle. A, B et C correspondent à différents scénarios ou dépôts possibles de Schmitz et al. Notamment l'augmentation du potentiel de surface dans la partie I n'est pas toujours observée : une augmentation brutale peut également exister (début de la partie B).

A ce stade, il est important de constater que la tricouche est la phase en contact avec les structures tri-dimensionnelles dites cristallines. D'autres bicouches peuvent exister par dessus mais elles ne constituent pas un état de base du système. De ces mesures et connaissant les dimensions de la tête polaire ( $1.1 \text{ nm} \times 0.45 \text{ nm}$ ), il est possible de déduire un angle d'orientation des molécules de 8CB sur l'eau qui est autour de  $62^\circ$  [11]. Les molécules de la monocouche sont donc orientées presque parallèlement à l'interface 8CB-eau notamment à cause des interactions  $\pi$  des noyaux benzéniques et des groupes O-H de l'eau qui tendent à orienter parallèlement au substrat le groupe cyanobiphenyl.

### Isotherme du 6CB/Eau

Analysons maintenant l'isotherme obtenu pour le 6CB sur eau. L'allure générale de l'isotherme est très semblable à celle du 8CB sur l'eau. La valeur du palier de coexistence entre



**Fig. 5.6:** Isotherme de Langmuir du 6CB sur l'eau. Une faible augmentation de pression de film est obtenue par compression de la tricouche pour une aire par molécule  $\approx 10 \text{ Å}^2/\text{mol}$ .

tricouche et monocouche dense est toujours de l'ordre<sup>2</sup> de  $5 - 6 \text{ mN/m}$ . La principale différence existe aux faibles aires par molécule ( $\text{aire} \approx 10 \text{ Å}^2/\text{mol}$ ) où seule une très faible augmentation de pression de surface  $\approx 0.2 \text{ mN/m}$  liée à la compression de la tricouche est obtenue. Ceci indique que la tricouche reste encore le film moléculaire de référence mais que la diminution d'énergie est moindre que dans le cas du 8CB.

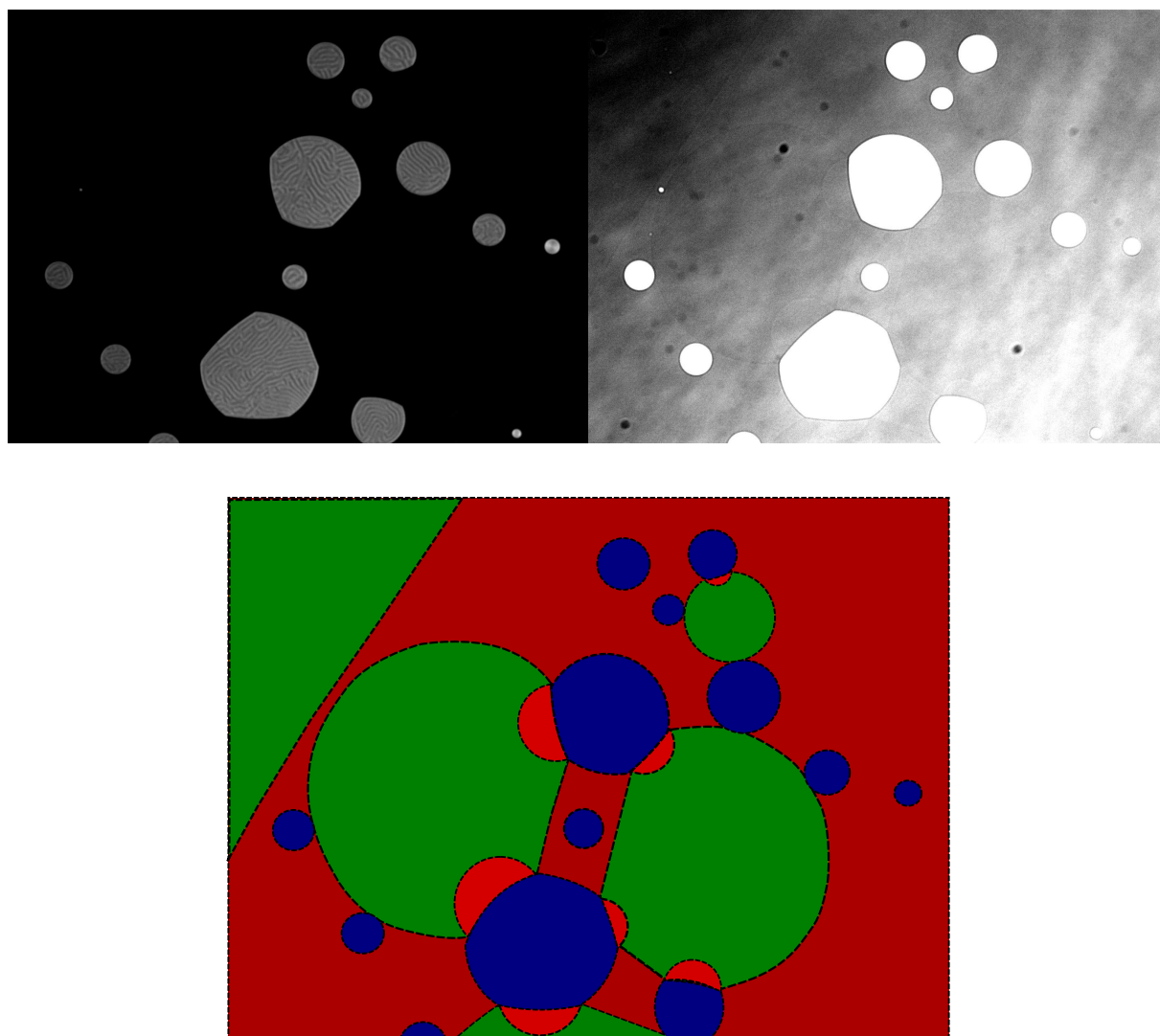
### Visualisation de la coexistence pour le 6CB/Eau

Regardons maintenant l'image de la figure (5.7), afin de visualiser cette coexistence. Par analyse d'image, notamment en jouant sur le contraste, il est possible avec la caméra et le microscope utilisés au laboratoire de visualiser les domaines moléculaires. Il apparaît un réseau de tricouche entre les domaines nématiques avec des phases de monocouche dense. On voit clairement que le système est en équilibre métastable, puisque phase nématique, tricouche et monocouche dense "coexistent" ensemble. La figure (5.8) présente des agrandissements des plus gros domaines de la figure (5.7) sur lesquels il est possible de voir qu'un domaine nématique coexiste toujours avec une tricouche de molécule.

La possibilité d'observer cette métastabilité nous permet de l'utiliser pour le calcul de tension de ligne. Nous détaillons la démarche à suivre dans la prochaine partie.

<sup>2</sup>Le 8CB utilisé possède une pureté  $\geq 99\%$  tandis que le 6CB ne possède qu'une pureté de 98%. L'écart de pression de film entre le 6CB et le 8CB peut être dû à cette différence de pureté.

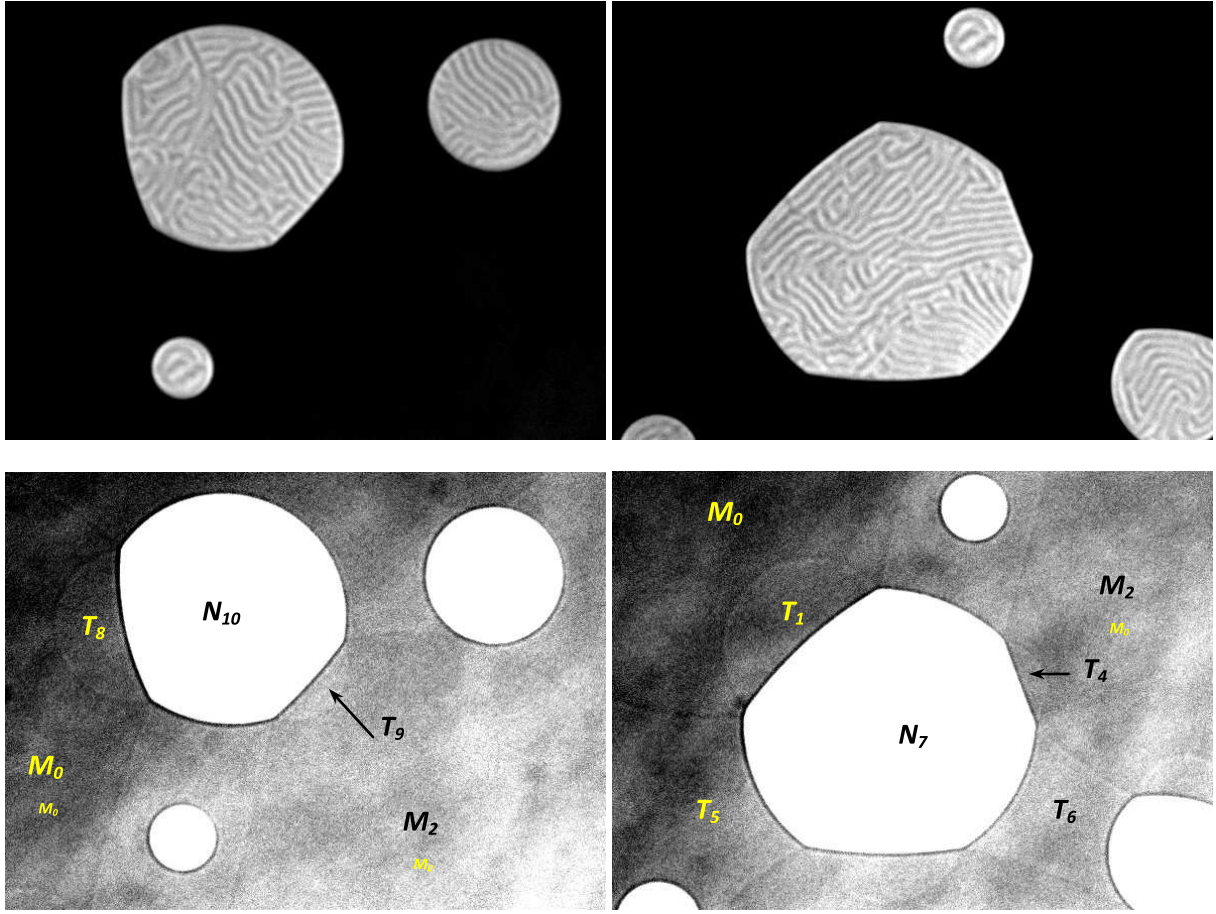




**Fig. 5.7:** *Haut* : Images de 6CB sur eau. Des réseaux de tricouche apparaissent par analyse d'image. Dimensions de l'image :  $1392\ \mu\text{m} \times 1040\ \mu\text{m}$ . **A gauche** : image d'origine. **A droite** : image contrastée. **Bas** : Même image en fausse couleur : vert=monocouche dense ; rouge=tricouche ; bleu=phase nématique.

## 5.3 Mesure statique de la tension de ligne

La première méthode qui a été utilisée pour mesurer la tension de ligne est une méthode statique. Par analyse d'image, nous avons vu qu'il était possible de voir une tricouche de molécules. Nous faisons de même ici mais en nous intéressant tout particulièrement aux bords des domaines nématiques. La figure suivante (5.8) montre les plus gros domaines présents dans la figure (5.7). Sur les images saturées des petits domaines circulaires de tricouche coexistent avec les domaines nématiques striés. La taille de ces domaines de tricouche est variable et les rayons de courbure d'un domaine dépendent des phases environnantes.



**Fig. 5.8:** Zoom sur les domaines en haut et en bas de la figure (5.7). Dimensions des images : 596 x 435 microns.

L'idée est d'utiliser les propriétés de l'équilibre mécanique entre les différentes phases. L'équilibre mécanique est en général plus rapide que l'équilibre thermodynamique, ce dernier faisant intervenir des échanges entre les sous-systèmes. D'un point de vue thermodynamique, on suppose que chaque phase est proche de son équilibre thermodynamique mais que les échanges entre les trois phases (nématique, tricouche, monocouche dense) sont très lents. On peut donc pour chaque système définir une pression de film. En appliquant l'équivalent de la loi de Laplace à deux dimensions, on a :

$$(5.4) \quad \Delta\Pi = \frac{\tau}{R}$$

où  $\tau$  représente la tension de ligne entre deux phases et  $R$  le rayon de courbure de la ligne.  $\Delta\Pi$  représente ici une différence entre pressions de films.

La tension de ligne comme nous l'avons présentée plus tôt tient compte des interactions à courte portée de type van der Waals ou électrostatique à courte portée, mais ne tient pas compte

des interactions électrostatiques à longue portée qui ont tendance à déformer les domaines quand ceux-ci sont suffisamment proches.

Dans notre cas, les domaines sont très circulaires. Il semblerait donc que les interactions électrostatiques à longue portée ne soient pas déterminantes. Ceci tient sûrement au fait que les molécules de 6CB sont associées "tête-bêche" ce qui rend pratiquement négligeable le moment dipolaire d'une bicouche. La différence entre phase nématique et tricouche est donc très faible étant donné que la contribution dipolaire a principalement pour origine la monocouche qui est présente partout.

Par conséquent, nous négligerons les interactions électrostatiques à longue portée dans la suite. Nous pouvons donc appliquer simplement la relation de Laplace à 2 dimensions pour les différents domaines.

Nous appellerons dans la suite  $\tau_0$  la tension de ligne tricouche-monocouche et  $\tau(h)$  la tension de ligne entre un film nématique d'épaisseur  $h$  et un domaine de tricouche.

Dans la figure (5.8), les phases  $M_0$  et  $M_2$  correspondent à une Monocouche dense, les phases  $T_1, T_4, T_5, T_6, T_8$  et  $T_9$  à une Tricouche de molécule tandis que les phases  $N_7$  et  $N_{10}$  représentent une phase Nématique striée. On peut voir sur cette figure que la frontière entre les différentes phases change de courbure suivant la taille des domaines de tricouche. Ces domaines ont donc des pressions de films différentes. On a ainsi par exemple :

$$(5.5) \quad \Pi_{N_7} - \Pi_{T_1} = \frac{\tau(h)}{R_{1/7}}$$

où  $R_{1/7}$  est le rayon de courbure de la frontière  $N_7 - T_1$  qui est compté positivement. Selon cette notation, on signifie également que  $R_{7/1}$  est négatif.

De même on a entre la tricouche ( $T_1$ ) et la monocouche dense ( $M_0$ ) :

$$(5.6) \quad \Pi_{T_1} - \Pi_{M_0} = \frac{\tau_0}{R_{0/1}}$$

En écrivant, ces deux équations et en définissant la pression de film  $\Pi_{T_1}$  pour le domaine de tricouche  $T_1$ , on a implicitement défini une pression de film uniforme dans le domaine  $T_1$ . Ceci est lié au fait que l'on a négligé toute source d'anisotropie comme par exemple les répulsions électrostatiques à longue portée. Pour le domaine  $N_7$ , le fait de définir une pression uniforme au sein du domaine n'est pas forcément évident. On peut se demander si l'orientation des stries n'influence pas localement les grandeurs comme la pression de film ou la tension de ligne. Nous vérifierons ce point dans un instant.

En faisant les mêmes calculs avec d'autres domaines de tricouche, on peut éliminer dans les

équations les pressions de film et ne conserver que les tensions de lignes  $\tau_0$  et  $\tau(h)$  ainsi que les rayons de courbures. On donne ci-dessous un exemple.

Ecrivons les équations équivalentes obtenues plus haut entre les domaines  $T_5$ ,  $N_7$  et  $M_0$ , nous avons donc :

$$(5.7) \quad \Pi_{N_7} - \Pi_{T_5} = \frac{\tau(h)}{R_{5/7}}$$

$$(5.8) \quad \Pi_{T_5} - \Pi_{M_0} = -\frac{\tau_0}{R_{5/0}}$$

On obtient alors 2 équations qui expriment  $\Pi_{N_7} - \Pi_{M_0}$  si l'on additionne (5.6) à (5.5) et (5.7) à (5.8). En égalant ces deux expressions, on obtient donc un rapport de tensions de ligne entre la tension de ligne nématique/tricouche  $\tau(h)$  et la tension de ligne tricouche/monocouche dense  $\tau_0$  et ceci en fonction des différents rayons de courbures qui sont directement observables dans l'expérience.

$$(5.9) \quad \Pi_{N_7} - \Pi_{M_0} = \left( \frac{\tau(h)}{R_{1/7}} + \frac{\tau_0}{R_{0/1}} \right) = \left( \frac{\tau(h)}{R_{5/7}} - \frac{\tau_0}{R_{5/0}} \right)$$

$$(5.10) \quad \Rightarrow \frac{\tau(h)}{\tau_0} = \frac{\frac{1}{R_{5/0}} + \frac{1}{R_{0/1}}}{\frac{1}{R_{5/7}} - \frac{1}{R_{1/7}}}$$

L'épaisseur  $h$  du domaine nématique est, quant à elle, facilement calculable grâce à la présence des stries. On a donc ici une méthode statique pour déterminer le rapport de tension de ligne  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de l'épaisseur des domaines nématiques.

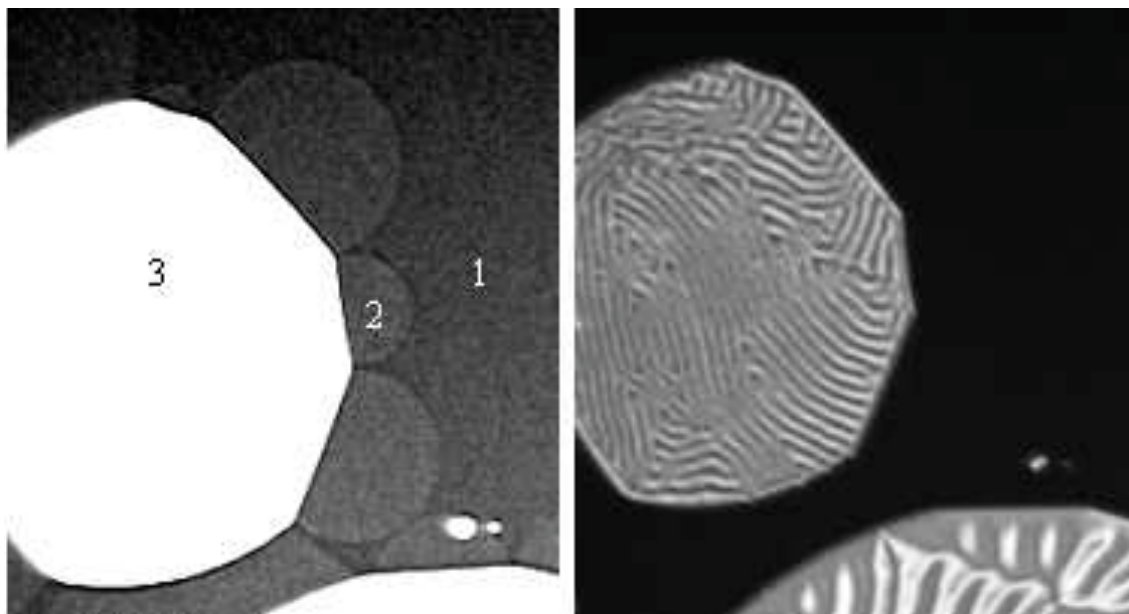
| domaine                | $T_1$           | $T_4$           | $T_8$           | $T_9$           |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\tau(h)/\tau_0$       | $3.47 \pm 0.29$ | $3.284 \pm 0.3$ | $3.12 \pm 1.19$ | $3.57 \pm 0.23$ |
| orientation des stries | parallèle       | perpendiculaire | perpendiculaire | perpendiculaire |

**Tab. 5.1:** Comparaison des rapports de tension de ligne  $\tau(h)/\tau_0$  obtenus suivant l'orientation de stries pour  $\lambda \approx 8 - 9 \mu m$ .

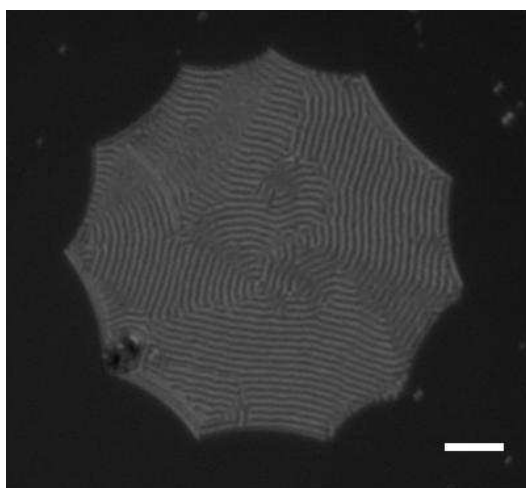
Avant d'appliquer celle-ci à plusieurs domaines et de montrer les résultats obtenus, revenons sur l'influence de l'orientation des stries sur cette mesure. Nous avons appliqué la méthode décrite plus haut à différents domaines de tricouche de la figure (5.8) avec des orientations de stries différentes par rapport à la ligne de contact. Par exemple,  $T_1$  est juxtaposée à des stries parallèles tandis que  $T_4$  a des stries perpendiculaires. Les domaines  $T_8$  et  $T_9$  de la figure de droite

ont eux aussi des stries qui arrivent perpendiculairement à la ligne. Pour ces différentes régions avec des orientations de stries différentes mais de longueurs d'onde équivalentes  $\lambda \approx 8 - 9 \mu\text{m}$ , nous obtenons les rapports de tensions de ligne dans le tableau (5.1).

Les rapports de tension de ligne que nous obtenons sont tous comparables. Cet exemple nous montre bien qu'il est impossible expérimentalement de distinguer un effet de l'orientation des stries, si celui-ci existe. Cette méthode de mesure de tension de ligne est néanmoins très pratique pour les petits domaines isolés car une simple observation suffit pour déterminer la tension de



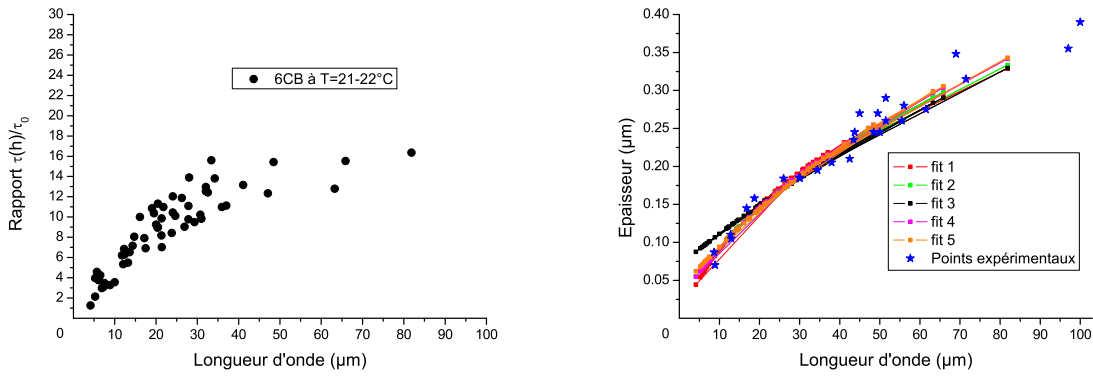
**Fig. 5.9:** *Domaine nématique de 6CB sur eau. Longueur d'onde du petit domaine  $5 \mu\text{m}$ . 1=monocouche dense, 2=tricouche de molécules, 3=nématique*



**Fig. 5.10:** *Domaine nématique de 6CB sur eau. Longueur d'onde du petit domaine  $2-3 \mu\text{m}$ . Des domaines de tricouche compriment le domaine nématique sur les bords. Le rectangle blanc a une longueur de  $20 \mu\text{m}$ .*

ligne, mais elle utilise plusieurs bords de domaine et donc moyenne inévitablement les effets d'orientation. La mesure des rayons de courbures est facile tant que ceux-ci sont petits. Dès qu'ils sont grands, il devient difficile d'évaluer précisément les rayons de courbure. Ceci a une grande importance pour les incertitudes de mesures car la formule (5.10) utilise une différence d'inverses de rayons de courbure. Une petite erreur peut donc avoir une grande conséquence sur la valeur mesurée.

Expérimentalement, on peut faire les observations suivantes : plus les domaines sont épais plus leur ligne est tendue et donc plus le rayon de courbure local sera positif. Les incertitudes provenant de cette méthode sont donc plus importantes pour les domaines nématiques épais. On sera donc limité dans l'analyse aux domaines de faibles épaisseurs. Les petits domaines nématiques ont régulièrement autour d'eux des domaines de tricouche possédant une pression plus importante, ce qui conduit à des rayons de courbure négatifs pour les domaines nématiques  $R_{T/N} < 0$ . Des exemples sont donnés dans la figure (5.10) pour illustrer ces observations.

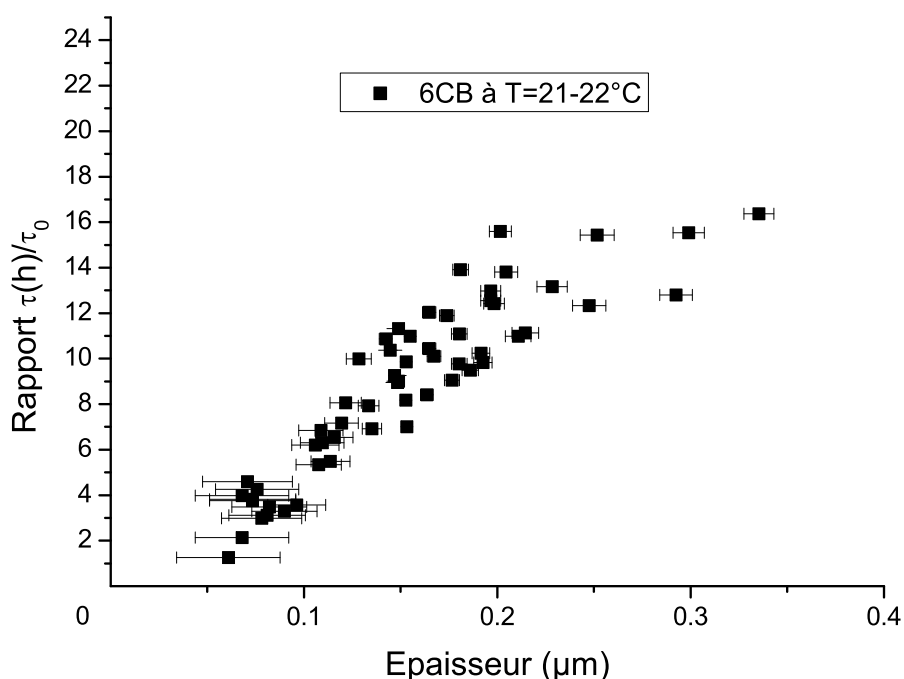


**Fig. 5.11:** *Gauche* : Rapport  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de la longueur d'onde des domaines nématiques. *Droite* : ajustement ad hoc des données expérimentales épaisseur vs longueur d'onde. *fit1*  $h = -0.49756 + 0.18026 \ln(\lambda + 16.10764)$  ; *fit2* :  $h = -0.71771 + 0.22394 \ln(\lambda + 27.44247)$  ; *fit3* :  $h = 0.62687 - 0.55655 \exp(-0.00766\lambda)$  ; *fit4* :  $h = -0.85107 + 0.25172 \ln(\lambda + 32.43265)$  ; *fit5* :  $h = 0.50916 - 0.47132 \exp(-0.01274\lambda)$ , où  $\lambda$  et  $h$  sont directement exprimés en  $\mu m$ .

### 5.3.1 Variation de la tension de ligne en fonction de l'épaisseur

Nous avons appliqué cette technique à plusieurs domaines nématiques d'épaisseurs différentes. Nous donnons ici l'évolution du rapport de tension de ligne  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de la longueur d'onde (observable du système) des domaines nématiques. L'incertitude est autour de 10% pour les petites longueurs d'ondes et peut aller jusqu'à 20% pour les grandes longueurs d'ondes. La mesure par cette méthode devient inutilisable pour les très gros domaines avec des incertitudes gigantesques. Nous n'avons donc considéré que des domaines ayant des longueurs d'ondes inférieures à  $\lambda \approx 80 \mu m$ .

Dans le chapitre 3 nous avons relié expérimentalement l'épaisseur à la longueur d'onde des stries pour le 6CB sur l'eau. Pour savoir comment la tension de ligne évolue en fonction de l'épaisseur, nous avons ajusté nos courbes expérimentales  $\lambda(h)$  par des modèles continus qui n'ont pas d'origine physique. On peut en apprécier la justesse sur la figure (5.11). Ils décrivent tous globalement la même tendance. Ceci nous permet donc de connaître le rapport de tension de ligne  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de l'épaisseur des domaines nématiques (cf. fig. (5.12)).



**Fig. 5.12:** Rapport  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de l'épaisseur des domaines nématiques. Les barres d'erreur correspondent aux différents ajustements de l'épaisseur par des modèles ad hoc.

Nous pouvons déjà commenter les résultats de la figure (5.12) :

- La tension de ligne est une fonction croissante de l'épaisseur. En effet, les domaines épais ont souvent leur ligne de coexistence avec la tricouche "tendue" tandis que les domaines d'épaisseurs faibles ont régulièrement des lignes avec des rayons de courbures négatifs.
- Au delà d'une certaine épaisseur, la tension de ligne semble saturer légèrement.

Un des problèmes de cette méthode de mesure est qu'elle ne permet pas d'avoir des valeurs absolues de tension de ligne. Nous n'obtenons que des valeurs relatives. Afin d'obtenir des valeurs



absolues nous avons effectué des mesures dynamiques qui nous permettent de connaître la valeur de  $\tau_0$ .

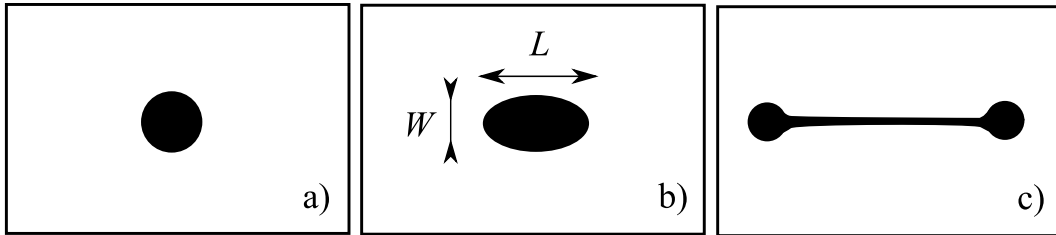
## 5.4 Mesure dynamique de tension de ligne : vers des valeurs absolues

### 5.4.1 Précédentes études dynamiques

Les précédentes études de tension de ligne ont pour la plupart utilisé des techniques dynamiques. En déformant un domaine, on augmente son périmètre, il s'ensuit un retour à l'équilibre piloté par la tension de ligne. Suivant le taux de déformation, on peut modéliser le retour à l'équilibre et en déduire une valeur de tension de ligne.

Les premiers à avoir utilisé cette méthode ont été *McConnell et al.* [4] dans des monocouches de mélanges binaires de cholestérol et de DMPC (Dimyristoyl phosphatidylcholine). En déformant fortement de manière hydrodynamique un domaine circulaire, celui-ci prend la forme d'un "bola" (cf. fig (5.13)). La force qui conditionne le retour à la forme d'équilibre dépend de la tension de ligne ( $F_{\text{retour équilibre}} \sim \tau$ ) tandis que la dissipation a pour origine la dissipation visqueuse dans la sous-phase qu'aurait un disque solide mince à l'interface eau-air. La force de dissipation s'exprime alors en fonction de  $\eta_b$ , la viscosité de la sous-phase,  $V$  la vitesse de rétraction et  $R$  le rayon des "bolas" qui reste presque constant au cours de la rétraction :  $F_{\text{dissipation}} = 16/3 \cdot \eta_b \cdot R \cdot V$ . La vitesse de rétraction est donc constante et la longueur entre les deux bolas décroît linéairement.

Ce régime n'existe que pour les grandes déformations que l'on peut caractériser par l'anisotropie du domaine  $\Theta$ . Si l'on appelle  $L$  la longueur du domaine et  $W$  la largeur du domaine, les grandes déformations sont obtenues quand  $\Theta = (L/W) - 1 \geq 1$ .



**Fig. 5.13:** Déformation des domaines. D'après [5]. a) forme au repos ; b) forme elliptique caractéristique des faibles déformations ; c) forme de bola caractéristique des grandes déformations.

Pour les faibles déformations  $\Theta \leq 1$ , le cas a été traité théoriquement *Stone et McConnell* [21] en étudiant les modes de vibrations de domaines de monocouches. On peut décomposer la forme du domaine en modes de Fourier en utilisant des coordonnées polaires ( $r$  et  $\phi$ ), où  $R_F$  représente le mode d'ordre 0 de Fourier et la forme d'équilibre sans déformations.

$$r(\phi, t) = R_F \left( 1 + \sum_n \epsilon(t) \cos(n\phi) \right)$$

Le mode  $n$  de Fourier décroît alors exponentiellement avec le temps :

$$\epsilon_n(t) = \epsilon_n(0) \exp^{-t/T_n}$$

Les constantes de temps caractéristiques  $T_n$  dépendent alors du mécanisme de dissipation. Dans notre cas<sup>3</sup>, la dissipation dans la sous-phase domine la dissipation en surface ( $\eta_b R_F \gg \eta_s$ ). Dans ce cas, *Stone et McConnell* [21] ont montré que :

$$(5.11) \quad T_n = \frac{\eta_b \cdot R_F^2}{\tau} \cdot \frac{(2n+1)(2n-1)\pi}{4n^2(n^2-1)}$$

où  $\tau$  est la tension de ligne,  $\eta_b$  la viscosité de la sous-phase et  $R_F$  le rayon du domaine sans déformation ou final. On peut alors relier pour une déformation elliptique ( $n=2$ ), le coefficient de Fourier  $\epsilon_2$  à l'anisotropie du domaine  $\Theta = L/W - 1 = 2\epsilon_2(t)$ , avec  $L$  correspondant à  $\phi=0$  et  $W$  à  $\phi=\pi/2$ .

La relaxation d'une forme elliptique ( $n=2$ ) comme sur la figure (5.13b)) s'écrit donc :

$$\Theta(t) = \Theta(0) \cdot \exp^{-t/T_2}$$

$$\text{avec } T_2 = \frac{5\pi}{16} \cdot \frac{\eta_b \cdot R_F^2}{\tau}$$

D'un point de vue expérimental, il est plus simple d'étudier les faibles déformations car une déformation s'accompagne souvent d'un flux qui perturbe l'ensemble du système. Il devient alors difficile d'observer sous un microscope les grandes déformations. *E.K. Mann et al.* [17], ainsi que *Zou et al.* [22] ont étudié respectivement la relaxation de monocouches de PDMS et de domaines de 8CB en phase smectique par cette méthode.

Nous avons utilisé cette méthode pour obtenir des valeurs absolues de tension de ligne. A la différence des précédentes études, nous n'avons pas effectué de déformations de domaines. En effet, déformer un domaine est compliqué d'un point de vue expérimental car il est difficile de suivre ce même domaine déformé dans le champ du microscope si l'on veut avoir suffisamment de résolution. Des montages rotatifs pour obtenir une zone de déformation autour d'un point de stagnation (montage à quatre roues) ont été essayés par d'autres groupes sans grand succès par rapport à une simple agitation manuelle [22]. De plus, cette technique exige d'isoler un domaine de son environnement pour pouvoir négliger les mouvements induits par les autres domaines voisins également déformés. Si ceci est réalisable pour les domaines de faibles épaisseurs où les domaines sont relativement éloignés des uns et des autres, cette technique devient délicate pour les plus gros domaines.

Nous avons préféré étudier la relaxation de domaines après un phénomène de coalescence.

---

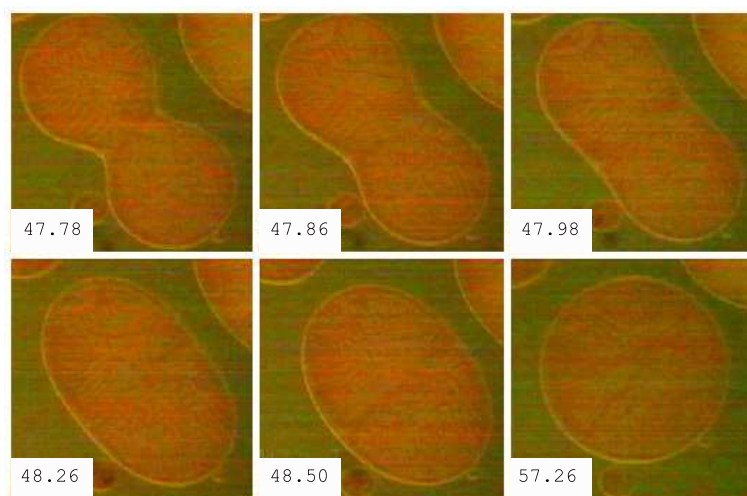
<sup>3</sup>nous verrons cela plus en détail au chapitre suivant.

Notre système permet de connaître facilement l'épaisseur des domaines grâce aux longueurs d'ondes des stries. Le fait de regarder la relaxation après un phénomène de coalescence présente quelques avantages mais aussi quelques inconvénients :

- D'une part la coalescence est un phénomène local. Les domaines autour sont immobiles et donc nous n'avons pas à considérer les déformations des autres domaines.
- Ceci nous évite également tout processus complexe pour isoler un domaine de son environnement.
- Il faut néanmoins observer la coalescence entre 2 domaines de même épaisseur et de même rayon. Ceci demande un certain nombre d'essais si ce n'est une certaine patience.

On peut également se demander si la relaxation après un phénomène de coalescence est identique à celle d'une relaxation après déformation. Une étude approfondie de la dynamique de la coalescence et une vérification sera faite au chapitre suivant. On peut déjà avancer que si le début de la coalescence est certainement très différent du phénomène de déformation <sup>4</sup>, la fin de la coalescence, en revanche semble identique.

Une séquence d'un processus de coalescence a été enregistrée (cf. fig. (5.14)) entre deux domaines de même rayon et de même épaisseur et donc de même couleur.



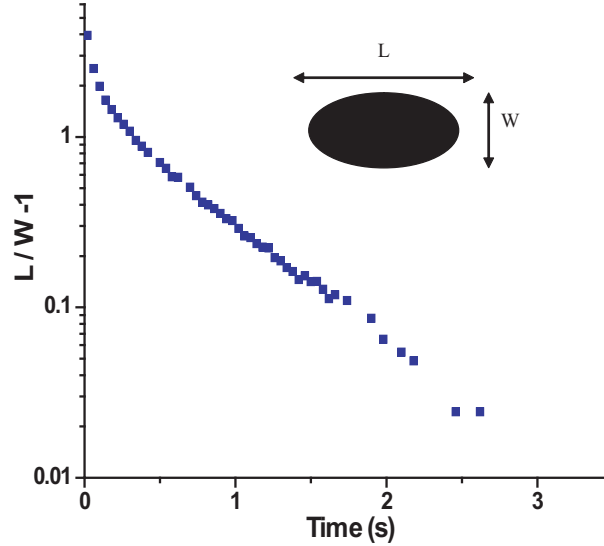
**Fig. 5.14:** Séquence d'une coalescence suivit d'une relaxation vers une forme circulaire. Le temps est indiqué en seconde sur chaque image. Le rayon final du domaine est de l'ordre de  $250\ \mu\text{m}$ .

Nous avons également tracé la relaxation de l'anisotropie (cf. fig. (5.15)). On retrouve comme attendu une relaxation en exponentielle décroissante avec un temps caractéristique donné par la formule de *Stone et McConnell*  $T_c = (5.\pi.\eta_b.R_0^2)/(16.\tau)$  vers la fin de la coalescence. Le début

<sup>4</sup>notamment au début de la coalescence, nous avons  $\Theta \geq 1$  mais les lois trouvées par *McConnell* ne s'appliquent évidemment pas.

de la coalescence est très rapide et correspond à la partie  $\Theta \geq 1$ .

Il est donc possible de mesurer une tension de ligne par relaxation vers une forme circulaire après une coalescence. La comparaison entre les valeurs de tensions de ligne obtenues en dynamique avec celles obtenues en statique nous donne ainsi une estimation de la tension de ligne tricouche/monocouche  $\tau_0$ .



**Fig. 5.15:** Relaxation de l'anisotropie  $\Theta = L/W - 1$  après une coalescence entre 2 domaines nématiques de même rayon et de même épaisseur.

#### 5.4.2 Tension de ligne tricouche/monocouche $\tau_0$ : comparaison statique/dynamique

La tension de ligne tricouche/monocouche  $\tau_0$  a été mesurée pour le 8CB sur eau par *Lauger et al.* [16]. Cette mesure a été confirmée ensuite par *Zou et al.* [22]. *Lauger et al.* ont également mesuré la tension de ligne monocouche dense/monocouche expansée notée ici  $\tau_{md/me}$ . Ces valeurs sont résumées dans le tableau ci-dessous.

| groupe         | <i>Lauger et al.</i>     | <i>Zou et al.</i>     |
|----------------|--------------------------|-----------------------|
| $\tau_{md/me}$ | $1.2 \pm 0.3 \text{ pN}$ | /                     |
| $\tau_0$       | $11 \pm 4 \text{ pN}$    | $15 \pm 1 \text{ pN}$ |

**Tab. 5.2:** Valeur des tensions de ligne tricouche/monocouche et monocouche dense/monocouche expansée pour le 8CB/Eau à température ambiante en phase smectique.

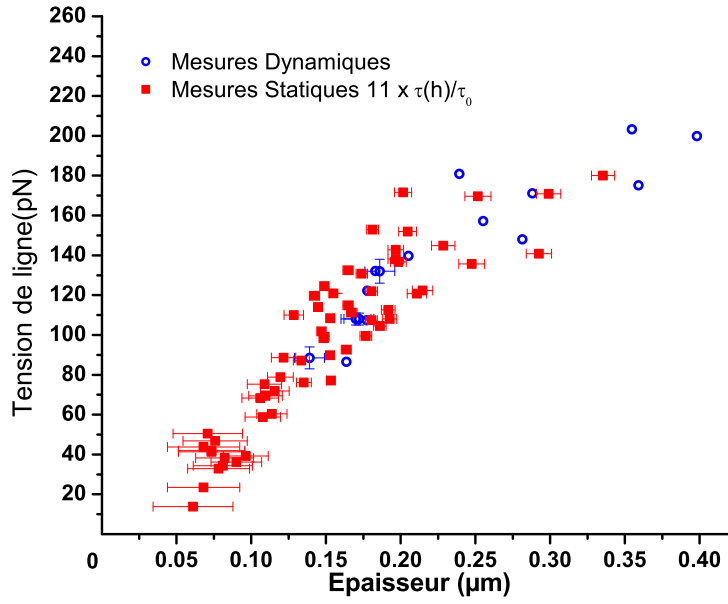
La valeur de tension de ligne monocouche dense/monocouche expansée  $\tau_{md/me}$  est très voisine

des valeurs usuelles que l'on peut trouver dans les systèmes de monocouches tels que les acides gras, les phospholipides [17, 4]. En revanche, la valeur de tension de ligne tricouche/monocouche  $\tau_0$  est anormalement élevée, presque 10 fois plus grande que  $\tau_{md/me}$ . Ceci montre la spécificité structurale de la tricouche. En effet, en trois couches de molécules, l'orientation moyenne évolue pour le 8CB d'une inclinaison de  $62^\circ$  à presque  $0^\circ$  par rapport à la normale. Cette structure est donc naturellement très distordue. Au sein de la bicouche de molécules, les molécules ont une orientation anti-parallèle l'une par rapport à l'autre, expliquant ainsi l'absence de contribution au potentiel de surface. Sur wafer de silicium, une tricouche de molécules de 8CB est également présente à l'avant d'une goutte qui s'étale. L'analyse par ellipsométrie et par rayons X a permis d'identifier l'organisation des molécules [20, 18]. Sur wafer de silicium, la monocouche est inclinée d'un angle de  $60 \pm 3^\circ$  par rapport à la normale, très proche donc de la valeur obtenue sur l'eau. L'épaisseur de la bicouche au sein de la tricouche est de  $33 \pm 1 \text{ \AA}$ , une valeur très voisine de la périodicité en phase smectique ( $d_{8CB-Smectique} = 31,4 \text{ \AA}$ ). La molécule de 8CB ayant une longueur de  $23 \pm 1 \text{ \AA}$ , on déduit qu'il y a un recouvrement des deux groupes polaires dans la bicouche de molécules.

On peut donc comprendre l'origine de la valeur élevée de la tension de ligne  $\tau_0$ . Les interactions dipole-dipole au sein de la bicouche assurent une forte cohésion de la bicouche comparée aux interactions dans la monocouche [16]. Néanmoins, la structure de la tricouche reste mal comprise et des différences entre ce qui est observé sur wafer de silicium [20] et à la surface de l'eau [11] ne permettent pas d'avoir une opinion claire sur la structure et sur l'origine de la tricouche.

La tricouche est la structure de base en avant des gouttes de  $nCB$  pour  $n$  compris entre 5 et 12 [18]. Sa structure ne semble donc pas dépendre de la phase en volume mais être régie par des interactions à courte portée spécifiques entre le substrat et les molécules de  $nCB$ .  $\tau_0$  résulte des interactions entre groupes polaires. On ne s'attend donc pas à une valeur très différente pour le 6CB. La figure suivante compare les données statiques et dynamiques en multipliant les données statiques  $\tau(h)/\tau_0$  par un facteur 11. Dans notre cas donc,  $\tau_0$  est de l'ordre de  $11 \pm 3 \text{ pN}$ , ce qui est en accord avec les valeurs trouvées pour le 8CB (cf. tab (5.2)).

Les valeurs de tension de ligne sont relativement dispersées et les incertitudes sur l'épaisseur peuvent être grandes pour les films nématiques très minces. Il est donc assez difficile de connaître expérimentalement l'intersection de la courbe avec l'axe des abscisses. Néanmoins, on peut avancer que les tensions de lignes mesurées ici sont entre un film nématique et une tricouche. Un film d'épaisseur de la tricouche (3.5 nm pour le 6CB [19]) devrait donc avoir une tension de ligne de 0 pN. Il faut cependant éviter d'en conclure que la tension de ligne évolue de manière continue de la tricouche au premier film nématique car les configurations ainsi que les distorsions conduisant aux valeurs de tension de ligne de la tricouche/monocouche d'une part et d'un bord de film nématique/tricouche d'autre part sont très différents.



**Fig. 5.16:** Rapport  $\tau(h)/\tau_0$  en fonction de l'épaisseur des domaines nématiques. Les barres d'erreur correspondent aux différents ajustements de l'épaisseur par des modèles ad hoc.

## 5.5 Modèle de coin pour une tension de ligne

Nous allons décrire la tension de ligne mesurée précédemment comme étant une énergie d'excès présente dans un coin. Le modèle suivant présente l'avantage d'être très simple et de donner des informations intéressantes sur l'organisation des molécules.

Nous avons vu que le bord n'acceptait pas la formation des stries à cause de la présence d'un gradient d'épaisseur. Nous avons mesuré au chapitre précédent la largeur  $w$  des bords de domaines<sup>5</sup>. La largeur évolue comme  $w \sim \lambda/2$  et nous en avons conclu que le bord d'un film était relativement plat ; l'angle moyen étant  $\alpha \approx 1/2^\circ$ .

Dans ce cas, calculer une tension de ligne revient donc à calculer l'énergie libre dans un coin.

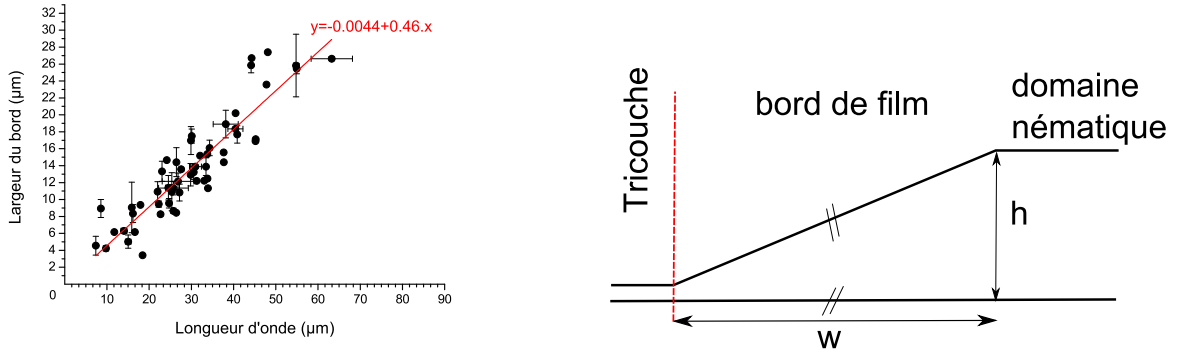
Nous étudions tout d'abord le cas des bords de domaines pour les films très minces. Les images prises entre polariseur et analyseur croisés montrent que l'orientation du directeur dans le coin est identique à celle des petits défauts planaires présentés au chapitre précédent (chapitre 4). Etant donné que les stries n'existent pas en bord de domaine, une situation classique<sup>6</sup> des films nématiques devrait donc être présente en bord de film. Pour les très faibles épaisseurs,  $h < h_c = L_H - L_P$  la situation classique est un état complètement planaire. Nous allons donc traiter le cas le plus simple qui correspond à un bord planaire.

Pour calculer l'énergie de ce bord de film, nous devons prendre en compte les énergies d'an-

<sup>5</sup>distance entre la fin des stries et la tricouche

<sup>6</sup>Nous entendons par situation classique, une situation où l'échantillon est complètement planaire en dessous de  $h_c$  et distordu au dessus de  $h_c$ .





**Fig. 5.17:** *Gauche* : Mesure de la largeur d'un bord de domaine. *Droite* : Schéma simplifié d'un bord de domaine.

cragne ainsi que l'énergie de la déformation en éventail ("splay") due à la circularité du domaine.

En ce qui concerne l'énergie d'ancrage, seule l'interface nématique-air coûte de l'énergie puisque le bord est planaire. L'angle moyen du bord étant très faible, on trouve donc pour l'énergie d'ancrage d'un domaine de rayon  $R$  (avec  $w \approx 125.h$ ) :

$$(5.12) \quad F_{\text{ancrage}} = 2\pi.R.\frac{W_H}{2}.\sqrt{w^2 + h^2} \approx \pi.R.W_H.125.h$$

L'énergie de *splay* s'écrit :

$$(5.13) \quad F_{\text{splay}} = \int_0^h \int_R^{R+w(1-z/h)} \frac{K_{11}}{2} . (\text{div } \vec{n})^2 . 2.dr.dz$$

En notant qu'en cylindrique  $\text{div } \vec{n} = 1/r$ , on a donc en première approximation l'énergie de *splay* qui est égale à  $K_{11}/R^2$  multiplié par le volume du coin ( $2\pi.R.wh/2$ ) :

$$(5.14) \quad F_{\text{splay}} \approx \frac{K_{11}}{2} . \frac{1}{R^2} . 2\pi.R.h.\frac{w}{2} \approx \frac{125K_{11}h^2}{2R}$$

On obtient le même résultat en résolvant l'intégrale de l'équation (5.13) et en utilisant le fait que  $w \ll R$ . L'énergie totale d'un bord de domaine planaire s'exprime donc en fonction de l'énergie d'ancrage  $W_H$ , de son rayon  $R$  et de son épaisseur  $h$  :

$$(5.15) \quad F_{\text{bord}} \approx 2\pi.R \left( \frac{W_H}{2} . 125.h + \frac{125K_{11}h^2}{2R^2} \right)$$

Au premier ordre en  $h$ , c'est donc l'énergie d'ancrage qui est la principale contribution à l'énergie de bord.

$$(5.16) \quad F_{bord} \approx 2\pi.R.\frac{W_H}{2}.125.h$$

L'expression (5.16) ne décrit que très sommairement l'énergie d'un coin de film. En effet cette expression ne prend pas en compte les raccords à la tricouche et au domaine strié qui s'accompagnent de distorsions supplémentaires. En revanche, les termes de surface ( $K_{24}$  et  $K_{13}$ ) n'interviennent pas dans le cas d'un bord complètement planaire (les termes en divergence ou en rotationnel étant nuls).

Avec l'expression (5.16), on obtient donc une estimation de la tension de ligne d'un film d'épaisseur  $h$ . En prenant comme valeur d'énergie d'ancrage  $W_H \approx 10^{-5} \text{ J/m}^2$ , on obtient :

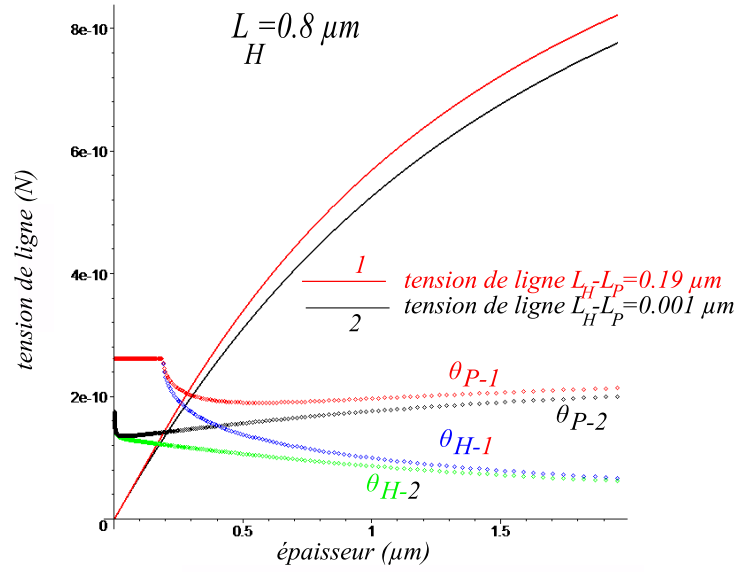
$$(5.17) \quad \tau(h) \approx \frac{W_H}{2}.125.h \approx 6.10^{-4}.h$$

La valeur trouvée par ce modèle très simple est en accord avec les données expérimentales puisqu'on a  $\tau(h)_{exp} \approx 7.10^{-4}.h$ . On peut donc avoir une idée de la valeur de  $h_c$ , en examinant la déviation par rapport à une tendance linéaire. Ceci n'est pas facile vu la dispersion des données. Il faut également connaître l'évolution au dessus de  $h_c$  qui va dépendre de la valeur des énergies d'ancrages  $W_P$  et  $W_H$  respectivement.

Le calcul de l'énergie de bord dans le cas où  $h > h_c$  ne peut pas se calculer de manière simple puisque les angles  $\theta_P$  et  $\theta_H$  sont déterminés par les conditions aux limites (cf. chapitre 2). Nous avons donc effectué des calculs numériques pour voir l'évolution de la tension de ligne en fonction de la valeur des énergies d'ancrages. Les résultats sont présentés sur la figure ci-dessous (cf. fig. (5.18)).

On voit alors sur ces analyses numériques que si l'allure générale obtenue pour la tension de ligne est correcte, la saturation semble être moins marquée qu'expérimentalement (courbe rouge de la figure 5.18) si l'on ne prend en compte que la distorsion élastique d'éventail et de flexion. Ceci peut résulter de la modélisation d'un bord de domaine par un coin. Numériquement, ils nous est également impossible de bien séparer le cas où les longueurs d'extrapolation sont très proches (cas qui est peu probable- courbe noire) du cas où l'écart entre les longueurs d'extrapolation semble raisonnable (courbe rouge), c'est-à-dire  $L_H - L_P \approx 0.15 - 0.2 \mu\text{m}$ .

Le modèle simple que nous avons décrit permet néanmoins de comprendre qualitativement l'organisation d'un bord de domaine mais ne permet pas de discriminer entre une situation peu probable et une situation raisonnable.

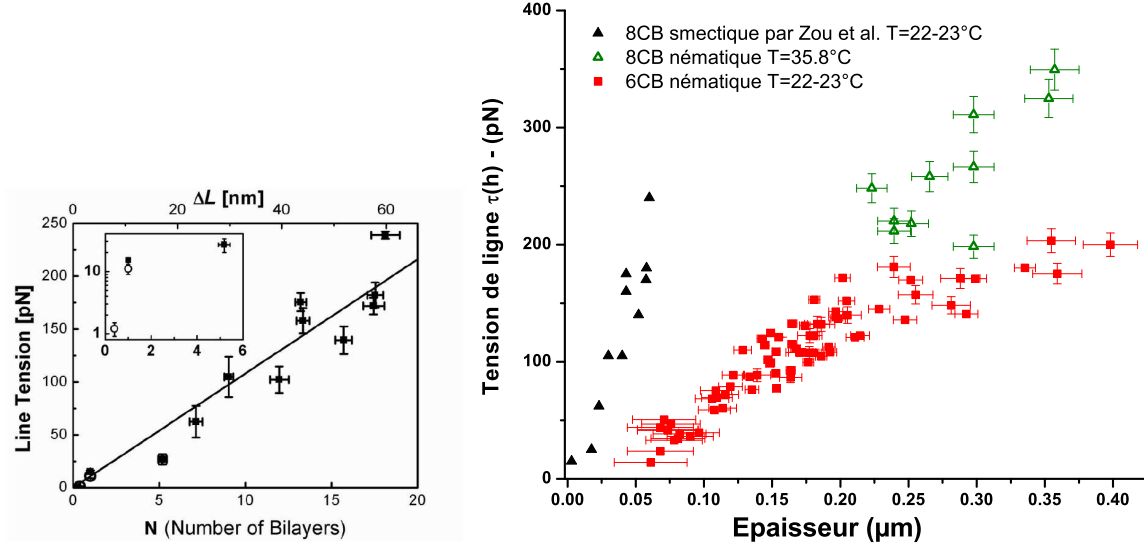


**Fig. 5.18:** Modèle de tension de ligne. La courbe rouge 1 correspond à  $L_H = 0.8 \mu m$  et  $L_P = 0.61 \mu m$ . Donc  $h_{c1} = 0.19 \mu m$ . La courbe noire 2 correspond à  $L_H = 0.8 \mu m$  et  $L_P = 0.799 \mu m$ . Donc  $h_{c1} = 0.001 \mu m$ .  $\theta_H$  et  $\theta_P$  sont les angles polaires planaire et homéotrope dans les deux cas 1 et 2.

## 5.6 Comparaison tension de ligne smectique/nématique

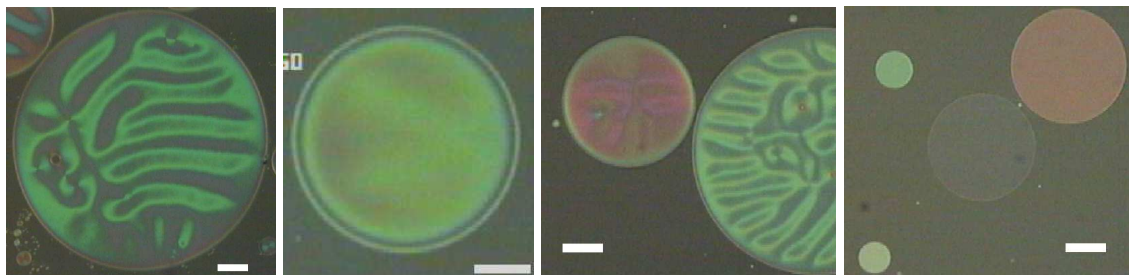
Zou *et al.* [22] ont mesuré la tension de ligne de domaine smectique de 8CB sur l'eau en visualisant les relaxations après déformation au microscope à angle de Brewster. En phase smectique, les films sont organisés en bicouches superposées. Le raccord à la tricouche du 8CB en phase smectique reste cependant mal compris et des mécanismes de repliement de couches ont été proposés [14]. Les mesures de Zou *et al.* permettent de connaître la tension de ligne d'un domaine de 8CB sur l'eau en phase smectique jusqu'à 60 nm d'épaisseur. Les données obtenues sont indiquées et comparées à nos points expérimentaux sur la figure (5.19). Nous avons effectué des mesures de tension de ligne pour le 8CB en phase nématique à  $T = 35.8^\circ C$ . Les points se situent légèrement au-dessus des points obtenus pour le 6CB pour les fortes épaisseurs. La différence de valeur de tension de ligne observée entre les points du 8CB en phase smectique et le 8CB en phase nématique semble indiquer que les organisations des bords de domaine sont très différentes. L'augmentation de tension de ligne par unité d'épaisseur dans le cas smectique est :  $3.3 \text{ mN/m}$  tandis que cette augmentation est réduite à  $\approx 0.7 \text{ mN/m}$  dans le cas nématique. L'augmentation de tension de ligne dans le cas du 8CB en phase smectique correspond alors à environ 11 pN par bicouche ajoutée. Cette valeur est donc très proche de la tension de ligne tricouche/monocouche trouvée par Lauger *et al.* [16] et Zou *et al.* [22]. La tension de ligne dans le cas smectique caractérise la distorsion élastique autour d'une dislocation coin. Cette distor-

sion élastique est proportionnelle au vecteur de Burgers qui dans le cas des films de Langmuir s'identifie directement à l'épaisseur du domaine  $\Delta L$  si on suppose qu'une dislocation simple existe.



**Fig. 5.19:** *Gauche* : Données de Zou et al. (D'après [22]). Tension de ligne du 8CB en phase smectique à température ambiante. *Droite* : Comparaison entre le cas smectique (8CB) et les données obtenues pour le 6CB et le 8CB en phase nématique (données statiques et dynamiques).

Le modèle de *Oswald et Holyst* [22] utilisé par *Zou et al.* permet également de calculer la position de la dislocation et d'en déduire un angle caractéristique du bord des domaines. *Zou et al.* ont estimé à  $60^\circ$  cet angle. Le bord d'un domaine smectique est donc nettement plus incliné qu'un bord nématique. Ceci peut être confirmé qualitativement par une simple observation en lumière blanche puisqu'on peut identifier clairement un halo blanc (correspondant aux teintes de Newton) autour d'un domaine nématique alors que celui-ci n'apparaît presque pas dans le cas du 8CB smectique (cf. fig. (5.20)). Dans le cas smectique, le repliement des bicouches en bord de domaine va être à l'origine d'une valeur élevée de tension de ligne. Il est également intéressant d'observer ce qu'il se passe au dessus de  $T_{NI}$ . Dans ce cas la notion d'ancrage et de transition d'ancrage induite par confinement n'est plus pertinente. On s'attend donc à un bord de domaine encore plus large que dans le cas nématique, ce qui semble être confirmé expérimentalement.



**Fig. 5.20:** *En partant de la gauche : 6CB en phase nématique ; 6CB en phase isotrope ; 8CB en phase nématique ( $T \approx 36^\circ\text{C}$ ) ; 8CB en phase smectique. Le rectangle blanc a une longueur de  $100\ \mu\text{m}$  pour chacune des images.*

## 5.7 Conclusions et conséquences pour la phase striée

Nous avons dans ce chapitre présenté des mesures de tension de ligne utilisant différentes méthodes. Tout d'abord la méthode statique nous a permis d'effectuer des observations sur des domaines isolés. Elle s'est avérée très utile pour les domaines de faibles épaisseurs pour lesquels il est difficile d'observer des phénomènes de coalescence et d'étudier une relaxation du périmètre. En revanche, la tension de ligne pour les domaines les plus épais a été étudiée après un phénomène de coalescence. Cette complémentarité permet d'obtenir des points jusqu'à des épaisseurs de  $\approx 0.4\ \mu\text{m}$ . Au bord du domaine nématique, un gradient d'épaisseur existe et empêche les stries de se former. Nous avons montré qu'un modèle basé sur une orientation planaire du bord permettait de rendre compte de l'augmentation linéaire de la tension de ligne pour les faibles épaisseurs. Ceci nous permet de donner une valeur limite inférieure de  $h_c = L_H - L_P$  dans le cas du 6CB sur l'eau. Considérant la dispersion des points expérimentaux, on peut évaluer  $h_c \geq 0.15 - 0.2\ \mu\text{m}$ . Les stries, on l'a vu, existent pour le 6CB sur eau pour des épaisseurs allant de quelques dizaines de  $\text{nm}$  à  $0.55\ \mu\text{m}$ . Ceci montre donc que  $h_c$  ne peut pas être une valeur limite inférieure pour l'existence des stries. Nos mesures confirment donc l'approche qualitative développée au chapitre précédent :  $h_c > h_{\min}^{\text{stries}}$ .

En complément de ces informations, les mesures de tensions de ligne obtenues pour le 8CB permettent d'estimer et de comparer les énergies d'ancrages à l'air pour les  $nCB$ . Ceci peut donc constituer une méthode de mesure de l'énergie d'ancrage et de l'épaisseur critique  $h_c$  pour d'éventuels développements futurs.



# Bibliographie

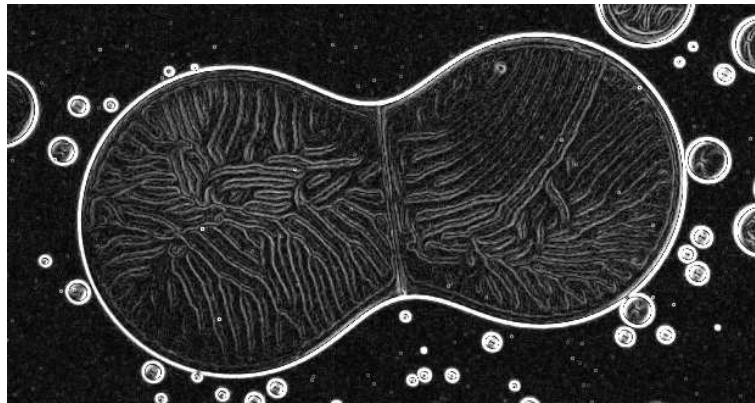
- [1] B. Widom - *J.Phys.Chem.* **99**, pp. 2803 (1995).
- [2] K. Koga & B. Widom - *J.Chem.Phys.* **127**, pp. 064704 (2007).
- [3] J. S. Rowlinson & B. Widom - *Molecular Theory of Capillarity*, Oxford University Press (1982).
- [4] H.M. McConnell - *J.Phys.Chem.* **94**, pp. 4728 (1990).
- [5] D.J. Benvegnu & H.M. McConnell - *J.Phys.Chem.* **96**, pp. 6820 (1992).
- [6] D.J. Keller, H.M. McConnell & V.T. Moy - *J.Phys.Chem.* **90**, pp. 2311 (1986).
- [7] H. Stone & H.M. McConnell - *Proc. Roy. Soc. London. Series A* **448**, pp. 97 (1995).
- [8] L. Zou, J. Wang, P. Basnet & E.K. Mann - *Phys.Rev.E.* **69**, 3, pp. 474 (2007).
- [9] E.K. Mann, S. Hénon, D. Langevin, J. Meunier & L. Léger - *Phys.Rev.E.* **51**, 6, pp. 5708 (1995).
- [10] S. Riviere, S. Hénon, J. Meunier, G. Albrecht, M.M. Boissonnade & A. Baszkin - *Phys.Rev.Lett.* **75**, 13, pp. 2506 (1995).
- [11] J. Xue, C.S. Jung & M. W. Kim - *Phys.Rev.Lett.* **69**, 3, pp. 474 (1992).
- [12] P. Schmitz & H. Gruler - *Europhys. Lett.* **29**, 6, pp.451 (1995).
- [13] V. Voegel & D. Mobius - *J. Colloid Interface Sci.* **126**, pp.408 (1988).
- [14] M.N.G. de Mul & J.A. Mann - *Langmuir* **80**, 11, pp.3292 (1995).
- [15] M.C. Fridenberg, G.C. Fuller, C.W. Frank & C.R. Robertson - *Langmuir* **10**, pp.1251 (1994).
- [16] J. Lauger, C.R. Robertson, C.W. Frank & G.C. Fuller- *Langmuir* **12**, pp.5630 (1996).
- [17] M. Ibn-Elhaj, H. Rieglerq, H.Möhwald, M. Schwendler & C.A. Helm- *Phys. Rev. E* **56**, 2, pp.1844 (1997).
- [18] S. Bardon, R. Ober, F. Vandenbrouck, M-P. Valignat, A-M. Cazabat & J. Daillant- *Phys. Rev. E* **59**, 6, pp.6808 (1999).
- [19] M-P. Valignat, S. Vilette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette & A-M. Cazabat- *Phys. Rev. Lett* **77**, 10, pp.1994 (1996).
- [20] L. Xu, M. Salmeron & S. Bardon- *Phys. Rev. Lett* **84**, 7, pp.1519 (2000).
- [21] S. Bardon, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2000 *Organisation des cristaux liquides au voisinage d'une surface solide.*
- [22] R. Holyst & P. Oswald- *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, pp.1515 (1995).





## Chapitre 6

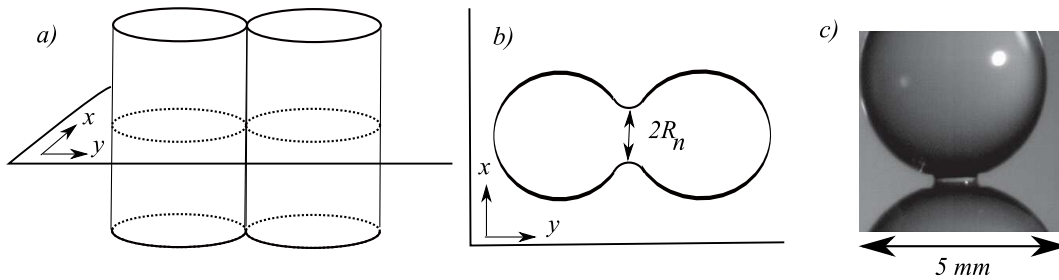
# Coalescence contrôlée par la tension de ligne



Nous avons analysé au chapitre précédent la relaxation des domaines après un phénomène de coalescence pour déterminer une valeur de tension de ligne. Nous avons postulé que la dynamique était identique à celle obtenue pour des petites déformations. Dans ce chapitre, nous allons étudier en détail les processus physiques qui gouvernent la dynamique d'une coalescence. Le fait que dans notre cas, la coalescence soit contrôlée par la tension de ligne et non par la tension de surface nécessite une analyse spécifique. Nous essayerons de présenter une approche simple basée sur des raisonnements en loi d'échelle pour comprendre la dynamique dès les premiers instants, jusqu'à la relaxation finale. Nous verrons alors que notre système permet de visualiser des phénomènes difficilement observables à trois dimensions.

Rien de plus simple que la coalescence de deux gouttes d'eau, et pourtant la physique qui gouverne la dynamique de ce processus est complexe. Ceci explique les très nombreuses études qui se sont intéressées à ce problème. La coalescence avait suscité par exemple l'intérêt de *Rayleigh* [1] et de *Reynolds* [2]. Aujourd'hui encore, ce problème continue d'intéresser la communauté scientifique notamment grâce aux récents développements techniques et numériques qui permettent d'atteindre des instants toujours plus proches du contact initial. L'instant initial de la coalescence entre deux gouttes provoque une inversion de ménisque, qui peut être vue mathématiquement comme une singularité. Dès lors l'hydrodynamique qui en résulte est souvent complexe et des analyses numériques sont utiles pour résoudre le problème correctement. D'un point de vue industriel, la coalescence intervient aussi bien dans les processus de séparation de phase au sein des dispersions que dans les procédés liés à la fusion entre deux alliages métalliques ou entre deux poudres (processus dits de "*sintering*"). Bien qu'étudiée depuis longtemps, des approches relativement récentes (années 1990-2000) ont permis de caractériser la dynamique aux temps courts. La dynamique d'une coalescence résulte de plusieurs facteurs tels que la viscosité des fluides qui coalescent, la viscosité du fluide extérieur, le fait que les gouttes soient ou non posées sur un substrat. Ces différents facteurs génèrent une grande variété de comportements. On distinguera notamment le régime visqueux (dynamique contrôlée par la dissipation visqueuse) du régime inertiel (dynamique contrôlée par la dissipation inertielle).

Dans un premier temps, nous revenons sur les récentes approches théoriques qui traitent de la coalescence contrôlée par la tension de surface avec un fluide extérieur de viscosité nulle (cas de deux gouttes entourées d'air par exemple). Nous discuterons ensuite des particularités de notre système et de l'influence d'un fluide extérieur de viscosité non nulle.



**Fig. 6.1:** a) Coalescence de deux cylindres vue de profil. Cas traité par Hopper. b) Mêmes cylindres en vue de dessus. c) Coalescence entre 2 gouttes sphériques (ici PDMS) entourées d'air. (D'après [12]).

## 6.1 Coalescence contrôlée par la tension de surface

Le premier régime que nous considérons lors de la coalescence entre deux gouttes est le régime où la dynamique est contrôlée par la dissipation visqueuse au sein des gouttes : c'est le

**régime visqueux.** Ce régime a été traité théoriquement par *Hopper*<sup>1</sup>. En reprenant les travaux de *Frenkel* et en montrant les limites des approximations faites par ce dernier, *Hopper* [3, 4, 5] proposa un modèle pour expliquer la coalescence entre deux cylindres infiniment longs entourés d'un fluide de viscosité nulle (cf. fig (6.1)). Aux temps courts, la coalescence est contrôlée par l'équilibre entre le terme moteur lié à la tension de surface et le terme de dissipation visqueuse dans chaque cylindre. En notant  $R_0$  le rayon initial des cylindres,  $\eta_{cyl}$  leur viscosité et  $\gamma_{cyl}$  la tension interfaciale entre le fluide et le milieu extérieur, *Hopper* a caractérisé l'évolution de la jonction entre les deux cylindres et a montré qu'aux temps courts la demi-largeur de la jonction  $R_n$  évoluait comme :

$$\frac{\pi \cdot R_n}{\ln(8 \cdot R_0 / R_n)} = \frac{\gamma_{cyl} t}{\eta_{cyl}}$$

Cette expression n'est valable que pour  $R_n \ll R_0$ . En prenant les termes dominants aux temps courts, on obtient pour l'évolution de  $R_n$  en fonction du temps lors d'un régime visqueux :

$$(6.1) \quad R_n = -\frac{\gamma_{cyl} t}{\pi \eta_{cyl}} \cdot \ln\left(\frac{\gamma_{cyl} t}{\eta_{cyl} R_0}\right)$$

Le cas traité par *Hopper* est équivalent à une coalescence à deux dimensions (2D). *Eggers et al.* [7] ont montré théoriquement que le cas tridimensionnel de la coalescence entre deux gouttes (3D) était aux temps courts équivalent au cas bidimensionnel (2D), et en particulier les mêmes lois d'évolution pour  $R_n$  sont obtenues aux temps courts.

Expérimentalement, la majorité des études s'est intéressée au cas de la coalescence 3D entre deux gouttes de liquide (cf. fig (6.1) par exemple). La coalescence entre deux gouttes d'un fluide peu visqueux tel que l'eau ne permet pas d'observer un régime visqueux. En effet, la dynamique juste après le contact est déterminée par la valeur du nombre de Reynolds qui aux temps courts prend la forme  $Re = \rho \cdot R_n \cdot V / \eta$ , où  $V = dR_n/dt$  est la vitesse du pont de liquide et  $\rho$  la masse volumique du liquide. Au début de la coalescence,  $R_n$  est très petit et en prenant  $V$  de l'ordre de la vitesse capillaire  $V \approx \gamma/\eta$ , on trouve que le nombre de Reynolds est très inférieur à l'unité juste après le contact :  $Re \ll 1$ . La dynamique est donc bien visqueuse aux temps courts.

Cependant, la transition vers un régime inertiel se faisant pour  $Re \approx 1$ , le régime inertiel dans le cas de l'eau devient important pour des longueurs caractéristiques :  $\tilde{L} = \frac{\eta^2}{\rho \cdot \gamma} \approx 10^{-8} m$  et pour des temps  $\tilde{t} = \tilde{L}/V$  :  $\tilde{t} = \frac{\eta^3}{\rho \cdot \gamma^2} \approx 2 \cdot 10^{-10} s$ . Le régime visqueux  $Re \leq 1$  dans le cas d'une coalescence entre deux gouttes d'eau est donc inobservable expérimentalement.

La dynamique dans le cas des fluides peu visqueux est alors rapidement déterminée par l'équilibre entre les forces inertielles ( $\rho \cdot V^2$ ) et les forces capillaires ( $\gamma/(R_n^2/R_0)$ ) comme indiqué dans les

---

<sup>1</sup>Il peut y avoir une ambiguïté sur les processus de dissipation visqueuse. On peut effectivement considérer la dissipation visqueuse au sein du fluide qui coalesce mais aussi la dissipation au sein du fluide extérieur si celui ci est visqueux. Nous montrerons par la suite que la dynamique reste la même dans les deux cas à un facteur de proportionnalité près. Nous ne discuterons donc pas en détail ce point ici.

références [7, 8] : c'est un **régime inertiel**. On obtient donc une évolution en racine du temps [7, 8] :

$$R_n \approx \left( \frac{\gamma \cdot R_0}{\rho} \right)^{1/4} \cdot \sqrt{t}$$

Pour observer le régime visqueux, il faut décaler la transition visqueux-inertiel vers des longueurs et des temps appréciables expérimentalement. On peut alors soit augmenter fortement la viscosité des fluides [11] ; soit abaisser la tension de surface en utilisant des mélanges colloïdes/polymères qui permettent d'obtenir des tensions de surface entre une "phase liquide" riche en colloïde et une "phase gazeuse" (pauvre en colloïde) environ un million de fois plus faible que pour les fluides usuels [12] :  $\gamma \approx 10^{-7} \text{ N/m}$ . Les lois obtenues expérimentalement sont voisines d'une loi linéaire  $R_n \approx \frac{\gamma t}{\eta}$ . La gamme étudiée ne permet pas de confirmer la présence d'une correction logarithmique trouvée dans [7] et présente dans l'expression (6.1).

### 6.1.1 Coalescence à deux dimensions : particularités de notre système

Le cas qui nous intéresse est celui de la coalescence à  $2D$ . Pour se rapprocher d'un cas purement bidimensionnel, on peut déposer des gouttes sur un substrat. Dès lors, la notion de mouillage devient importante et suivant le substrat utilisé (solide ou liquide) des dynamiques complètement différentes peuvent exister.

*Burton et al.* [29] ont étudié la similitude entre les cas bidimensionnel et tridimensionnel dans le cadre de lentilles d'alcane en mouillage partiel sur l'eau. Dans ce cas, les lentilles d'alcane (octane, décane et dodécane) forment un angle de contact compris entre  $16^\circ$  et  $46^\circ$ . La dynamique observée est pratiquement identique au cas des gouttes de liquide à  $3D$  (régime visqueux puis régime inertiel), à ceci près que le paramètre d'étalement remplace la tension de surface.

Contrairement à cette étude, notre système est en mouillage total. Le raccord avec le substrat se fait avec un angle très faible ( $\alpha \approx 0.5^\circ$ , cf. chapitre 4) comparé à celui des lentilles d'alcane. Les domaines nématiques sont très minces alors que les lentilles d'alcane obtenues sont relativement épaisses [29]. La situation des lentilles d'alcane n'est donc pas réellement bidimensionnelle et on peut s'attendre à ce que la dissipation visqueuse en volume au sein de chaque lentille d'alcane soit importante.

La présence d'une sous-phase pose également la question de l'importance du milieu extérieur. *Eggers et al.* [7] ont montré que la présence d'un milieu extérieur de viscosité non nulle ne modifiait la dynamique que par un facteur de proportionnalité qui dépend du rapport entre la viscosité du fluide et celle du milieu environnant. Un milieu extérieur dans le cadre de la coalescence est par définition une situation où le fluide extérieur va être poussé par la croissance de la jonction, ce qui n'est pas le cas si la jonction croît dans le plan de l'interface alors que la sous-phase est en dessous de la jonction. Nous reviendrons sur cette différence entre milieu extérieur et sous-phase dans notre analyse, en particulier quand nous regarderons l'influence d'un film plus épais que la tricouche autour des domaines nématiques. On peut tout de même déjà signaler que la présence

d'un substrat liquide peut autoriser une dissipation dans la sous-phase. Il faudra certainement prendre en compte cette dissipation dans notre analyse puisque nous avons vu aux temps longs que la dissipation dans la sous-phase déterminait le temps de relaxation vers une forme circulaire (cf. chapitre 5).

Une étude de la coalescence en mouillage total a été effectuée avec des gouttes de PDMS mouillant parfaitement un wafer de silicium [21]. Le système est presque bidimensionnel et la dynamique est purement visqueuse. Contrairement aux études précédentes, l'évolution de  $R_n$  n'est pas linéaire mais suit une loi de puissance  $R_n \approx \sqrt{t}$ . *Ristenpart et al.* [21] ont montré que la dynamique était très dépendante de l'épaisseur centrale et du rayon de leurs gouttes. Dans leur étude, la présence d'un substrat impose des conditions aux limites spécifiques. Alors que pour un substrat liquide, la vitesse n'est pas forcément nulle au niveau de l'interface liquide, dans le cas d'un substrat solide les conditions aux limites imposent une vitesse nulle<sup>2</sup>. Les gradients de vitesse sur substrats solides peuvent donc être aussi importants horizontalement que verticalement. En ce qui concerne les gouttes de PDMS, la dynamique résulte d'une conservation de masse entre les flux radiaux liés à la loi de Tanner et les flux orthoradiaux.

Dans notre système, en revanche, les domaines nématiques sont au repos sur un substrat liquide et aucune vitesse initiale n'est présente.

Toutes les études présentées précédemment (lentilles d'alcane, gouttes d'eau, gouttes de PDMS, ...) traitent de la coalescence contrôlée par la tension de surface. Dans notre cas, la forme des domaines est déterminée par la tension de ligne entre le film nématique et la tri-couche. Lors de la création d'un contact, c'est donc une différence de pression de film reliée à la tension de ligne qui va être le moteur de la coalescence. La coalescence contrôlée par la tension de ligne a été étudiée dans le cadre des films minces de copolymères [9] et des films de savons [10]. Alors que dans le deuxième cas, seule la fin du phénomène de coalescence a été étudié (relaxation vers une forme circulaire) pour en déduire des valeurs de viscosités de surface, la première étude semble être pilotée par des phénomènes de diffusion (les temps caractéristiques de cette étude étant de l'ordre de plusieurs centaines de minutes). Les temps caractéristiques de notre système sont beaucoup plus courts. D'autre part, la présence d'une sous-phase dans notre problème demande une analyse spécifique pour traiter les premières étapes de la coalescence bidimensionnelle contrôlée par la tension de ligne.

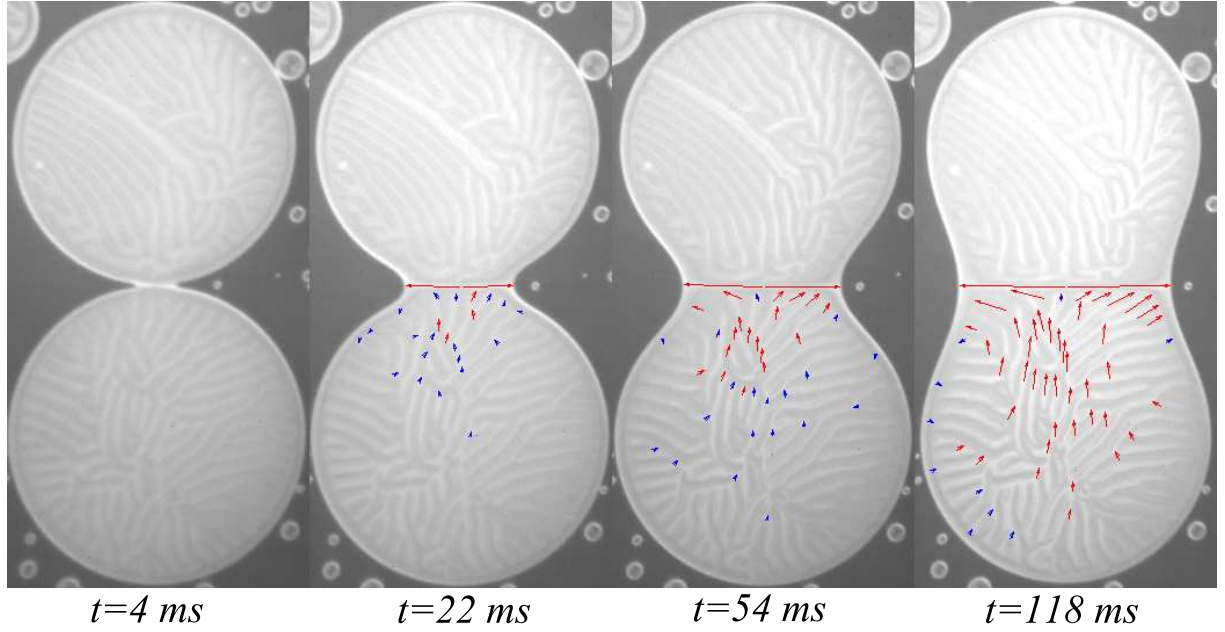
## 6.2 Echelles caractéristiques du problème

Nous essayons dans cette partie de définir les échelles caractéristiques du problème. Un exemple de coalescence est montré sur la figure suivante (cf. fig. (6.2)). L'intérêt de notre système est que les stries sont bien visibles entre polariseur et analyseur. On peut donc observer le déplacement des stries en fonction du temps et déterminer les flux au sein des domaines. Nous

---

<sup>2</sup>s'il n'y a pas glissement.

avons représenté les déplacements de certains points particuliers par rapport à leur position initiale. La taille des flèches indique alors l'importance du déplacement. Cette séquence nous permet de faire quelques remarques sur le processus de coalescence. D'une part, il apparaît clairement que la coalescence est un phénomène très local : les flux sont principalement localisés au niveau de la jonction entre les domaines. D'autre part, la majorité des stries conserve leur forme au cours de la coalescence. Ceci semble montrer que l'élasticité nématique n'est pas un paramètre déterminant. La coalescence semble donc être déterminée par les équations hydrodynamiques simples sans tenir compte des termes d'élasticité nématique.



**Fig. 6.2:** Coalescence : séquence d'images (500 images/s). Les stries sont clairement visibles. Le temps après le contact initial est indiqué sous chaque image. Dimensions de chaque image :  $219 \mu m \times 506 \mu m$ . Les flèches représentent les déplacements  $dr$  de stries par rapport à leur position initiale. Flèches rouges :  $dr > 6 \mu m$ . Flèches bleues :  $6 \mu m > dr > 2.5 \mu m$ . Les valeurs limites de  $6 \mu m$  et  $2.5 \mu m$  sont arbitraires mais des structures similaires de flux sont obtenues si ces valeurs sont changées. Les déplacements inférieurs à  $2.5 \mu m$  n'apparaissent pas et sont attribués à des erreurs de positionnement.

Les domaines considérés ont tous des épaisseurs inférieures à  $0.5 \mu m$  alors que le rayon des domaines est au moins de l'ordre de  $100 \mu m$ . Le système peut donc être considéré comme bidimensionnel et l'équation de Navier-Stokes à 2 dimensions nous permettra de décrire la dynamique.

Nous négligeons le terme instationnaire dans l'équation car nous supposons que la dynamique est quasi-stationnaire tout au long de la coalescence. Les dynamiques observées sont assez lentes comme nous allons le voir.

$$(6.2) \quad \sigma \cdot [V_s \cdot \nabla_s] V_s = -\nabla_s \Pi + \eta_s \Delta V_s - \eta_b \left[ \frac{dV_s}{dz} + \nabla_s v_z \right]_{z=0}$$

Dans cette équation, le membre de gauche correspond aux termes inertiels où  $\sigma = \rho \cdot h$  est la masse surfacique de cristal liquide. Les indices  $s$  rendent compte des termes de surface parallèles à l'interface eau-nématique tandis que  $z$  fait référence à la direction normale à la surface.  $-\nabla_s \Pi$  correspond au gradient de pression de film.  $\eta_s \Delta V_s$  caractérise la dissipation visqueuse à deux dimensions.  $\eta_s$  représente alors une viscosité de surface de cisaillement tandis que le dernier terme de l'équation assure la continuité de la contrainte tangentielle à l'interface eau-nématique ( $z = 0$ ).

Les domaines nématiques coexistent sur l'eau avec une tricouche de molécules. Ces deux phases sont des phases denses. On peut raisonnablement faire une hypothèse d'incompressibilité.

$$\text{div}(V_s) = 0$$

Dans la sous-phase, la dynamique est décrite par les équations usuelles d'incompressibilité et de Stokes. En notant  $v$  la vitesse du fluide dans la sous-phase,  $\eta_b$  sa viscosité dynamique et  $P$  la pression, on a :

$$-\nabla P + \eta_b \Delta v = 0 \text{ et } \text{div}(v) = 0$$

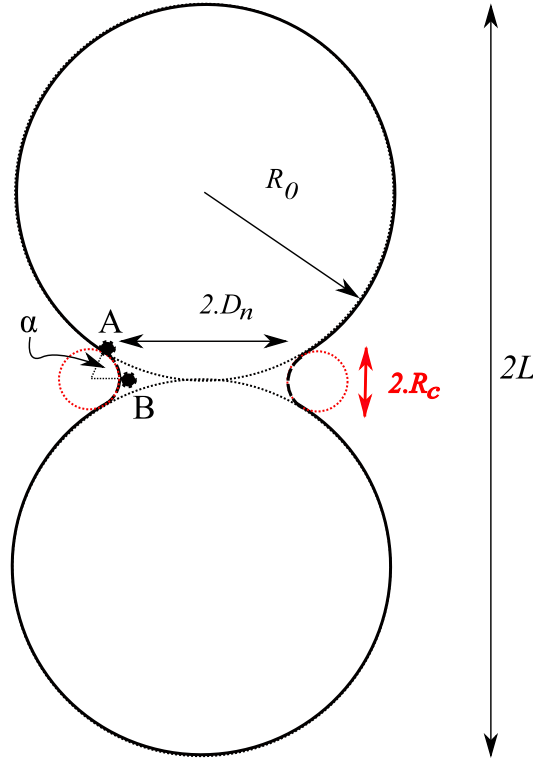
La résolution complète de toutes ces équations est délicate et nous allons caractériser les échelles et les temps caractéristiques impliquées dans la coalescence.

Dès qu'il y a contact entre les deux domaines, un ménisque se crée dont le rayon de courbure est  $R_c$  (cf. fig. (6.3)). Par des arguments géométriques simples, on peut relier  $R_c$  à  $R_0$  et  $D_n$ , le rayon initial des domaines et la demi-largeur de la jonction par la relation suivante :

$$(6.3) \quad R_c \approx \frac{D_n^2}{2R_0}$$

Cette relation n'est valable qu'aux temps courts, c'est-à-dire juste après le contact ( $D_n \ll R_0$ ). Pour des temps intermédiaires, on peut également utiliser la relation suivante :  $R_c \approx \frac{D_n^2}{2(R_0 - D_n)}$ . Cette dernière relation suppose que seul le ménisque - défini par  $R_c$  - évolue en gardant le centre des deux domaines fixes (dynamique uniquement dans le sens de la largeur). Or, on sait que c'est le périmètre total qui tend à être minimisé : il faudrait donc normalement prendre en compte la dynamique globale à la fois dans le sens de la largeur (dynamique du ménisque) et dans le sens de la longueur (dynamique de  $L$ ). Néanmoins, on peut considérer pendant une assez longue partie de la coalescence qu'il n'y a pas de déplacement dans le sens de la longueur, et notamment que la variation relative de  $D_n$  est bien plus importante que la variation relative de  $L$  au début de la coalescence (cf. fig. 6.4).





**Fig. 6.3:** Schéma géométrique de la coalescence. Il existe 3 longueurs caractéristiques  $R_0$ ,  $R_c$  et  $D_n$ . On a  $R_c \approx \frac{D_n^2}{2.(R_0 - D_n)}$  tant que  $D_n \ll R_0$ . A est un point d'inflexion et B appartient à la jonction.

Le système étant quasi-bidimensionnel, il est facile de vérifier la relation entre  $R_c$ ,  $D_n$  et  $R_0$  tout au long de la coalescence. Par analyse d'image, nous avons extrait le profil à chaque instant puis calculé le rayon de courbure local aux deux extrémités de la jonction (cf. fig. 6.4). La figure (6.5) donne un exemple d'une telle analyse. Les mesures de  $R_c$  sont en accord avec la relation géométrique pendant presque toute la durée de la coalescence. Il semble en effet que cette relation soit applicable jusqu'à  $D_n \approx 50\%R_0$  voire  $D_n \approx 70\%R_0$  (cf. fig. 6.5).

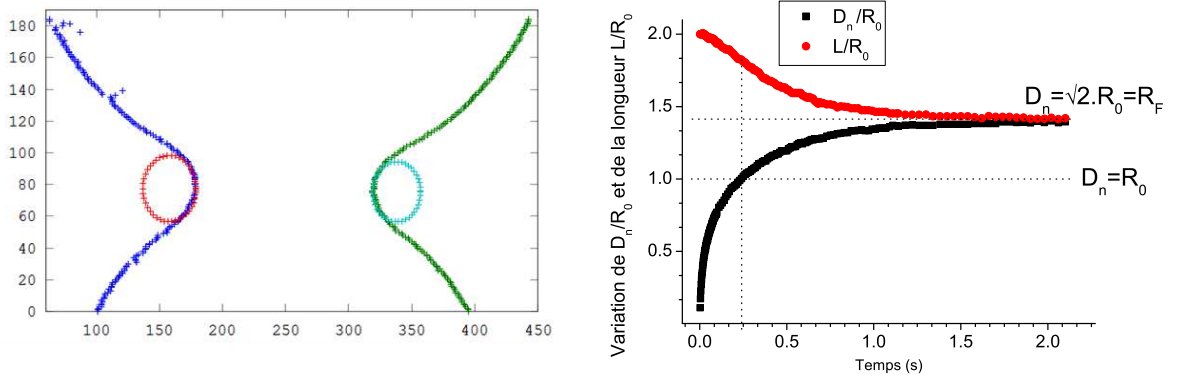
### Longueurs caractéristiques

A partir de la figure (6.3), le gradient de pression de film peut être évalué en estimant la différence de pression entre le point A et le point B. Le point B appartient à la jonction et caractérise la pression de film au niveau de la jonction. Le point A est un point d'inflexion. La courbure est donc nulle en ce point. Si on appelle  $\Pi_0$  la pression de film de la tricouche, on a donc les relations suivantes où  $\tau(h)$  est la tension de ligne d'un domaine nématique d'épaisseur  $h$  que nous avons caractérisée au chapitre précédent :

$$\Pi_A = \Pi_0 \text{ et } \Pi_B - \Pi_0 = -\frac{\tau(h)}{R_c}$$

On peut donc en déduire la différence de pression de film ainsi que le gradient  $\nabla_s \Pi$  qui est le moteur de la coalescence en supposant que la distance qui sépare A de B est proportionnelle



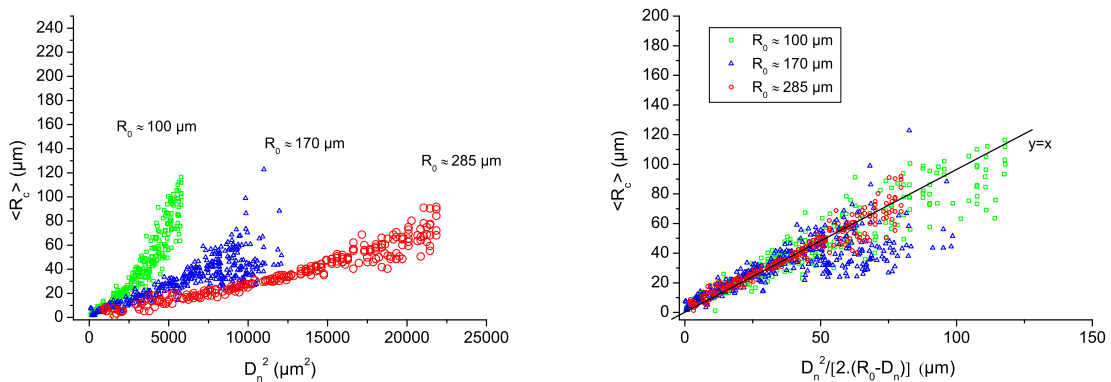


**Fig. 6.4:** *Gauche* : Exemple de mesure des rayons de courbure par analyse d'image. Echelles en  $\mu\text{m}$ . Les échelles verticale et horizontale ne sont pas identiques. *Droite* : Variation de  $D_n/R_0$  et  $L/R_0$  en fonction du temps au cours d'une coalescence.

à  $R_c$  :  $d_{AB} \approx \alpha R_c$  où  $\alpha$  est l'angle entre  $A$  et  $B$  (cf. fig. 6.3). On notera que la distance  $AB$  au temps longs tend vers  $R_0$  car  $\alpha$  tend vers 0 alors que  $R_c$  tend vers l'infini (cf. annexe).

$$-\nabla_s \Pi \approx -\frac{\Delta \Pi}{\alpha R_c} \approx -\frac{\tau(h)}{\alpha R_c^2}$$

$R_c$  apparaît comme une échelle caractéristique naturelle du problème. En ce qui concerne la dissipation, plusieurs possibilités sont à envisager. Il peut y avoir une dissipation visqueuse en surface caractérisée par le terme  $\eta_s \Delta_s V_s$  dans l'équation de Navier-Stokes. Une dissipation inertielle peut être dominante si le nombre de Reynolds est supérieur à 1. Enfin, on a vu (cf. chapitre 5) qu'aux temps longs, la dissipation s'effectuait principalement dans la sous-phase exprimée dans le dernier terme du membre de droite de l'équation de Navier-Stokes.



**Fig. 6.5:** *Gauche* : Mesures des rayons de courbure pour 3 coalescences avec des rayons  $R_0$  différents. *Droite* : Remise à l'échelle des rayons de courbure en fonction de  $D_n^2/(2 \cdot (R_0 - D_n))$ . La valeur moyenne  $\langle R_c \rangle$  correspond à la moyenne entre les mesures effectuées à droite ou à gauche de la jonction (cf. fig. (6.4))

Afin de comparer les différents termes, nous avons utilisé une hypothèse qui permet de se rendre compte de la dynamique dans la sous-phase. Nous supposons que tout se passe comme si le champ de vitesse était amorti exponentiellement dans la sous-phase sur une longueur de pénétration<sup>3</sup>. Cette hypothèse a déjà été utilisée avec succès auparavant [18, 19, 20, 17] pour caractériser l'étalement de monocouche sur un liquide. Selon cette hypothèse, nous avons à la surface :

$$\left[ \frac{\partial V_s}{\partial z} \right]_{z=0} = \frac{V_s}{\xi \cdot R^*}$$

Dans cette équation,  $\xi \cdot R^*$  correspond à une profondeur de pénétration dans la sous-phase. Dans le cas d'une sous-phase très peu profonde, cette profondeur de pénétration est égale à l'épaisseur  $h_{eau}$ . En revanche dans le cas où  $h_{eau} \gg R_0$  (dans notre cas,  $h_{eau} \approx 1 \text{ cm}$ ) la profondeur de pénétration est liée à une longueur caractéristique de l'écoulement  $R^*$ . Dans notre cas, une longueur dynamique caractéristique du problème est la distance  $AB \approx \alpha R_c$ . Le dernier terme de l'équation de Navier-Stokes s'exprime donc simplement par  $-\eta_b \cdot V_s / (\xi \cdot \alpha R_c)$  puisqu'on néglige tout flux vertical.

On peut ainsi analyser le poids de chaque terme présent dans l'équation de Navier-Stokes et en déduire les dynamiques. Le nombre de Reynolds à deux dimensions compare les effets inertiels  $\sigma V_s^2 / \alpha R_c$  et visqueux à 2 dimensions  $\eta_s V_s / (\alpha R_c)^2$  et s'exprime par<sup>4</sup> :

$$Re_{2D} = \frac{\alpha \cdot \sigma \cdot R_c V_s}{\eta_s}$$

On peut également estimer le nombre de Reynolds à 3 dimensions qui compare les effets inertiels à la dissipation visqueuse dans la sous-phase :

$$Re_{3D} = \frac{\sigma \cdot \xi V_s}{\eta_b}$$

La dissipation visqueuse à 3 dimensions sera dominante devant la dissipation visqueuse à 2 dimensions si :

$$\xi \alpha \eta_b R_c \gg \eta_s$$

Notre raisonnement est un raisonnement en loi d'échelle et par souci de simplicité, nous négligeons dans la suite la variation de l'angle  $\alpha$  en fonction de  $D_n$  qui ne s'exprime pas simplement (cf. annexe), ainsi que le rôle joué par la constante  $\xi$ . Les nouveaux nombres de Reynolds deviennent :

$$Re_{2D} = \frac{\sigma \cdot R_c V_s}{\eta_s}$$

$$Re_{3D} = \frac{\sigma \cdot V_s}{\eta_b}$$

---

<sup>3</sup>On pourra par exemple se référer au cas des ondes longitudinales se propageant à la surface d'un fluide où en eau peu profonde, la taille caractéristique des trajectoires décroît linéairement avec la profondeur tandis qu'en eau profonde, elle décroît exponentiellement avec la profondeur [27].

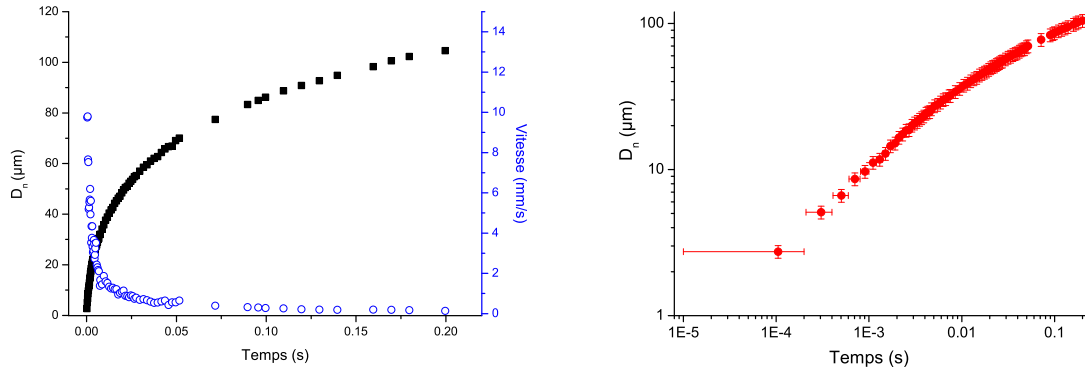
<sup>4</sup>On rappelle que  $\sigma = \rho \cdot h$

La dissipation visqueuse dans la sous-phase devient dominante devant la dissipation en surface pour  $D_n \ll R_0$  quand :

$$\eta_b R_c \gg \eta_s \Rightarrow \eta_b \cdot \frac{D_n^2}{R_0} \gg \eta_s$$

### 6.3 Dynamique d'une coalescence contrôlée par la tension de ligne

Afin d'identifier les différents types de dissipation nous donnons un exemple de coalescence et analysons la dynamique sur la figure (6.6). La vitesse de la jonction au début de la coalescence est de l'ordre de  $10 \text{ mm/s}$  et elle ne cesse de décroître. Nous pouvons en déduire les valeurs des nombres adimensionnés présentés précédemment.



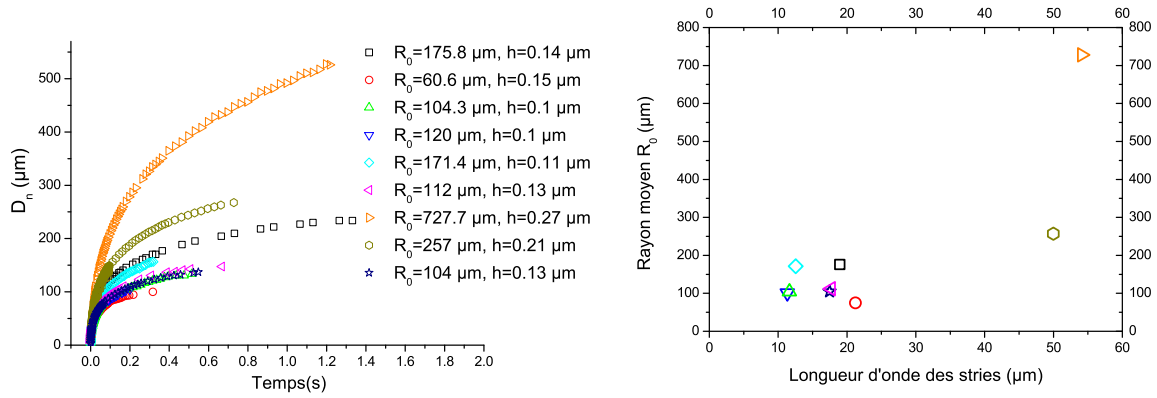
**Fig. 6.6:** *Gauche* : Evolution temporelle de  $D_n$  et de la vitesse  $V_s = dD_n/dt$  en échelle linéaire.  $h = 0.11 \mu\text{m}$  et  $R_0 = 120 \mu\text{m}$ . Observation à une cadence de 5000 images par seconde. *Droite* :  $D_n$  en fonction du temps en échelle log-log.

En prenant comme valeur de viscosité de surface une valeur typique trouvée dans les systèmes de monocouches  $\eta_s \approx 10^{-8} \text{ Pa.s.m}$  [15] et comme masse volumique  $\rho_{6CB} \approx 1000 \text{ kg/m}^3$  avec  $\sigma \approx \rho \cdot h$ , nous obtenons  $Re_{2D} \approx 2 \cdot 10^{-5} \ll 1$  si la longueur caractéristique  $D_n \approx 2 - 3 \mu\text{m}$  ce qui correspond aux premières valeurs obtenues. En faisant de même pour  $Re_{3D}$ , nous obtenons  $Re_{3D} \approx 10^{-3}$ . Les dynamiques sont donc dominées par la dissipation visqueuse bidimensionnelle et/ou dans la sous-phase. En analysant la demi-largeur  $D_n$  critique à partir de laquelle la dissipation visqueuse se fait principalement dans la sous-phase on obtient  $D_n \text{ critique} \approx 35 \mu\text{m}$ . Si l'on utilise la formule (cf. 6.3) de  $R_c$  on obtient le même ordre de grandeur  $D_n \text{ critique} \approx 26 \mu\text{m}$ . La dynamique est donc rapidement dominée par la dissipation dans la sous-phase.

La figure de droite (cf. fig. 6.6) montre une représentation logarithmique de l'évolution de  $D_n$ . Les cadences (nombre d'images/s) utilisées sont comprises entre 3000 images/s et 5000 images/s. Dans le cas de la figure (6.6), l'écart temporel entre deux images est de  $200 \mu\text{s}$ . Les barres d'erreur horizontales indiquent l'influence de la variation du temps initial  $t_0$  de la coalescence quand on le fait varier dans l'intervalle de temps  $[190 \mu\text{s}; 0 \mu\text{s}]$ . Expérimentalement, il

est difficile d'aller plus rapidement que 5000 *images/s*. La caméra dont nous disposons permet pourtant d'atteindre des cadences de 200000 *images/s* à condition d'avoir un très bon éclairage et de ne s'intéresser qu'à une très petite région. Concernant l'éclairage, nous perdons beaucoup d'intensité lumineuse à cause des polariseurs et analyseurs qui nous permettent d'observer les stries et d'en déduire l'épaisseur et la tension de ligne du film. Il est donc important d'avoir un bon contraste. Les coalescences que nous avons regardées s'effectuent entre domaines nématiques sur l'eau. Le positionnement de la région d'intérêt est alors très délicat. Il est préférable d'avoir un champ de vision assez large.

Nous avons effectué plusieurs études dynamiques qui sont représentées ci-dessous, dans lesquelles  $R_0$  le rayon des domaines nématiques et  $\lambda$  la longueur des stries ont été variés. Ceci nous permettra de sonder la dynamique en fonction de  $R_0$ ,  $h$  et  $\tau(h)$  (cf.fig (6.7)).



**Fig. 6.7:** *Gauche* : Différentes coalescences observées en fonction de  $R_0$  et de la longueur d'onde moyenne  $\lambda$  des stries des deux domaines. *Droite* : Rayon  $R_0$  et longueur d'onde des domaines étudiées pour la coalescence.

### 6.3.1 Analyse des différents régimes visqueux

Nous analysons dans cette partie les différents régimes visqueux apparaissant dans la dynamique. Le calcul des différents nombres de Reynolds et des longueurs caractéristiques nous indique que la coalescence est d'abord pilotée par la dissipation visqueuse en surface ( $2D$ ) avant d'être dominée par la dissipation dans la sous-phase ( $3D$ ). *Schwartz et Knobler* [15] ont étudié l'écoulement de Poiseuille pour les systèmes de monocouches dans un canal microfluidique à la surface de l'eau. En appliquant une différence de pression de film constante et en observant les déplacements par fluorescence, ils ont montré que leur résolution (de l'ordre de la dizaine de microns) ne permettait pas d'identifier de régime visqueux bidimensionnel près des parois, lieu de la transition  $2D \rightarrow 3D$ . Il n'est donc pas évident d'observer cette transition.

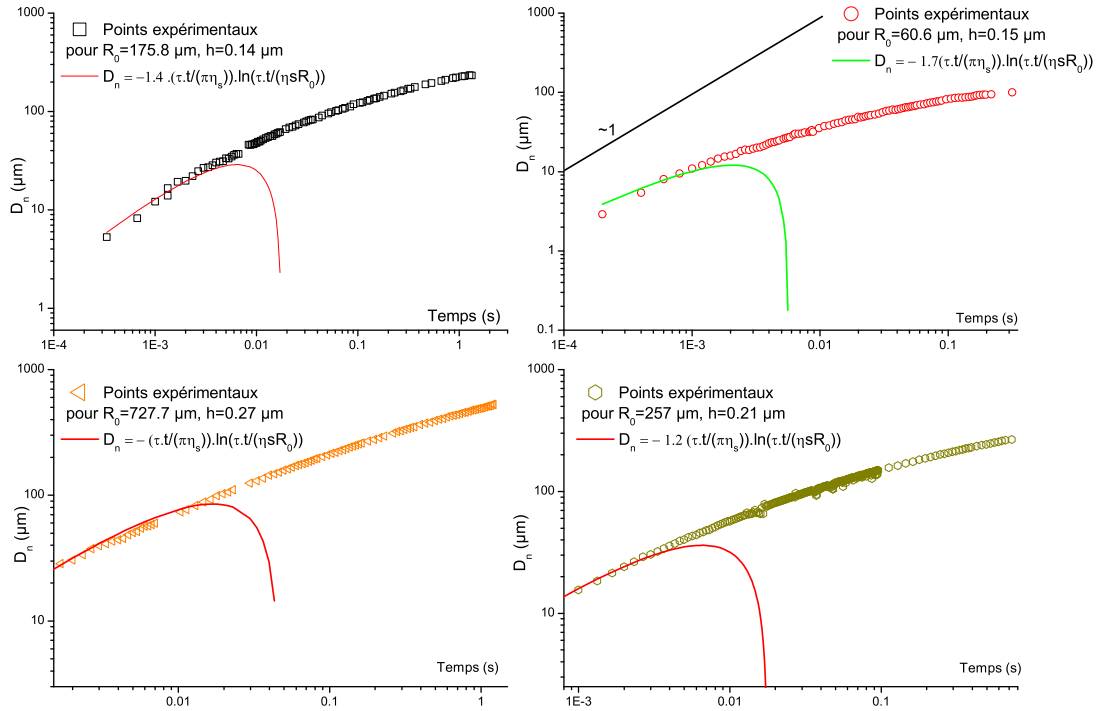
### Régime visqueux de surface

En équilibrant les termes moteurs de tension de ligne et la dissipation visqueuse en surface, nous obtenons comme relation pour  $D_n \ll R_0$  :

$$\frac{\eta_s \cdot V_s}{\alpha^2 R_c^2} \approx \frac{\tau(h)}{\alpha R_c^2} \Rightarrow V_s \approx \frac{\alpha \cdot \tau(h)}{\eta_s}$$

Nous pouvons dès à présent comparer l'ordre de grandeur de la vitesse initiale mesurée et celle obtenue par ce raisonnement. En prenant la valeur de tension de ligne obtenue pour  $h \approx 0.1 \mu m$ ,  $V_s$  est de l'ordre de  $80 pN/10^{-8} \approx 8 mm/s$  ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur trouvée expérimentalement ( $10 mm/s$ ). Une simple analyse dimensionnelle donne pour  $D_n$  :

$$D_n \sim \frac{\tau(h) \cdot t}{\eta_s}$$



**Fig. 6.8:** Comparaison des points expérimentaux avec le modèle dérivé de Hopper. Les ajustements sont faits avec  $\eta_s = 10^{-8} Pa.s.m$ , la valeur de tension de ligne provient des mesures effectuées au chapitre précédent. Les meilleurs ajustements en faisant varier le facteur de proportionnalité sont indiqués sur les graphiques.

Hopper a montré que dans le cas d'un écoulement de Stokes plan (sans terme inertiel) contrôlé par la tension de surface, une correction logarithmique existait. Dans notre cas, tout se passe comme si on remplaçait la tension de surface  $\gamma$  par la tension de ligne  $\tau(h)$  et la viscosité en

volume  $\eta$  par la viscosité de surface  $\eta_s$ . Dans le cas d'une coalescence pilotée par la tension de ligne et la viscosité de surface, on s'attend donc aux temps courts à :

$$(6.4) \quad D_n \approx \frac{\tau(h).t}{\pi\eta_s} \cdot \ln\left(\frac{\eta_s.R_0}{\tau(h)t}\right)$$

Cette expression ne permet de décrire que les premiers instants de la coalescence. De plus, nous avons dans cette analyse négligé la présence de la tricouche autour des domaines en supposant que la viscosité due à la phase nématique était très supérieure. Nous avons comparé les points expérimentaux au modèle dérivé de Hopper dans la figure (6.8). Nous avons utilisé comme viscosité de surface  $\eta_s = 10^{-8} \text{ Pa.s.m}$ . Dans le cas d'un film nématique, on peut estimer grossièrement la viscosité de surface effective par  $\eta_s \approx \eta_{6CB}.h$ , où  $h$  est l'épaisseur de film. On obtient dans ce cas,  $\eta_s \approx 6.10^{-9} \text{ Pa.s.m}$  pour une épaisseur de  $0.1 \mu\text{m}$  ce qui est du même ordre de grandeur que la viscosité de surface utilisée ici.

Si le modèle considéré (équation 6.4) permet de décrire relativement bien le début de la coalescence, il est incapable de caractériser la fin du processus. *Eggers et al.* [7] ont suggéré que cette expression n'était valable dans le cas des gouttes de liquides à 3D que pour des rayons  $R_n < 0.03.R_0$ .

### Régime visqueux en volume

Dès que  $\eta_b.R_c \gg \eta_s$ , la dissipation dans la sous-phase devient dominante. En procédant de la même manière, on en déduit que la dynamique est contrôlée par :

$$\frac{\eta_b.V_s}{\alpha\xi.R_c} \approx \frac{\tau(h)}{\alpha R_c^2} \Rightarrow V_s \approx \frac{\tau(h)}{\eta_b.R_c}$$

Pour simplifier le calcul, nous allons considérer deux cas extrêmes : le cas où  $D_n \ll R_0$  et le cas où  $D_n \approx R_0$ .

CAS OÙ  $D_n \ll R_0$

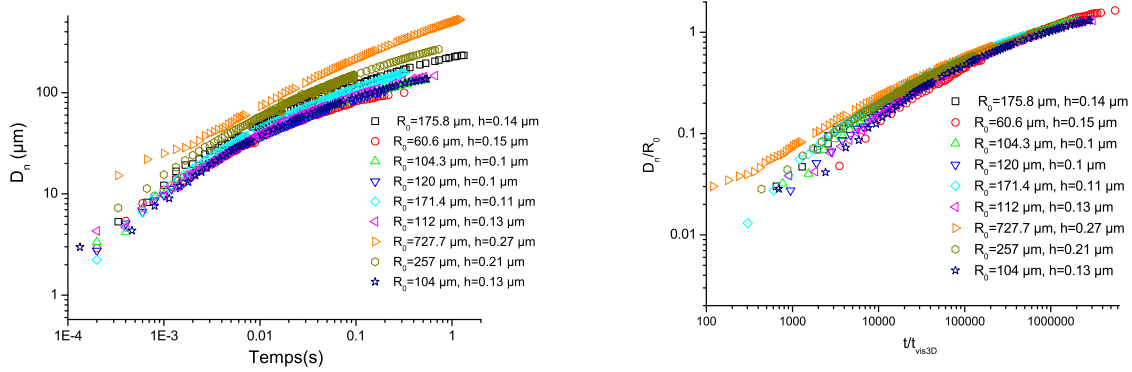
On a donc  $R_c \approx \frac{D_n^2}{2.R_0}$ . La dynamique suit alors une loi de puissance 1/3 :

$$(6.5) \quad D_n^3 \approx \frac{6.\xi.\tau(h).R_0.t}{\eta_b}$$

Afin de tester cette approche nous avons exprimé cette loi en variable adimensionnée  $\tilde{D}_n = D_n/R_0$  :

$$\tilde{D}_n^3 = \left(\frac{D_n}{R_0}\right)^3 \approx \frac{6.\xi.\tau(h).t}{\eta_b.R_0^2} \approx \frac{t}{t_{vis3D}}$$

Nous identifions un temps visqueux de ce régime  $t_{vis3D} = (\eta_b \cdot R_0^2 / 6 \cdot \xi \cdot \tau(h))$ . En réajustant les courbes initiales par rapport au temps  $\tilde{t}_{vis3D}$  et  $R_0$ , il est possible de remettre à l'échelle la fin de la dynamique (cf. fig. (6.9)).



**Fig. 6.9:** *Gauche : Evolution de  $D_n$  en fonction du temps en échelle log-log. Droite : Remise à l'échelle des courbes en fonction de  $R_0$  et  $t_{vis3D}$*

Cependant, notons que le début de la coalescence est très mal décrit par cette remise à l'échelle. La dynamique n'est donc pas uniquement contrôlée par la dissipation en volume.

CAS OÙ  $D_n \rightarrow R_0^-$

On considère ici  $D_n = R_0 \cdot (1 - \epsilon(t))$  où  $\epsilon \ll 1$ . On obtient donc l'équation suivante (en utilisant  $R_c \approx \frac{(D_n)^2}{2(R_0 - D_n)}$ ) :

$$\eta_b \cdot V_s \cdot D_n^2 \approx 2\xi \cdot \tau(h) \cdot (R_0 - D_n)$$

Au premier ordre en  $\epsilon$ , on obtient une équation caractéristique d'une relation en exponentielle :

$$\eta_b \cdot R_0^2 \cdot \frac{d\epsilon}{dt} + 2\xi \tau(h) \cdot \epsilon(t) = 0$$

Le temps caractéristique de la relaxation trouvé  $T_c \sim \eta_b \cdot R_0^2 / \tau(h)$  est semblable à celui obtenu par *Stone et McConnell* [26] présenté au chapitre précédent :  $T_2 = (5\pi/16)\sqrt{2} \cdot \eta_b \cdot R_0^2 / \tau(h)$  pour la relaxation vers une forme circulaire<sup>5</sup>. Au delà de  $D_n = R_0$ , notre analyse n'est plus valable car les déformations dans le sens de la longueur deviennent importantes. Une description basée sur la dynamique du ménisque n'est plus suffisante et il faut donc comme l'ont fait *Stone et McConnell* prendre en compte la forme globale. Cette différence d'approche peut être à l'origine de la différence entre les temps caractéristiques trouvés.

<sup>5</sup>On a remplacé  $R_F$  par  $R_F = \sqrt{2}R_0$

### 6.3.2 Remise à l'échelle des courbes

Afin de remettre à la même échelle toutes les courbes, nous avons identifié le rayon  $D_n^*$  et le temps  $t^*$  de la transition entre régime visqueux bidimensionnel et tridimensionnel.

Le régime visqueux tridimensionnel devient dominant devant la dissipation visqueuse à 2D quand  $\eta_b.R_c > \eta_s$  c'est-à-dire quand  $\eta_b.D_n^2 > 2.\eta_s.R_0$ . On a donc  $D_n^*$  qui vaut :

$$D_n^* \approx \sqrt{\frac{2\eta_s.R_0}{\eta_b}}$$

Cette longueur est obtenue pour des temps  $t^*$  de l'ordre de :

$$\frac{6.\tau(h).R_0.t^*}{\eta_b} \approx \left( \frac{2\eta_s.R_0}{\eta_b} \right)^{3/2}$$

$$\Rightarrow t^* \approx \sqrt{\frac{2\eta_s^3.R_0}{9\xi^2\tau(h)^2.\eta_b}}$$

En utilisant nos mesures de tension de ligne et les mesures du rayon  $R_0$ , nous avons tracé  $D_n/D_n^*$  en fonction de  $t/t^*$  (cf. fig (6.10)). Nous avons pris comme valeur de viscosité de surface, une valeur typique  $\eta_s \approx 10^{-8} Pa.s.m$ .

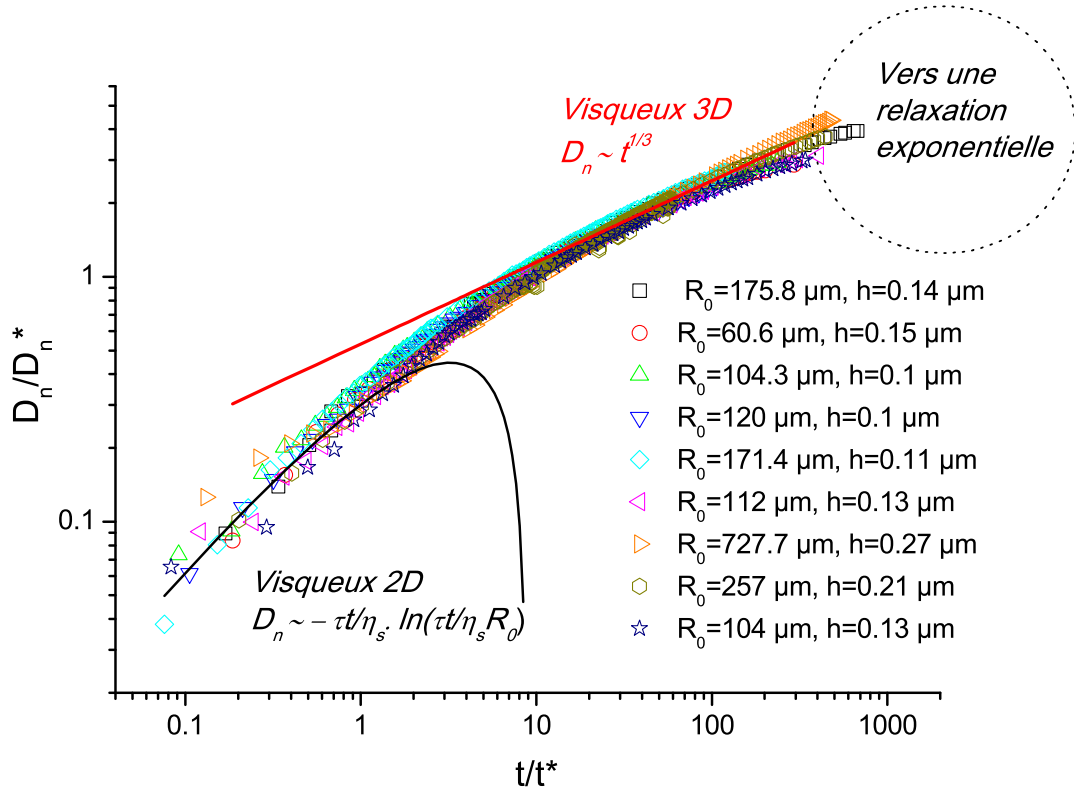


Fig. 6.10: Remise à l'échelle des courbes par  $D_n^*$  et  $t^*$ .



Nous avons également indiqué les modèles qui permettent de décrire la dynamique en les remettant à l'échelle par  $D_n^*$ . L'ajustement n'est pas parfait et on peut remarquer que les courbes ne passent pas par le point (1,1) mais les coefficients numériques devant les lois d'évolution ainsi que  $\xi$  ne sont pas connus. On peut notamment être sceptique sur la loi de puissance  $1/3$  du régime visqueux en volume. En effet, sur les courbes on peut voir un régime en loi de puissance  $1/3$  sur environ une décade. Ce régime est encadré de chaque côté par deux régimes différents : d'une part aux temps courts un régime visqueux bidimensionnel existe et d'autre part aux temps longs une relaxation exponentielle décrit la fin de la dynamique. Il ne faut pas aussi oublier que la loi de puissance  $D_n \sim t^{1/3}$  n'est obtenue que dans le cas simplifié où  $R_c \approx D_n^2/(2R_0)$ , c'est-à-dire pour  $D_n \ll R_0$ . Ce n'est donc pas si étonnant de ne pas observer une loi de puissance  $1/3$  très marquée sur plusieurs décades. Néanmoins, la remise à l'échelle des courbes semblent justifier cette variation en  $\sim t^{1/3}$ .

Nous avons donc ici caractérisé l'évolution de la jonction entre deux domaines nématiques lors d'une coalescence. Nous avons pu mettre en évidence le passage d'une dissipation visqueuse en surface vers une dissipation visqueuse dans la sous-phase. Ce transfert d'une dynamique bidimensionnelle vers une dynamique tri-dimensionnelle est en général difficile à observer [15]. Notre analyse a permis de mettre en évidence ce passage du 2D au 3D. L'analyse montre également que la tricouche environnante ne joue pas un rôle déterminant dans le processus car sa viscosité de surface est probablement très faible. Nous étudions dans la prochaine partie, les conséquences de la présence d'un fluide environnant de viscosité de surface plus élevée sur la dynamique de la coalescence.

## 6.4 Coalescence en présence d'un fluide extérieur visqueux à deux dimensions

Dans tout ce qui précède nous avons considéré que la viscosité de surface de la tricouche environnante était négligeable devant celle du film nématique d'épaisseur  $h$ . L'estimation la plus simple consiste à approximer que la viscosité de surface d'un film d'épaisseur  $h$  est égale à la viscosité en volume multipliée par son épaisseur :  $\eta_s \approx \eta_{vol} \cdot h$ . Si dimensionnellement, cette analyse est correcte, expérimentalement on peut avoir des comportements très différents entre cette approximation et les viscosités de surface mesurées par diffusion de la lumière par exemple. Néanmoins, elle peut permettre de comprendre pourquoi la viscosité de surface effective du film nématique est supérieure à celle de la tricouche. Signalons que d'autres modèles que l'on rencontre notamment dans le domaine des mousses peuvent être utilisés pour estimer la viscosité de surface (modèle de Trapeznikov par exemple)<sup>6</sup>. Ici nous nous en tiendrons à un argument dimensionnel qui bien que très simpliste constitue toutefois une base souvent utile pour estimer les viscosités de surface. Dans notre système, plusieurs différences fondamentales existent entre la phase nématique et la phase environnante qui rendent délicate la comparaison et l'estimation des viscosités de surface. D'une part, la différence de structure entre le film nématique (caractérisé par des interactions à longue portée) et la tricouche de molécules (structure régie par des interactions à courte portée avec le substrat) n'est pas présente dans cette description dimensionnelle et rend problématique la comparaison entre les viscosités de surface du film nématique et de la tricouche si l'on ne prend en compte que l'épaisseur. D'autre part, la notion de viscosité de surface pour la phase nématique est une notion complexe qui a encore jusqu'à très récemment fait débat [31]. En effet, les conditions de surface pour un cristal liquide nématique sont liées aux propriétés d'ancrages et la relation entre ancrage (notion statique) et viscosité (notion dynamique) n'est pas forcément simple. Dans tout ce qui suit nous n'utiliserons que des notions très simplifiées se référant à l'approximation présentée plus haut. Elles seront suffisantes pour comprendre qualitativement les changements observés dans le système.

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'influence d'un fluide extérieur de viscosité de surface plus importante que celle de la tricouche. Nous avons déjà mentionné que ce cas a été théoriquement traité par *Eggers et al.* [7] pour les gouttes de liquides (3D). Ils ont montré que dans le cas où un fluide extérieur de viscosité non nulle était présent, la dynamique suivait la même évolution à un facteur de proportionnalité près. Ils ont également prédit qu'une "bulle" de fluide extérieur torique était emprisonnée au niveau de la jonction au début de la coalescence. Cette bulle torique résulte du fait que la croissance de la jonction est trop rapide par rapport à

<sup>6</sup>Le modèle de Trapeznikov [32, 30] permet dans le domaine des mousses de relier les propriétés 2D et 3D d'un film de savon d'épaisseur  $h_{savon}$ . On peut ainsi modéliser un film d'une certaine épaisseur par une surface bidimensionnelle en lui associant une viscosité de surface effective  $\eta_{seff}$  telle que :

$$\eta_{seff} \approx \eta_{vol} \cdot h_{savon} + 2\eta_{interface}$$

Dans ce modèle,  $\eta_{interface}$  correspond à la viscosité de surface dues aux deux interfaces et  $\eta_b$  à la viscosité en volume.

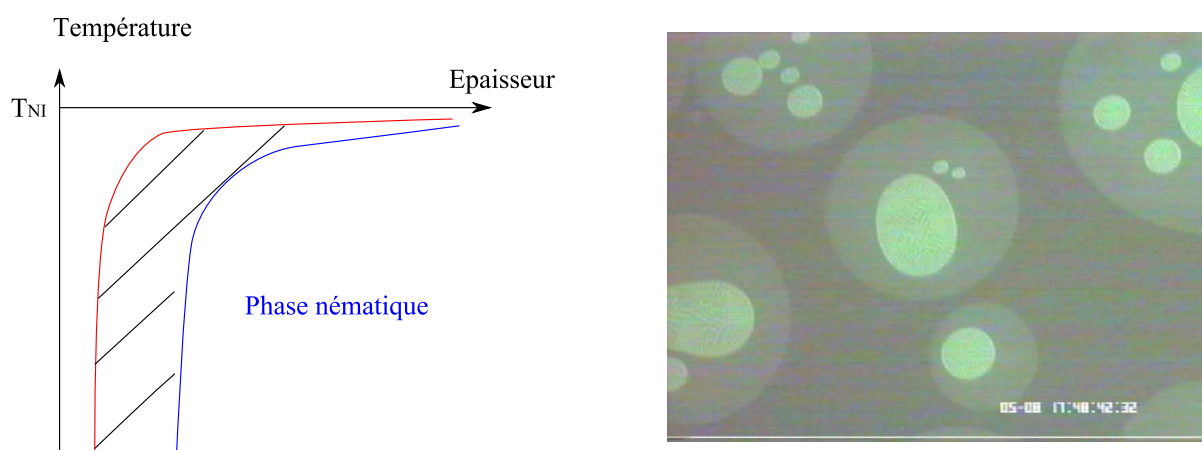
la vitesse d'éjection du fluide environnant. Le fluide environnant s'accumule alors dans une bulle au voisinage de la jonction d'autant plus longtemps que le fluide extérieur est visqueux.

A trois dimensions, il est très difficile d'observer cette bulle torique avec des méthodes optiques classiques puisqu'elle est à l'intérieur des gouttes. Il faut utiliser comme il a été proposé récemment des techniques d'imagerie par rayons X et d'analyse de contraste qui permettent de sonder en profondeur les gouttes de liquides [28].

A température ambiante, la viscosité de surface de la tricouche n'est pas suffisante pour pouvoir observer la formation de la bulle torique. Il nous faudra alors augmenter la viscosité de surface.

### 6.4.1 Augmenter la viscosité de surface effective du milieu extérieur

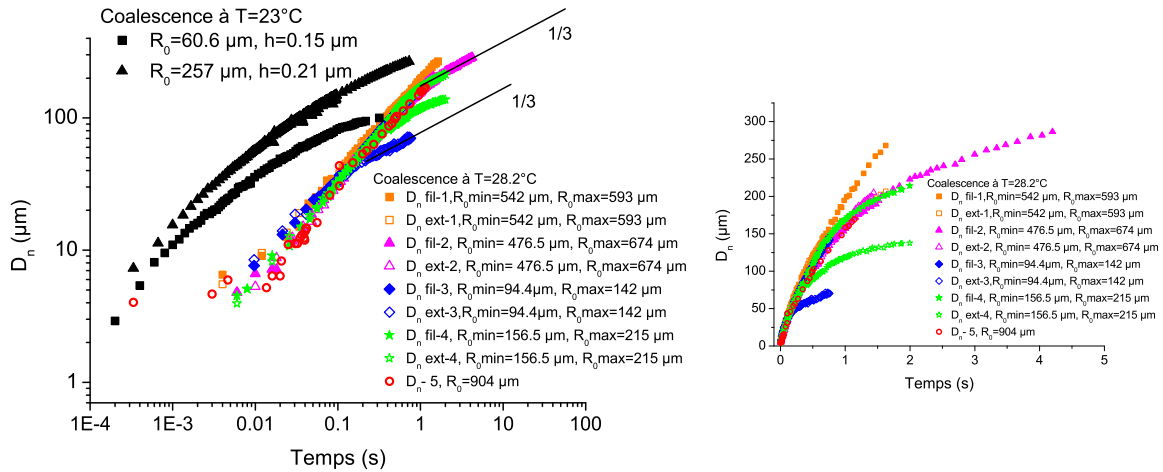
Dans les modèles présentés plus haut, la viscosité de surface effective est intimement liée à l'épaisseur du film. On peut donc augmenter la viscosité de surface en augmentant l'épaisseur du milieu extérieur. Nous avons vu aux chapitres 2 et 4 qu'en se rapprochant de la température de transition nématique-isotrope, les épaisseurs limites du film nématique et du film moléculaire augmentaient. Cette situation a été bien caractérisée sur wafer de silicium lors de l'étalement du 5CB [23, 24]. Sur l'eau, nous n'avons pas effectué une étude approfondie mais nous observons qualitativement le même résultat : en se rapprochant de  $T_{NI}$ , des couches moléculaires supplémentaires apparaissent comme le montre la figure (6.11). L'épaisseur du "film moléculaire" est ici clairement visible et correspond à la superposition de bicouches sur la tricouche. La température n'a pas que pour effet d'augmenter l'épaisseur du film moléculaire. A l'approche de la transition nématique-isotrope, les constantes d'ancrages et élastiques varient aussi, ce qui influencera donc la valeur de la tension de ligne si l'on en croit le modèle présenté au chapitre 5.



**Fig. 6.11:** *Gauche* : Evolution de la coexistence film nématique (bleu)-film moléculaire(rouge) en fonction de la température obtenue dans le cas du 5CB sur wafer de silicium. D'après [23, 24]. *Droite* : Image du 6CB sur l'eau à 28.2°C. On voit clairement un "film moléculaire" sur cette image. Le fond noir correspond à une coexistence tricouche-monocouche.  $T_{NI}(6CB) = 29^\circ\text{C}$ . Taille de l'image environ  $1500\mu\text{m} \times 1200\mu\text{m}$ .

## 6.5 Coalescence entre domaines nématiques à $T$ proche de $T_{NI}$

Nous avons analysé plusieurs coalescences entre des domaines nématiques d'une part et entre des films moléculaires d'autre part. Les mesures ont été faites à  $28.2^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ . Nous sommes donc très proche de la transition nématique-isotrope du 6CB ( $T_{NI} = 29^\circ\text{C}$ ). Nous montrons d'abord les dynamiques d'évolution obtenues pour différentes coalescences et les comparons à celles obtenues précédemment à température ambiante (cf. fig. (6.12)). Comme le montre la figure (6.12), les dynamiques pour  $T$  proche de  $T_{NI}$  sont décalées par rapport à celles obtenues à température ambiante. Expérimentalement, on peut constater que la dynamique est bien plus lente et donc seule une petite partie peut être enregistrée à cadence rapide (500 à 3000 images/sec).



**Fig. 6.12:** *Gauche* : Comparaison des dynamiques de croissance de  $D_n$  à  $28.2^\circ\text{C} \pm 0.5$  et à température ambiante pour le 6CB sur l'eau. *Droite* : Courbes  $D_n$  vs  $t$  en échelle linéaire à  $T = 28.2^\circ\text{C} \pm 0.5$ . Une déviation nette d'une loi linéaire est clairement observable. Pour la définition de  $R_0\text{min}$  et  $R_0\text{max}$  on pourra se reporter à la figure 6.14 : les domaines n'étant plus circulaires on ne peut plus définir  $R_0$  simplement.

Nous expliquerons dans un prochain paragraphe, le sens et la raison des notations  $R_0\text{max}$  et  $R_0\text{min}$  sur la figure (6.12). A ce stade, nous discutons qualitativement des dynamiques observées à  $T = 28.2^\circ\text{C}$ .

Remarquons tout d'abord que les débuts des dynamiques (cf. fig. (6.12)) pour les différentes coalescences observées se superposent, ce qui n'était pas le cas à température ambiante. On observe néanmoins vers la fin des dynamiques le passage vers une dissipation dans la sous-phase caractérisée par une loi de puissance  $D_n \sim t^{1/3}$ . Nous retrouvons donc les deux mêmes régimes de dissipation visqueuse (en surface puis en volume), même si les courbes obtenues à  $T = 28.2^\circ\text{C}$  sont décalées vers les temps plus élevés. Ce décalage des courbes provient du fait que la dynamique est plus lente. Ceci peut résulter d'au moins deux facteurs.

Selon l'analyse effectuée à température ambiante, les temps caractéristiques du régime visqueux

de surface et en volume sont respectivement :  $t_{vis2D} = \eta_s.R_0/\tau$  et  $t_{vis3D} \approx \eta_b.R_0^2/\tau$ . Tout d'abord, l'augmentation de viscosité de surface du fluide bidimensionnel extérieur freine inévitablement la dynamique si celle-ci est contrôlée par une dissipation visqueuse en surface. Notre analyse à température ambiante avait négligé la viscosité de surface du fluide extérieur. A  $T = 28.2^\circ\text{C} \pm 0.5$ , l'épaisseur du fluide extérieur étant nettement visible, il faut prendre en compte cette viscosité de surface. Pour le fluide extérieur, les mêmes équations de Navier-Stokes à 2 dimensions sont valables si l'on suppose que la ligne séparant le film nématique et le fluide extérieur n'a pas de visco-élasticité<sup>7</sup>. On peut alors montrer [10, 17] que le mouvement de la ligne de séparation fait intervenir la somme des viscosités de surface :  $\eta_s \approx \eta_{s-int} + \eta_{s-ext}$ <sup>8</sup>. Le temps caractéristique de la dissipation visqueuse  $t_{vis2D} = \eta_s.R_0/\tau$  va donc augmenter puisque la viscosité de surface extérieure augmente<sup>9</sup>.

Un autre facteur peut néanmoins jouer et/ou s'ajouter : la tension de ligne. Alors que la viscosité de surface ralentit uniquement la dynamique en surface, la tension de ligne peut affecter les deux régimes. Le modèle de tension de ligne proposé au chapitre 5 était basé sur la valeur des énergies d'ancrage. La partie linéaire de la tension de ligne était alors bien décrite par l'énergie de surface liée à un bord planaire et à l'énergie d'ancrage homéotrope à l'interface nématique-air. La variation de l'énergie d'ancrage  $W_H$  à l'interface libre en fonction de la température n'a pas été étudiée. En revanche, la variation de  $W$  au voisinage d'une surface solide a été étudiée par plusieurs groupes [38, 12]. Tout comme l'élasticité, l'énergie d'ancrage diminue à l'approche de la transition nématique-isotrope. On s'attend donc à une diminution de la tension de ligne ( $\tau \approx \frac{125}{2}W_H.h$ ). Cette diminution de la tension de ligne peut donc également ralentir la dynamique des deux régimes.

### Un mot sur le contact initial

A  $T = 28.2^\circ\text{C}$ , nous avons eu des difficultés à bien caractériser le début de la dynamique de  $D_n$ , notamment car les dynamiques sont plus lentes et les variations de luminosité à 3000 images par seconde deviennent plus problématiques<sup>10</sup>. Certaines courbes de la figure (6.12) pour des temps inférieurs à  $10^{-2}$  s tendent à montrer que la création du contact entre les domaines évolue selon une autre dynamique (courbe  $D_n - 5$  par exemple). Savoir si la dynamique évolue immédiatement ou non selon le modèle de *Hopper* est une question à part entière très intéressante qui est liée à l'existence ou non d'une singularité pour  $t = 0$ . Les courbes semblent montrer que le contact est de taille finie et  $D_n$  semble rester constant au début de la coalescence. Signalons

<sup>7</sup>Il ne s'agit pas ici de traiter le problème hydrodynamique complet. Nous donnons simplement une explication qualitative et on supposera donc que la ligne n'est pas visco-élastique. Nous renvoyons à l'article suivant pour un traitement plus complet des équations [17].

<sup>8</sup>dans le cas où  $\eta_{s-int} + \eta_{s-ext} \gg \eta_b.R_c$ .

<sup>9</sup>Concernant  $\eta_{s-int}$  : en première approximation, nous pouvons considérer  $\eta_s(6CB) \approx \eta_b(6CB).h$  et la viscosité en volume du 6CB diminue faiblement quand on s'approche de  $T_{NI}$  [33].

<sup>10</sup>Le contraste optique entre nématique-film moléculaire épais est en effet moins bon qu'entre nématique-tricouche.

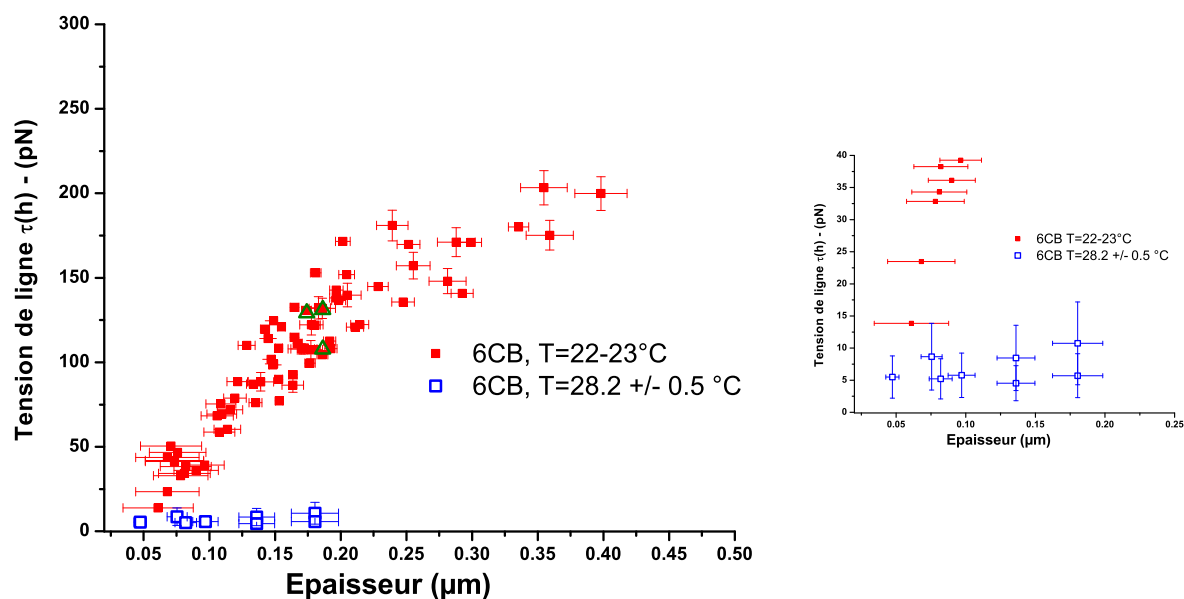
qu'à  $3D$ , il a été récemment observé [28] que le rayon de contact initial était de  $43.8 \mu\text{m}$  pour des gouttes d'eau de  $\approx 1 \text{ mm}$  de rayon. Nos valeurs sont nettement en dessous. Etant donné certaines difficultés de visualisation et l'absence d'une étude détaillée, nous ne faisons que signaler ce point intéressant en évitant prudemment de conclure.

### 6.5.1 Tension de ligne $\tau_{temp}$ pour $T = 28.2^\circ\text{C} \pm 0.5$

Nous avons analysé la relaxation vers une forme circulaire pour des domaines nématiques ayant des rayons finaux  $R_F$  compris entre  $200 \mu\text{m}$  et  $400 \mu\text{m}$ . Pour ces dimensions là, la relaxation vers une forme circulaire est contrôlée par une dissipation dans la sous-phase si  $\eta_s \ll \eta_b \cdot R_F$ . Ne connaissant pas la valeur de la viscosité de surface des couches moléculaires extérieures, nous supposons cette relation vérifiée en nous basant sur les courbes de  $D_n$  en fonction du temps qui montrent à la fin de la dynamique le passage vers une dissipation en volume ( $D_n \sim t^{1/3}$ ).

Les tensions de ligne obtenues sont présentées sur la figure ci-dessous (cf. fig. 6.13). Nous avons également rappelé sur le graphique les valeurs obtenues à température ambiante. Les valeurs de tensions de ligne à  $T = 28.2^\circ\text{C}$  sont très faibles ( $\tau_{temp} < 20 \text{ pN}$ ). Ceci confirme qualitativement que la tension de ligne diminue quand on s'approche de la transition nématique-isotrope. La tension de ligne mesurée à  $28.2^\circ\text{C}$  n'est cependant pas la même par définition que celle mesurée à température ambiante puisqu'on mesure ici une tension de ligne entre un film nématique et un film moléculaire qui n'est pas une tricouche. La gamme d'épaisseur ne permet pas malheureusement d'observer une déviation du régime linéaire. Les valeurs sont également trop faibles pour s'attendre à une rupture de pente nette entre régime linéaire (bord de domaine complètement planaire) et régime de saturation (bord de domaine faiblement distordu).

Nous avons également analysé la tension de ligne entre couches moléculaires (film gris de la figure (6.11)) et tricouche (fond noir de la figure (6.11)). Les valeurs trouvées sont comprises entre 26 et 38  $\text{pN}$ . La tension de ligne est donc supérieure à celle entre le film nématique et les couches moléculaires. Les études effectuées sur silice ont révélé que les couches moléculaires de  $5CB$  sur wafer de silicium possédaient un ordre smectique, très voisin donc du comportement du  $8CB$  à température ambiante. En se référant aux valeurs de tension de ligne obtenue par Zou *et al.* [22] à température ambiante pour le  $8CB$  en phase smectique sur l'eau, on peut voir que la tension de ligne pour une organisation smectique augmente plus rapidement que dans le cas d'un film nématique. On peut donc atteindre des valeurs élevées de tension de ligne pour des films moléculaires. Les valeurs obtenues dans notre cas, ainsi que les observations suggèrent que nos valeurs élevées de tension de ligne obtenues pour le film moléculaire résultent d'un même processus. Ceci



**Fig. 6.13:** *Gauche* : Comparaison des tensions de ligne à  $28.2^{\circ}\text{C}$  (film nématique-couches moléculaires) et à température ambiante pour le 6CB sur l'eau. À  $28.2^{\circ}\text{C}$  la convection dans la sous-phase pourrait modifier la relaxation. Le volume d'eau est donc réduit à  $V = 3 \text{ mL}$ . L'épaisseur d'eau est faible ( $h_{\text{eau}} \approx 1 - 2 \text{ mm}$  contre  $7 - 8 \text{ mm}$  à température ambiante). Nous avons vérifié (triangles sur la figure) que les valeurs de tensions de ligne à température ambiante n'étaient pas modifiées par la faible épaisseur d'eau (les triangles représentent des coalescences à température ambiante avec  $h_{\text{eau}} = 1 - 2 \text{ mm}$ ). *Droite* : Agrandissement du graphique.

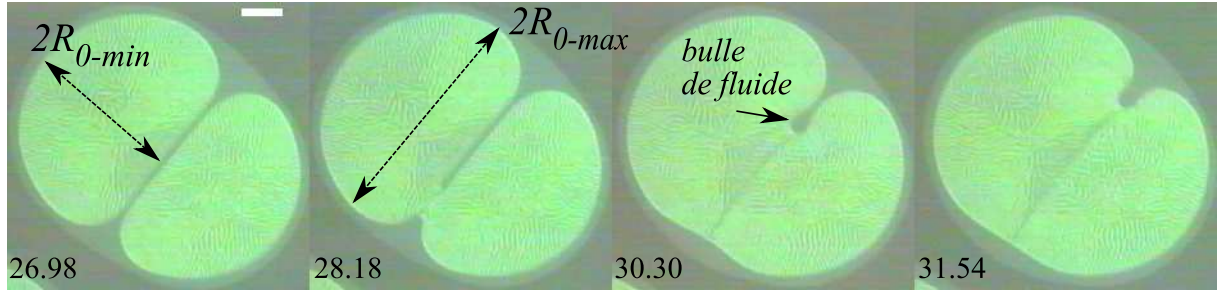
tend à montrer que le film moléculaire et la phase nématique possèdent des organisations très différentes.

### 6.5.2 Exemple de coalescence à $T = 28.2^{\circ}\text{C}$

Le fait que la tension de ligne soit plus faible implique que les domaines sont plus facilement déformables. Il arrive alors fréquemment que les domaines ne soient pas parfaitement circulaires avant une coalescence. On donne un exemple d'une telle coalescence ci-dessous (cf. fig. (6.14)). Nous avons indiqué les définitions de  $R_{0\text{max}}$  et  $R_{0\text{min}}$  utilisées dans la figure (6.12). On peut remarquer que le premier contact entre les domaines ne s'effectue pas au centre mais sur les bords. La coalescence devient donc asymétrique. Un filament de couches moléculaires est piégé entre les deux domaines nématiques. On peut alors observer la formation d'une "bulle bidimensionnelle" piégée pendant la coalescence. Des coalescences symétriques sont toutefois observables et la dynamique d'évolution de  $D_n$  reste inchangée (courbe  $D_n - 5$  de la figure (6.12)) comme le montre la superposition des courbes à  $28.2^{\circ}\text{C}$  de la figure (6.12) au début de la coalescence.

Comme nous l'avons déjà mentionné, on peut interpréter la présence de cette bulle





**Fig. 6.14:** Séquence d'une coalescence à  $T = 28.2^\circ\text{C}$ . Le temps en seconde est indiqué sur chaque image. La barre représente  $100\ \mu\text{m}$ .

de fluide par le fait que la dynamique de coalescence entre les domaines nématiques est trop rapide par rapport à la dynamique d'éjection du fluide extérieur. Le fluide extérieur ne pouvant être expulsé s'accumule alors dans une bulle dont la taille croît. La bulle s'échappera alors quand la largeur du filament sera suffisamment large. En réalité, quand la bulle se rapproche de la sortie deux scénarios peuvent se passer : soit la bulle s'échappe comme sur l'exemple de la figure (6.14), soit un deuxième contact se crée entraînant la capture définitive du fluide extérieur à l'intérieur des domaines nématiques.

### 6.5.3 Dynamique de la jonction

Nous nous intéressons ici à la dynamique de la jonction :  $D_n$ . Du fait de l'asymétrie du problème dans certains cas, nous définissons des longueurs supplémentaires. On distingue une région "filament", d'une région "extérieur" auxquelles sont associés  $D_{n-fil}$  et  $D_{n-ext}$ . La bulle est caractérisée par un rayon  $R_b$ , le filament de fluide extérieur a une largeur  $w_{fil}$  et une longueur  $L_{fil}$  (cf. fig. (6.15)).

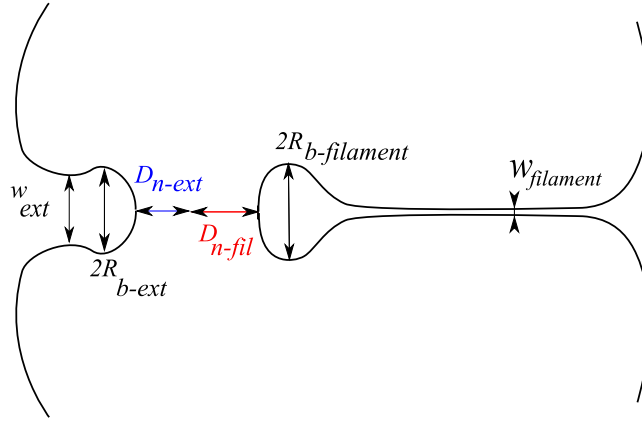
#### Régime visqueux de surface

Il a été montré [7] que la dynamique en présence d'un fluide extérieur de même viscosité était aux temps courts asymptotiquement semblable à celle effectuée dans l'air à un facteur 4 près. On a donc notamment par analogie à  $2D$  :

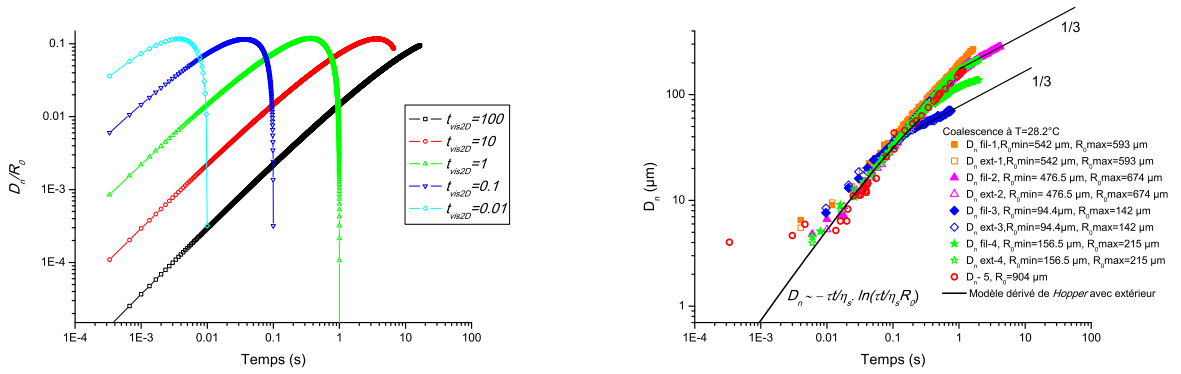
$$(6.6) \quad D_n \approx -\frac{\tau \cdot t}{4 \cdot \pi \cdot \eta_s} \cdot \ln \frac{\tau \cdot t}{\eta_s \cdot R_0}$$

Le fait que les domaines soient déformés pose problème dans la définition de  $R_0$ . Cet aplatissement résulte de deux phénomènes : premièrement, la tension de ligne est bien plus faible donc les domaines sont plus facilement déformables ; deuxièmement, le filament de fluide visqueux s'amincit lentement et difficilement. Ces deux effets combinés





**Fig. 6.15:** Définition des grandeurs pour la coalescence en présence d'un milieu extérieur visqueux.  $D_{n-fil}$  caractérise la jonction dans la région "filament".  $D_{n-ext}$  caractérise la jonction dans la région "extérieur".  $R_b$  représente le rayon de la bulle de fluide emprisonnée.  $w_{filament}$  est la largeur du filament du fluide extérieur. On distingue deux régions : la région du filament et la région "extérieur".



**Fig. 6.16:** *Gauche :* Variation de  $(t/t_{vis2D}) \cdot \ln(t/t_{vis2D})$  avec  $t_{vis2D} = \eta_s \cdot R_0 / \tau$  pour différentes valeurs de  $t_{vis2D}$ . Les courbes à l'ambiante correspondent plus à la courbe du haut tandis que les courbes à  $T = 28.2^\circ\text{C}$  correspondent davantage à celle du bas. *Droite :* Ajustement des données expérimentales par le modèle de l'équation (6.6)

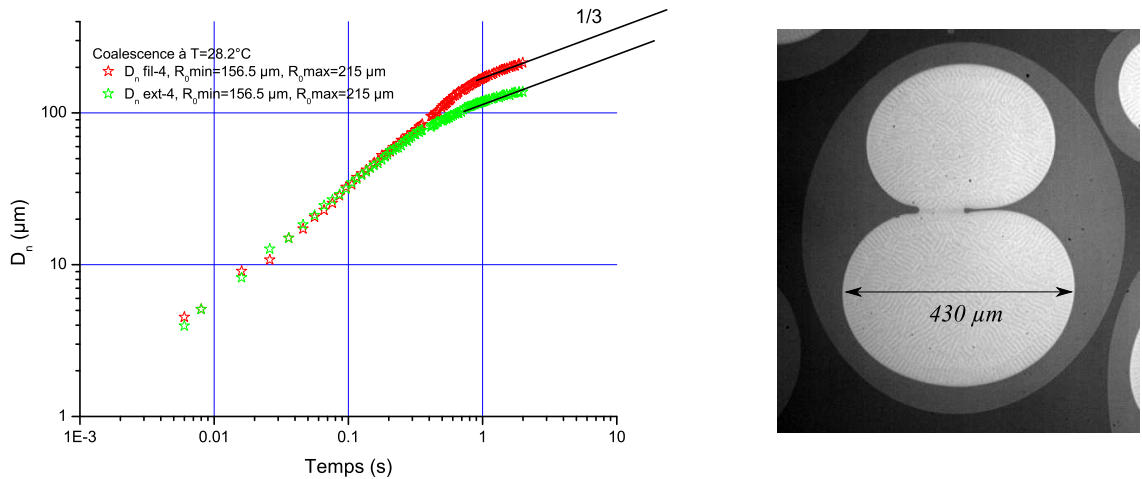
entraînent que le début de la dynamique de coalescence s'effectue souvent entre deux demi-plans quasi-parallèles séparés par  $w_{fil}$ . Nous avons observé néanmoins des coalescences symétriques, nous pouvons donc tester cette expression.

Pour estimer l'influence des différents paramètres dans la formule de  $D_n$  (équation 6.6), nous avons représenté l'évolution de  $(t/t_{vis2D}) \cdot \ln(t/t_{vis2D})$ , où  $t_{vis2D} = \eta_s \cdot R_0 / \tau$  sur la partie gauche de la figure (6.16). On peut ainsi caractériser l'évolution de  $D_n/R_0$  en fonction de la valeur de  $t_{vis2D}$ . Dès lors, on peut estimer l'influence d'une baisse de la valeur de la tension de ligne par un facteur 10 ou également la hausse de la viscosité de surface d'un facteur 10. Précisons que si  $R_0 = 100 \mu\text{m}$ ,  $\eta_s = 10^{-8} \text{Pa.s.m}$  et  $\tau = 100 \text{pN}$ , valeurs typiques à température ambiante, nous avons  $t_{vis2D} = 1 \text{ s}$ .

A partir des valeurs de tensions de ligne estimées pour une coalescence symétrique entre de domaines circulaires de rayon  $R_0 = 900 \mu m$ , on peut tracer la courbe issue du modèle (équation 6.6) avec  $\eta_s = 7.10^{-8} Pa.s.m$  et  $\tau \approx 20 pN$ . On peut ainsi ajuster le début de la dynamique (cf.fig 6.16 de droite), ce qui confirme que la dynamique est d'abord dominée par la dissipation en surface. On rappelle que le temps et le rayon de transition entre un régime de dissipation en surface et un régime de dissipation en volume s'effectue pour  $t^* = \sqrt{\frac{2\eta_s^3 \cdot R_0}{9\tau(h)^2 \cdot \eta_b}}$  et  $D_{n^*} \approx \sqrt{\frac{2\eta_s \cdot R_0}{\eta_b}}$ . Une baisse de tension de ligne ou une augmentation de la viscosité de surface extérieure entraîne l'augmentation de  $D_{n^*}$  et de  $t^*$ . On peut ainsi comprendre le décalage des courbes obtenues à  $T = 28.2^\circ C$  vers la droite par rapport aux courbes à température ambiante. Il est alors difficile d'enregistrer à la fois le régime visqueux et le régime de dissipation en volume quand on ne s'intéresse qu'aux temps courts.

### Régime visqueux en volume

Nous avons vu que nous pouvions observer un changement de dynamique qui correspondait à une dissipation dans la sous-phase (cf. fig. (6.16)). Etant donné que les domaines sont striés, il est facile de repérer le point de contact initial et de mesurer les dynamiques de chaque coté de la jonction (du coté du filament et du coté "extérieur"). Nous donnons ci-dessous un exemple où l'on peut voir que la dynamique de  $D_{n-ext}$  (région "extérieur") transite vers une dissipation dans la sous-phase avant  $D_{n-fil}$  (région "filament") car la bulle visqueuse s'est déjà échappée (cf. fig. (6.17)).



**Fig. 6.17:** Exemple de dynamique pour  $D_{n-ext}$  et  $D_{n-fil}$  (courbes issues de la courbe  $D_{n-4}$  de la figure 6.16). On distingue clairement le passage à un régime visqueux dans la sous-phase caractérisé par une loi de puissance  $D_n \sim t^{1/3}$ . Les dynamiques correspondent à l'image de droite.

La différence de dynamique entre  $D_{n-ext}$  et  $D_{n-fil}$  suggère que les dynamiques de  $D_n$  et de la bulle de fluide sont intimement liées. Dans la prochaine partie, nous analysons les dynamiques des bulles.

Avant de présenter nos résultats, nous donnons un exemple de coalescence asymétrique en caméra rapide. Sur la figure (6.18), on peut voir qu'au début de la coalescence, de part et d'autre de la jonction des bulles de fluide sont emprisonnées. Petit à petit, la bulle de fluide du côté du filament va croître alors que du côté extérieur la bulle croît avant de s'échapper progressivement. Dans la partie gauche de la jonction (partie filament), la largeur du canal est relativement constante alors qu'à droite elle augmente quand on va vers l'extérieur. Il en résulte que les bulles n'ont pas la même dynamique et donc possèdent des tailles différentes.

### 6.5.4 Dynamique d'une bulle visqueuse

Le fait que les coalescences puissent être asymétriques permet de tester doublement la dynamique des bulles visqueuses qui sont piégées au voisinage de la jonction. D'un côté, un filament de largeur constante existe  $w_{fil} \approx Cste$ . Nous pouvons donc tester la dynamique d'une bulle visqueuse dans un canal de largeur constante. De l'autre côté de la jonction, on retrouve un profil voisin de celui qui existe entre deux cercles au contact : comme nous avons pu le voir pour la coalescence à température ambiante (lorsqu'il n'y a pas de bulle visqueuse), quand  $D_n \ll R_0$ , l'écart entre les domaines nématiques évolue comme  $w \approx R_c \approx D_n^2$ .

En reprenant les idées développées par *Eggers et al.* [7] sur la conservation de masse de fluide, on s'attend donc à deux scénarios de croissance de bulle suivant l'évolution de la largeur  $w$  entre les domaines nématiques. On appelle  $R_b$  le rayon de la bulle de fluide.

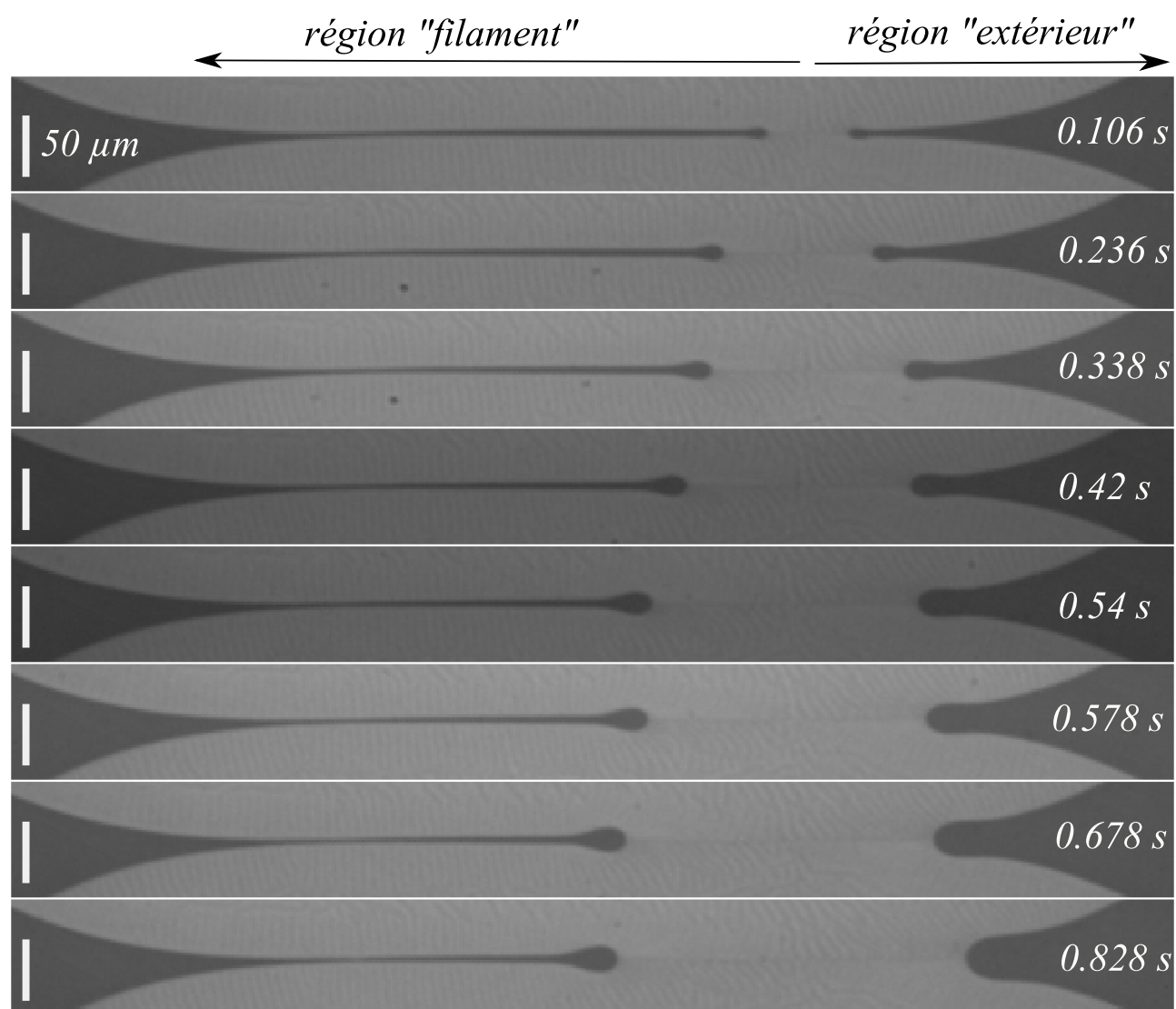
#### 1er Cas : Dynamique d'une bulle dans un canal de largeur fixe $w \sim Cste$ (région "filament")

Le fluide extérieur est une phase dense et donc est incompressible. On a donc :

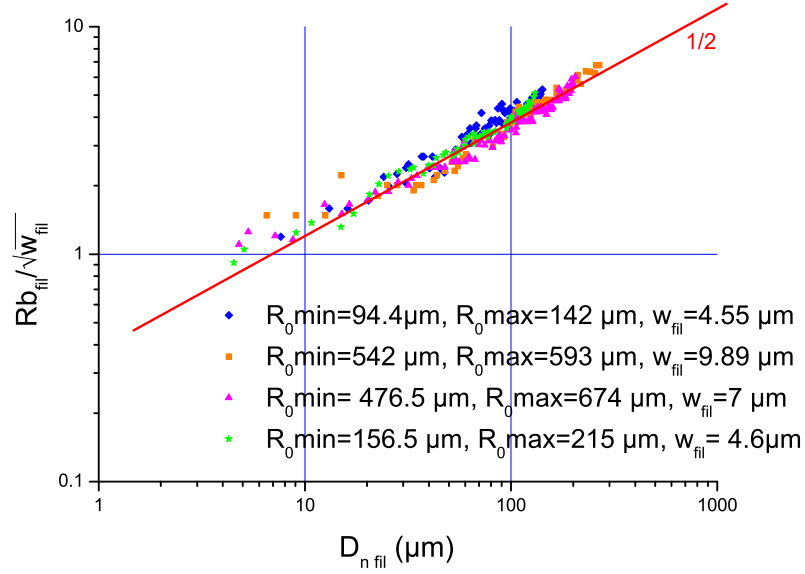
$$\pi \cdot R_b^2 \approx D_n \cdot w$$

On s'attend ainsi à une évolution en  $R_b \sim \sqrt{D_n}$  pour le rayon de la bulle visqueuse au sein du filament.

Nous avons mesuré la dynamique de  $R_{b-fil}$  en fonction de  $D_{n-fil}$  pour différentes coalescences. Il apparaît que cette loi est bien vérifiée puisque les courbes se superposent quand  $R_b/\sqrt{w}$  est tracé en fonction de  $D_n$  (cf. fig (6.19)).



**Fig. 6.18:** Exemple d'emprisonnement de bulles visqueuses. Acquisition : 500 images/s. Le temps indiqué est par rapport au temps de contact.



**Fig. 6.19:** *Dynamique d'une bulle de fluide extérieur dans un canal de largeur constante. On a tracé  $R_b/\sqrt{w}$  en fonction de  $D_n$  pour la région "filament".*

## 2ème Cas : Dynamique d'une bulle dans un canal de largeur variable $w \sim D_n^2$ (région "extérieur")

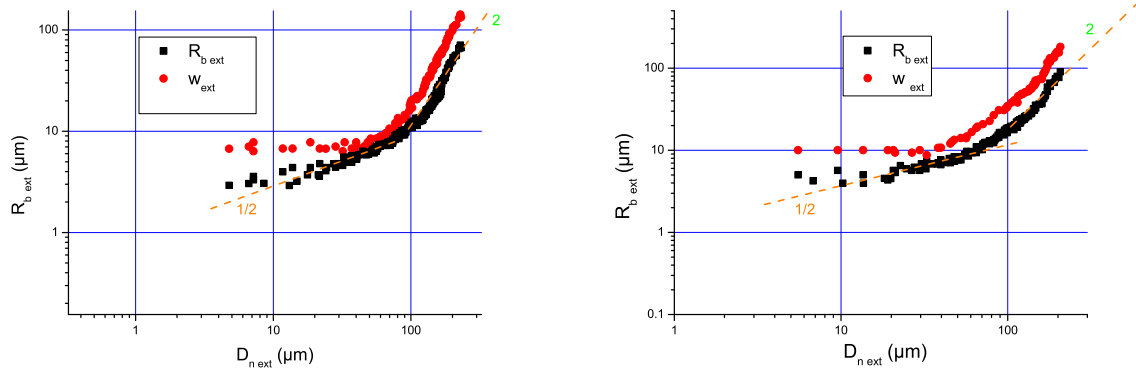
Dans ce deuxième cas, la dynamique est différente et on obtient en utilisant les mêmes approximations :

$$\pi.R_b^2 \approx D_n.w \approx D_n^3$$

On s'attend donc à une évolution en puissance 3/2 :  $R_b \sim D_n^{3/2}$  tant que la bulle reste piégée.

Les dynamiques dans ce cas sont plus complexes. Notamment parce que la bulle s'échappe au bout d'un moment. De plus, le contact initial s'effectue dans une zone de largeur constante donc le régime en  $w \sim D_n^2$  n'est pas effectif dès le début. On s'attend donc à observer la succession de trois régimes : le premier régime à  $w \approx Cste$  avec le rayon de la bulle qui croît en  $R_b \sim \sqrt{D_n}$ . Un deuxième régime où  $w \approx D_n^2$  avec le rayon de la bulle qui augmente en  $R_b \sim D_n^{3/2}$  et enfin un dernier régime où la bulle n'est plus emprisonnée, on a donc  $w \approx R_b \sim D_n^2$ . Nous donnons ci-dessous deux exemples qui laissent penser que cette analyse n'est pas incorrecte.

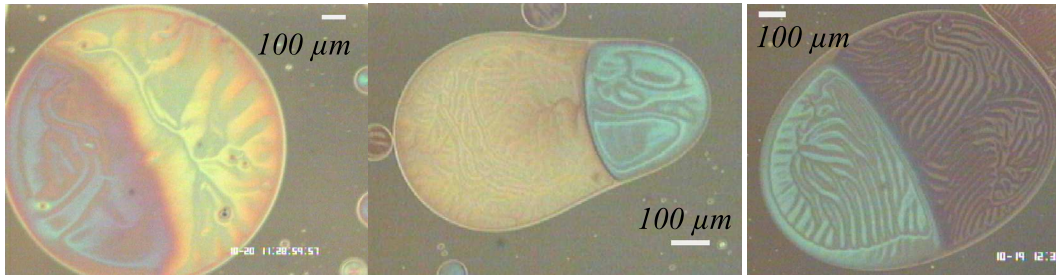
Il est cependant difficile de confirmer la présence d'un régime en  $R_b \sim D_n^{3/2}$ , étant donné que ce régime est intermédiaire et ne dure pas assez longtemps pour être clairement visible en échelle logarithmique.



**Fig. 6.20:** Evolution de  $R_{b-ext}$  et  $w_{ext}$  en fonction de  $D_{n-ext}$ . Les droites indiquent des comportements possibles.

## 6.6 De la coalescence aux propriétés des films minces

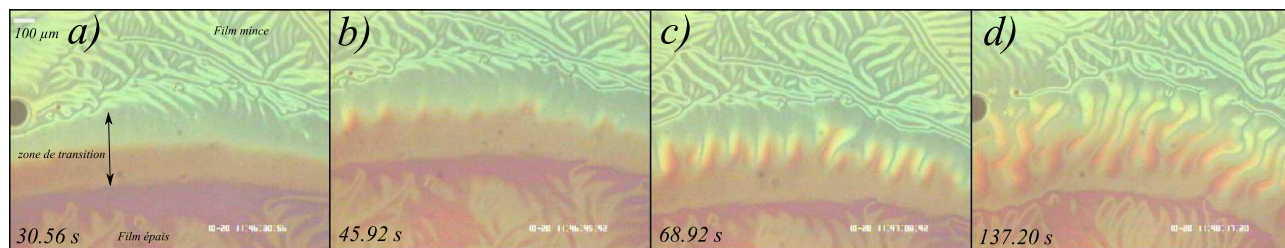
Dans cette dernière partie, nous signalons une observation que nous avons effectuée quand nous nous sommes intéressés à la coalescence entre deux domaines nématiques d'épaisseurs différentes (cf. fig (6.21)). La différence d'épaisseur entre les domaines engendre une différence de tension de ligne, mais il semble difficile de mesurer l'effet du gradient de tension de ligne sur la dynamique. En revanche, la fin de la dynamique, c'est-à-dire l'étalement d'un domaine nématique dans l'autre se révèle être très surprenant.



**Fig. 6.21:** Exemple de coalescence entre deux domaines nématiques d'épaisseurs différentes.

Lors de l'étalement du domaine le plus épais dans le plus mince, une zone de transition qui présente un gradient d'épaisseur existe (cf. fig (6.22) a)). Comme nous l'avons vu au chapitre (4), dans cette zone de gradient, aucune strie n'existe. Cette zone de transition s'élargit jusqu'à ce que des "doigts" apparaissent (cf. fig (6.22) b) et c)). L'analyse des petits domaines est délicate car la zone de transition est courbée, nous illustrons ce phénomène sur un exemple de coalescence entre deux domaines très larges : l'interface est alors presque plate (cf. fig (6.22)).

Nous rencontrons donc une situation avec gradient d'épaisseur sur l'eau où l'on observe des "doigts" de taille caractéristique bien supérieure aux longueurs d'ondes des stries (cf.



**Fig. 6.22:** Illustration du processus de digitation observé lors de la coalescence entre deux domaines d'épaisseurs différentes. Sur cet exemple l'épaisseur du film le plus mince est  $h_1 \approx 230-240$  nm et  $\lambda_1 \approx 50-60$   $\mu\text{m}$  tandis que celle du plus épais  $h_2 \approx 310-320$  nm et  $\lambda_2 \approx 80-85$   $\mu\text{m}$ . La taille caractéristique des "doigts" est ici  $l_{\text{doigts}} \approx 145$   $\mu\text{m}$ . Le temps est indiqué en seconde. Le début de la coalescence a eu lieu vers  $t \approx 0$  s.

fig (6.22)). Nous détaillons ci-dessous les propriétés des "doigts" et les comparons à celles des stries :

- Tout d'abord, on observe de fortes variations d'épaisseurs perpendiculairement à la direction de propagation des "doigts", que l'on peut facilement identifier avec les changements de couleur (cf. fig (6.22) c)).
- Les doigts apparaissent dans une zone avec un gradient d'épaisseur. Cette zone est donc non striée.
- Entre polariseur et analyseur croisés, il apparaît que le directeur est incliné de  $45^\circ$  de la direction de propagation. La structure des "doigts" est donc très similaire à celle des stries.
- au fur et à mesure de l'étalement, les doigts disparaissent pour être remplacés par des stries dans les régions sans gradients d'épaisseurs.

Nous n'avons pas déterminé à l'heure actuelle l'origine de ce phénomène de digitation. Plusieurs possibilités peuvent être envisagées qui considèrent sous différents aspects un couplage entre l'écoulement et l'élasticité du film nématique. Nous en présentons quelques unes :

- Premièrement, il se peut qu'il s'agisse d'un processus d'étalement d'une région distordue ou plane dans un film strié. L'étalement d'une goutte macroscopique de CL sur un wafer de silicium donne lieu à des phénomènes de digitations [34]. Les modèles permettant d'expliquer ces instabilités sont difficilement transposables à notre cas [35] car les conditions aux limites ne sont pas les mêmes.
- La différence d'épaisseur et donc d'énergie élastique peut provoquer des différences dans l'orientation des directeurs aux interfaces. On pourrait alors avoir un gradient d'orientation lié à l'ancrage. Ceci pourrait ainsi produire un effet Marangoni. Les valeurs des énergies d'ancrages étant très faibles, il est difficile de croire qu'une va-



leur si faible puisse engendrer un tel processus.

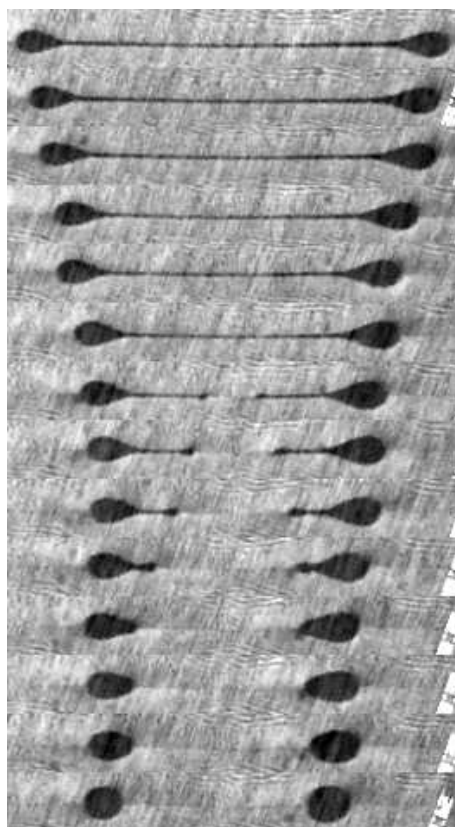
- Enfin, nous n'avons pas étudié la variation de la longueur d'onde des stries en présence d'un flux. Il semble en effet surprenant que l'orientation du directeur dans les doigts soit semblable à celle des stries. Les doigts seraient alors une modification des stries par un écoulement. Le moment où les doigts apparaissent pourrait ainsi correspondre à un gradient d'épaisseur critique au-dessus duquel aucune strie n'est observée.

La némato-hydrodynamique est un domaine complexe et en l'absence d'une description fine de la phase striée, toute explication serait hautement spéculative. Cette question reste donc ouverte mais montre bien que la présence de gradient d'épaisseur sur l'eau est critique pour l'obtention d'une phase striée (cf. chapitre 4).



## 6.7 Conclusion sur la coalescence

Nous avons caractérisé dans ce chapitre les mécanismes de dissipation qui contrôlaient la coalescence entre deux domaines nématiques. L'influence de la viscosité de surface et de la tension de ligne a été clairement analysée. Si à température ambiante, la viscosité de surface de la tricouche est trop faible pour observer une bulle de tricouche emprisonnée au voisinage de la jonction, nous avons réussi à observer de telles bulles visqueuses en augmentant la température, ce qui entraînait une augmentation d'épaisseur du film moléculaire. On a pu ainsi comprendre la dynamique des bulles visqueuses dans la configuration d'un canal de largeur constante. Ces observations sont délicates à 3D et l'aspect bidimensionnel de notre système a pu être exploité pour une meilleure visualisation. Nous avons mentionné également que des doubles contacts existaient lors du piégeage d'une bulle de fluide. Nous donnons pour terminer un exemple d'une telle situation. Enfin nous avons présenté une étude préliminaire sur la coalescence entre deux domaines nématiques d'épaisseurs différentes. Nous avons vu qu'un phénomène de digitation apparaissait qui dépendait très certainement de l'organisation interne du film.



**Fig. 6.23:** *Doubles contacts lors d'une coalescence. La partie claire correspond à la partie nématique striée. La partie sombre correspond aux couches moléculaires. D'autres contacts apparaissent ensuite. Ceci entraîne la capture définitive des bulles de fluide. Le rayon final des bulles capturées est environ 40  $\mu\text{m}$ .*



# Bibliographie

- [1] L. Rayleigh - *Proc.R.Soc.London* **28**, pp.406 (1879).
- [2] O. Reynolds - *Philos.Trans.R.Soc. London* **177**, pp.157 (1886).
- [3] R.W. Hopper- *J.Am.Ceram.Soc.* **76**, pp. 2947 (1993).
- [4] R.W. Hopper- *J.Fluid.Mech.* **213**, pp. 349 (1990).
- [5] R.W. Hopper- *J.Fluid.Mech.* **243**, pp. 171 (1992).
- [6] R.W. Hopper- *J.Am.Ceram.Soc.* **76**, pp. 2953 (1993).
- [7] J. Eggers, J.R. Lister & H.A. Stone - *J. Fluid. Mech.* **401**, pp. 293 (1999).
- [8] L. Duchemin, J. Eggers & C. Josserand - *J. Fluid. Mech.* **487**, pp. 167 (2003).
- [9] L. Berger, V.A. Raghunathan, C. Launay, D. Ausserré & Y. Gallot- *Eur.Phys.J. B* **97**, pp. 064501 (2006).
- [10] P. Heinig & D. Langevin- *Eur.Phys.J. E* **18**, pp. 483 (2005).
- [11] W. Yao, J. Maris, P. Pennington, and G. Seidel - *Phys. Rev. E* **71**, pp.016309 (2005).
- [12] D.G.A.L. Aarts - *Phys. Rev. Lett.* **95**, pp.164503 (2005).
- [13] S.T. Thoroddsen, K. Takehara & T.G. Etoh - *J. Fluid. Mech.* **527**, pp. 85 (2005).
- [14] S.T. Thoroddsen, B. Qian, T.G. Etoh & K. Takehara - *Phys. Fluids* **19**, pp. 072110 (2007).
- [15] D.K. Schwartz, C. Knobler & R. Bruinsma - *Phys. Rev. Lett* **73**, pp. 2841 (1994).
- [16] D.K. Lubensky & R.E. Goldstein - *Phys. Fluids* **8**, pp. 843 (1996).
- [17] E.K. Mann, S. Hénon, D. Langevin, J. Meunier & L. Léger - *Phys.Rev.E.* **51**, 6, pp. 5708 (1995).
- [18] P. Joos & J. Van Hunsel - *J. Colloid Interface Science* **106**, 1, pp. 161 (1985).
- [19] P. Joos & J. Pintens - *J. Colloid Interface Science* **60**, 3, pp. 507 (1977).
- [20] J. Ahamad & R.S. Hansen - *J. Colloid Interface Science* **38**, 3, pp. 603 (1972).
- [21] W.D. Ristenpart, P.M. McCalla, R.V. Roy & H.A. Stone- *Phys.Rev.Lett.* **97**, pp. 064501 (2006).

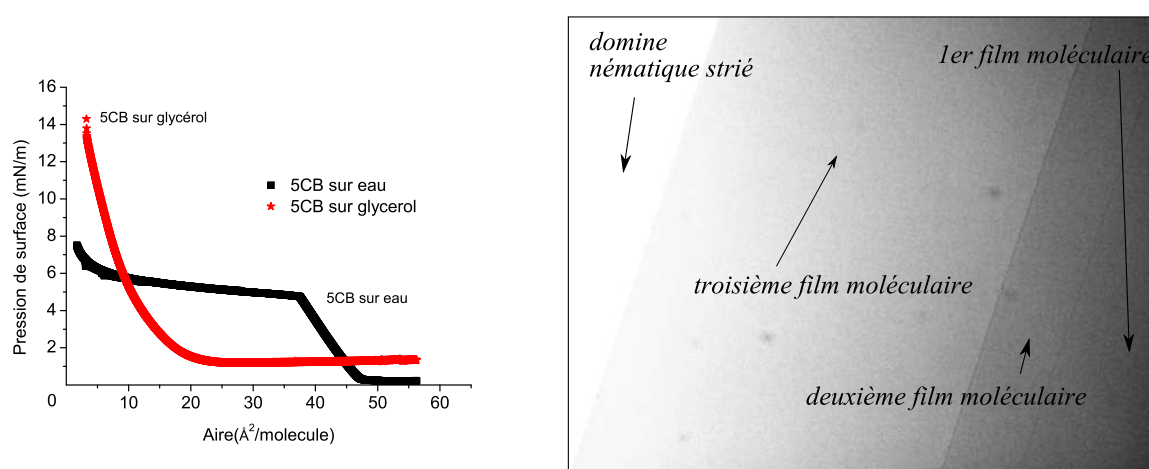
- [22] L. Zou, J. Wang, P. Basnet & E.K. Mann - *Phys.Rev.E.* **69**, 3, pp. 474 (2007).
- [23] Francois Vandenbrouck, Thèse de doctorat , Université Pierre et Marie Curie (2001)
- [24] Damien Van Effenterre, Thèse de doctorat , Université Pierre et Marie Curie (2002)
- [25] S. Bardon, Thèse de doctorat, Université Paris 6, 2000 *Organisation des cristaux liquides au voisinage d'une surface solide.*
- [26] H. Stone & H. M. McConnell - *Proc. Roy. Soc. London. Series A* **448**, pp. 97 (1995).
- [27] E. Guyon, J-P. Hulin & L. Petit *Hydrodynamique Physique*, CNRS Edition
- [28] K. Fezzaa & Y. Wang - *Phys.Rev.Lett.* **100**, pp. 104501 (2008).
- [29] J.C. Burton & P. Taborek- *Phys.Rev.Lett.* **98**, pp. 224502 (2007).
- [30] V. Prasad & E.R. Weeks- *Phys.Rev.Lett.* **102**, pp. 178302 (2009).
- [31] G. Barbero & L. Pandolfi- *Phys.Rev. E* **79**, pp. 051701 (2009).
- [32] A.A. Trapeznikov - *Proceedings of the 2nd International Congress on Surface Activity* Butterworths, London (1957)
- [33] J. Jadzyn, G. Czechowski & S. Laskowski- *Acta Physica Polinca A* **109**, pp. 723 (2006).
- [34] C. Poulard & A-M. Cazabat. - *Langmuir* **21**, pp.6270 (2005).
- [35] M. Ben Amar & L. Cummings, - *Phys. Fluids* **13**, pp.1160 (2001).

# Chapitre 7

## Ouvertures et Conclusions

Nous avons présenté au cours de ce manuscrit différents aspects des films minces de cristaux liquides nématiques. La principale question posée était de comprendre l'origine d'une distorsion d'un film nématique jusqu'à des épaisseurs de 20 nm. La situation sur wafer a déjà été étudiée et présente certaines ambiguïtés liés à la nature solide du substrat. Nous avons donc pris le parti de changer la nature du substrat pour étudier le comportement de ces mêmes nématiques sur glycérol et eau.

La présence d'ancrages antagonistes, homéotrope à la surface libre et planaire dégénéré sur liquide, conduit à la formation d'une phase striée en dessous d'une épaisseur critique proche de  $0.55 \mu\text{m}$ . Un premier travail a été de synthétiser et de recouper les contributions passées pour les confronter et les intégrer dans une description plus globale du problème. Dans un deuxième temps, en étudiant plusieurs composés nématiques sur différents substrats, nous avons vu que les observations expérimentales antérieures pouvaient être affinées. Nous avons en effet observé des films striés plats jusqu'à des épaisseurs de 20 nm



**Fig. 7.1:** *Gauche : Isotherme du 5CB sur eau et glycérol à température ambiante. Droite : Visualisation de plusieurs films moléculaires sur glycérol.*

aussi bien sur eau que sur glycérol. La différence expérimentale entre l'eau et le glycérol a à maintes reprises été signalée dans ce manuscrit. Nous avons proposé que la présence de films striés avec des gradients d'épaisseur sur glycérol pouvait résulter d'un ancrage polaire plus fort que sur l'eau. En revanche nous n'avons pas donné d'explication sur le fait que les domaines soient d'extension finie sur l'eau alors qu'ils sont étendus sur glycérol. Nous présentons ici des mesures d'isotherme qui peuvent donner une réponse. Nous avons réalisé des isothermes de Langmuir des  $nCB$  sur eau et sur glycérol. Les isothermes sur glycérol sont délicats car la viscosité de la sous-phase impose une vitesse de compression très lente alors que l'hygroscopie nous oblige à contrôler le taux d'humidité. Il se trouve que les isothermes obtenus soulèvent alors de nouvelles questions (fig. 7) concernant la structure du film moléculaire. En effet, sur glycérol pour le  $5CB$  et  $6CB$  à température ambiante, nous n'observons pas de palier de coexistence tricouche-monocouche dense alors que celui-ci est clairement présent sur eau. Sur glycérol, le contraste optique est moins bon, mais nous arrivons cependant à visualiser plusieurs films moléculaires en coexistence avec le film nématique strié. Il semble donc que le glycérol ne soit pas aussi "sélectif" que l'eau pour ce qui est de la structure du film moléculaire. L'origine de la sélection d'une tricouche ou d'une pentacouche reste une question ouverte. Cette différence de comportement à l'échelle des monocouches pourrait être à l'origine des différences observées pour les films de quelques nanomètres d'épaisseur.

Malgré ces différences, une étude du comportement en films ultra-minces a permis de montrer que des stries existaient jusqu'à 20-40 nm d'épaisseur quel que soit le substrat. Ces résultats remettent en cause des hypothèses fondamentales des modèles disponibles aujourd'hui. Nous avons discuté de l'importance des termes élastiques de surface. Si le terme  $K_{24}$  semble être essentiel dans le mécanisme de déstabilisation, l'introduction d'un terme  $K_{13}$  peut être remis en question surtout aux faibles épaisseurs où d'autres effets peuvent intervenir. Une étude théorique combinant aspects microscopiques et macroscopiques pourrait alors permettre de lever l'ambiguïté sur le rôle joué par les différents termes (variation du paramètre d'ordre, variation des constantes élastiques). L'étude sur l'eau a permis de mettre en évidence des situations où le nématique n'était pas strié. Les gradients d'épaisseur constituent alors une situation privilégiée pour caractériser les propriétés d'un film non strié.

Ceci nous a amené à étudier d'une manière approfondie l'énergie par unité de longueur d'un bord de domaine - la tension de ligne. Nous avons proposé un modèle simple permettant de décrire la tendance linéaire observée aux faibles épaisseurs. La transition entre la région linéaire et la région saturée pour le  $6CB/Eau$  peut alors s'identifier à  $h_c$  l'épaisseur critique. Il apparaît ainsi que les stries peuvent exister en-dessous de l'épaisseur critique  $h_c$ , ce qui remet en cause le principal modèle analytique disponible dans la littérature.

Les mesures de tension de ligne semblent donc être particulièrement utiles pour sonder l'organisation du nématique. Les différences observées entre la tension de ligne d'un bord de film smectique et nématique sont alors directement reliées à son organisation interne. Notons également que les différences observées entre le  $6CB$  et le  $8CB$  en phase nématique soulèvent de nouvelles questions quant aux valeurs des énergies d'ancrages et de  $h_c$  pour ces deux composés.

La dernière partie de ce travail s'est consacrée aux mécanismes de dissipation de la coalescence sur substrat liquide. Nous avons caractérisé l'influence du substrat liquide et si les mécanismes de dissipation sont relativement classiques (dissipation en surface et dissipation dans la sous-phase), notre analyse a permis une remise à l'échelle des dynamiques observées en fonction de la tension de ligne mesurée. Nous avons enfin mentionné l'apparition de doigts lors de la coalescence entre deux domaines d'épaisseurs différentes. La digitation observée suggère une nouvelle fois qu'un film nématique se déstabilise par des déformations en éventail. Les stries constituent à ce titre un exemple statique d'une telle déstabilisation tandis que la digitation pourrait en être un aspect dynamique.

La description théorique précise de la phase striée et des autres structures observées (carrés, zig-zags, etc..) reste un problème ouvert pour les théoriciens. Ce travail, espérons le, constituera une base solide pour des développements futurs.





# Annexe A

## Notations

Dans ce travail sont utilisées les notations suivantes :

- CL : Cristal Liquide.
- $h$  : épaisseur du film.
- $h_c$  :  $h_c = L_H - L_P$  épaisseur critique de Barbero-Barberi.
- $h_{min}^{stries}$  : épaisseur inférieure des stries.
- $h_{max}^{stries}$  : épaisseur maximale des stries.
- $d_c$  : épaisseur critique entre un état planaire et un état strié.
- $L_H$  : longueur d'extrapolation polaire à l'interface homéotrope.
- $L_P$  : longueur d'extrapolation polaire à l'interface planaire.
- $W_H$  : énergie d'ancrage polaire de l'interface homéotrope.
- $W_P$  : énergie d'ancrage polaire de l'interface homéotrope.
- $\lambda$  : longueur d'onde des stries nématiques.
- $\tau(h)$  : tension de ligne entre le domaine nématique et la tricouche de molécules à température ambiante.

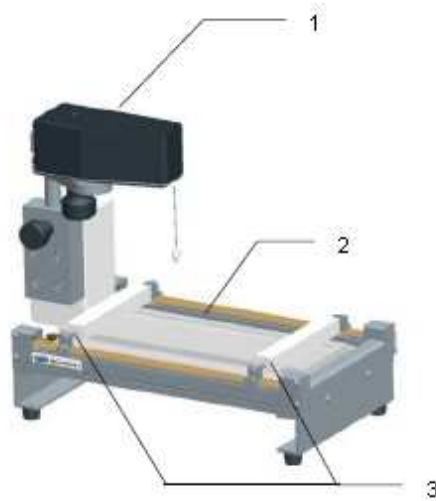
- $\tau_0$  : tension de ligne entre la tricouche de molécule et la monocouche compacte à température ambiante.
- $R_0$  : rayon initial des domaines nématiques avant coalescence.
- $R_F$  : rayon final des domaines nématiques après la coalescence.
- $R_n$  : rayon de la jonction dans le cas de la coalescence des gouttes sphériques ou des cylindres infiniment longs.
- $D_n$  : Demi-largeur de la jonction dans le cas de la coalescence entre domaine nématique.
- $D_{n-fil}$  : Largeur de la jonction dans le cas de la coalescence entre domaine nématique : coté filament.
- $D_{n-ext}$  : Largeur de la jonction dans le cas de la coalescence entre domaine nématique : coté extérieur.
- $\eta_b$  : viscosité de la sous-phase
- $\eta_s$  : viscosité de surface (exprimée en Pa.s.m)
- $w$  correspond à la largeur d'un bord de domaine.
- $w_{ext}$  correspond à la distance entre les deux domaines nématiques lors d'une coalescence, du coté extérieur de la jonction.
- $w_{fil}$  correspond à la largeur du filament lors de la coalescence.

## Annexe B

### Description de la cuve de Langmuir

On décrit ici la cuve de Langmuir que nous avons utilisé pour effectuer les isothermes de Langmuir.

Nous avons utilisé une cuve miniature (KSV mini micro 1S),



**Fig. B.1:** *Schéma de la cuve*

- 1 correspond au capteur de force (plaque de Wilhelmy)
- 2 correspond à la cuve de dimensions 195 mm x 51 mm et de profondeur 4 mm.
- 3 correspond aux barrières en Delrin. La phase aqueuse a tendance à mouiller les barrières ce qui empêche que la monocouche passe sous la barrière lors de la compression.

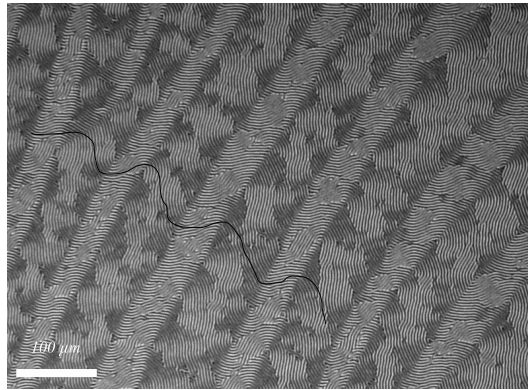
En immergeant la plaque de Wilhelmy, on mesure la tension de surface du système de monocouches étudiées. En étalonnant la plaque avant le dépôt, on peut ainsi remonter à la différence de tension de surface  $\Pi = \gamma_{\text{étalon}} - \gamma$ .



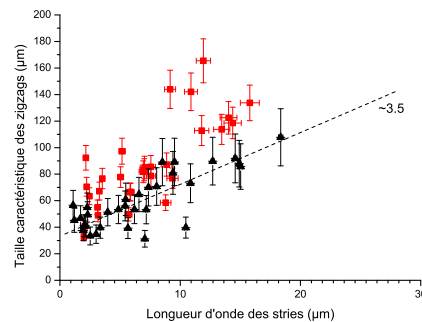
# Annexe C

## Zig-Zags

On donne ici la variation de la longueur d'onde des zigzags en fonction de la longueur d'onde des stries.



**Fig. C.1:** *Zigzags observés sur glycérol (5CB/Glycérol).*



**Fig. C.2:** *Evolution de la taille caractéristique des zigzags en fonction de la longueur d'onde des stries en μm. Deux séries de données effectuées pour le 5CB/Glycérol à température ambiante. La droite en pointillée n'est qu'une aide à la lecture.*



## Annexe D

# Equations aux limites pour la transition planaire-stries

Nous donnons ici les équations aux limites qui permettent d'étudier l'évolution de l'épaisseur de transition film strié-film planaire, en fonction des longueurs d'extrapolation azimutale et zénithale. Cette démarche s'appuie sur les travaux de *Krzyzanski et al.*[1] ainsi que ceux de *Sparavigna et al.*[2]. Nous incluons dans le calcul de *Krzyzanski et al.* la présence d'un ancrage azimutal, qui peut correspondre à un gradient d'épaisseur par exemple.  $z$  correspond à la direction dans le sens de l'épaisseur et  $y$  dans le sens de la largeur des stries.

Les équations trouvées après la minimisation de l'énergie libre sont :

***Pour l'interface planaire :***

$$K_{11} \cdot \frac{d\theta}{dz_P} + (K_{11} - 2 \cdot (K_{22} + K_{24})) \cdot \frac{d\phi}{dy_P} - W_P \cdot \theta_P = 0$$

$$K_{22} \cdot \frac{d\phi}{dz_P} + (K_{22} + 2K_{24}) \cdot \frac{d\theta}{dy_P} - W_{\phi P} \cdot \phi_P = 0$$

***Pour l'interface homéotrope :***

$$K_{11} \cdot \frac{d\theta}{dz_H} + (K_{11} - 2 \cdot (K_{22} + K_{24})) \cdot \frac{d\phi}{dy_H} - W_H \cdot \theta_H = 0$$

$$K_{22} \cdot \frac{d\phi}{dz_H} + (K_{22} + 2K_{24}) \cdot \frac{d\theta}{dy_H} + W_{\phi H} \cdot \phi_H = 0$$

En introduisant les fonctions pour  $\theta$  et  $\phi$  qui sont les solutions générales des équations d'Euler-Lagrange, on obtient un déterminant (complexe) que l'on peut résoudre numériquement.

$$\theta(y, z) = ((C_1(s/Q - z) - C_2) \exp(Qz) + (C_3(s/Q + z) + C_4) \exp(-Qz)) \cos(Qy)$$

$$\phi(y, z) = ((C_1z + C_2) \exp(Qz) + (C_3z + C_4) \exp(-Qz)) \sin(Qy)$$

avec selon les notations de *Krzyzanski et al.* :  $s = (K_{11} + K_{22})/(K_{11} - K_{22})$

$Q$  représente le nombre d'onde :  $Q = 2\pi/\lambda$  et  $z$  représente l'altitude :  $z \in [-h/2, h/2]$ .

Il faut que le déterminant soit nul si l'on ne veut pas obtenir de solution triviale. On obtient alors une relation entre  $d_c$  (épaisseur de transition entre un film planaire et un film strié) et  $K_{24}$ .

Pour les résultats, voir le chapitre 4.

Références :

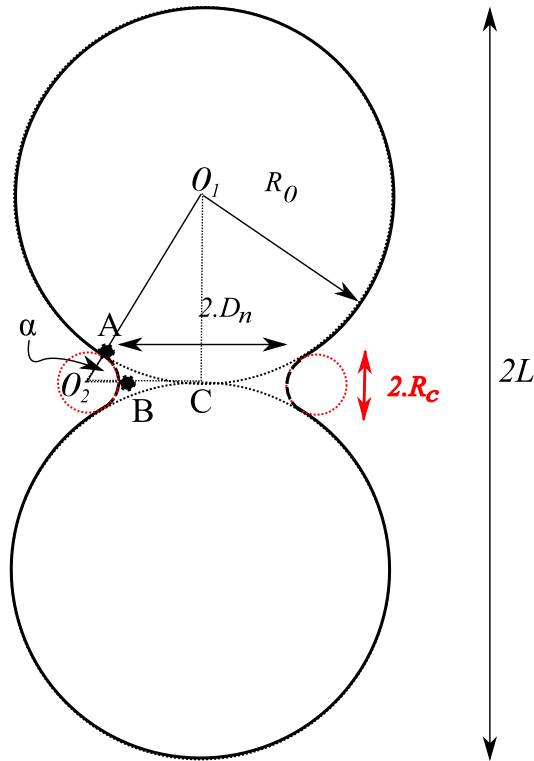
- [1] D. Krzyzanski & G. Derfel - *Phys. Rev. E* **63**, pp.021702 (2001).
- [2] A. Sparavigna, O.D. Lavrentovich & A. Strigazzi- *Phys. Rev. E* **49**, pp.1344 (1994).



## Annexe E

# Relations géométriques sur la coalescence

On donne ci-dessous les équations géométriques utilisées dans le chapitre sur la coalescence (chapitre 6).



**Fig. E.1:** Schéma géométrique de la coalescence.

On a la relation suivante (triangle  $O_2O_1C$ ) :

$$(R_c + R_0)^2 = (R_c + D_n)^2 + R_0^2$$

Ce qui donne la relation géométrique :

$$R_c = \frac{D_n^2}{2(R_0 - D_n)}$$

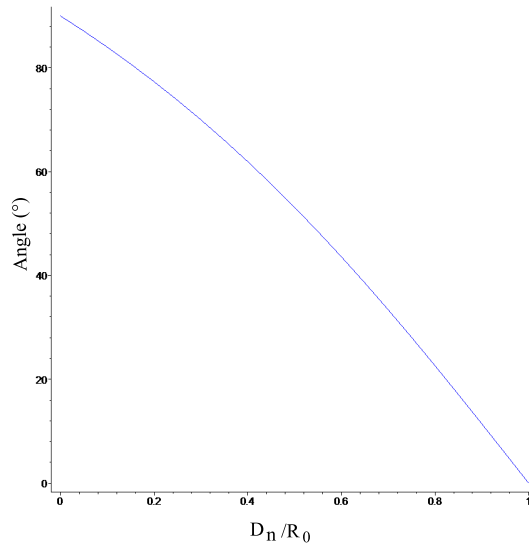
qui se simplifie en  $R_c \approx \frac{D_n^2}{2R_0}$  pour  $D_n \ll R_0$ .

L'angle  $\alpha$  est défini par l'angle entre le point A (point d'inflexion) et le point B (qui appartient à la jonction). L'angle  $\alpha$  est déterminé par des relations géométriques similaires (triangle  $0_10_2C$ ).

On a en effet :

$$\tan \alpha = \frac{R_0}{R_c + D_n}$$

La résolution de cette équation a été réalisée numériquement ci-dessous, où l'on a tracé  $\alpha$  en fonction de  $D_n/R_0$ . L'angle  $\alpha$  au début de la coalescence est égal à  $\pi/2$  et tend vers zéro quand  $D_n \rightarrow R_0$ .



**Fig. E.2:** Variation de l'angle  $\alpha$  en fonction de  $D_n/R_0$ .

En utilisant l'expression de  $R_c = \frac{D_n^2}{2(R_0 - D_n)}$ , on trouve que quand  $D_n \rightarrow R_0$ , alors ( $\tan \alpha \approx \alpha$ ) et on a :

$$\alpha \sim \frac{2R_0(R_0 - D_n)}{D_n(2R_0 - D_n)}$$

Donc

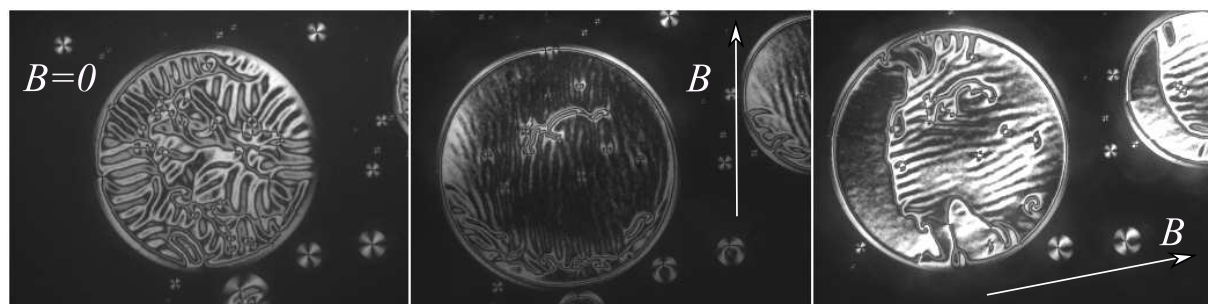
$$\alpha R_c \sim \frac{R_0 D_n}{(2R_0 - D_n)} \xrightarrow{D_n \rightarrow R_0} R_0$$

Donc la distance AB sature à  $R_0$  quand  $D_n$  tend vers  $R_0$  alors que  $R_c$  tend vers l'infini.

## Annexe F

### Application d'un champ magnétique

L'effet d'un champ magnétique sur les films nématiques minces striés a été étudié par *Sparavigna et al.*[1]. Ils ont étudié le déplacement de l'épaisseur de transition  $h_{max}^{striés}$  film strié-film distordu, lorsqu'un champ magnétique horizontal était appliqué dans la direction des stries. Les champs magnétiques considérés sont intenses ( $B \approx 3000$  Gauss). Ils ont alors observé que  $h_{max}^{striés}$  diminuait quand le champ magnétique augmentait. Leur modèle permet alors de remonter à une valeur de  $h_c \approx 0.35 \mu\text{m}$  pour le  $5CB/\text{Glycérol}$ , allant dans le même sens que nos analyses.



**Fig. F.1:** *Orientation des stries par un champ magnétique horizontal. Le passage d'une orientation à une autre n'est pas immédiate. La cinétique de cette étape doit pouvoir donner des informations sur l'organisation de la phase striée. On observera également le changement des petits défauts présents autour des domaines.*

Il est assez difficile de former un champ magnétique homogène et intense sous un microscope. Nous avons cependant essayé d'effectuer des expériences préliminaires sur le  $6CB/\text{Eau.}$ , en utilisant des aimants puissants (aimant Neodyme) qui permettent d'avoir un champ magnétique en surface proche de 1 Tesla. Pour ne pas perdre trop d'intensité du champ, il faut alors minimiser la distance entre l'aimant et les films de cristaux liquides. On utilise alors des plaques de verres de  $200 \mu\text{m}$  d'épaisseur et une fine couche d'eau sur laquelle on dépose nos cristaux liquides.

Sur glycérol, on a pu observer une transition film complètement homéotrope-film strié

quand le champ magnétique était vertical. Le champ obtenu n'est pas du tout homogène ce qui empêche une interprétation quantitative. Sur l'eau en plaçant, un aimant sous la platine du microscope de manière à obtenir un champ magnétique horizontal, nous pouvons comme le montrent les figures ci-dessus orienter les stries suivant la direction du champ. Le dispositif ne permet pas d'obtenir des champs magnétiques suffisamment homogènes pour faire des mesures quantitatives. Il faudrait alors considérer des arrangements particuliers d'aimants (configuration de Halbach par exemple).

Référence :

[1] A. Sparavigna, O.D. Lavrentovich & A. Strigazzi - *Phys. Rev. E* **51**, pp.792 (1995).