



HAL
open science

Comportement de colloïdes piégés aux interfaces de nématiques.

Mohamed Amine Gharbi

► **To cite this version:**

Mohamed Amine Gharbi. Comportement de colloïdes piégés aux interfaces de nématiques.. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2011. Français. NNT: . tel-00650346

HAL Id: tel-00650346

<https://theses.hal.science/tel-00650346>

Submitted on 12 Dec 2011

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

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

**THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ
MONTPELLIER II**

spécialité :

Physique de la matière condensée

présentée par

M. Mohamed Amine GHARBI

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

sujet de la thèse :

**COMPORTEMENT DE COLLOÏDES PIÉGÉS AUX
INTERFACES DE NÉMATIQUES.**

Soutenue le **25 Octobre 2011** devant le jury composé de :

Yves GALERNE	Rapporteur
Philippe CLUZEAU	Rapporteur
Vladimir LORMAN	Examineur
Jean-Christophe LOUDET	Examineur
Maurizio NOBILI	Directeur de Thèse
Christophe BLANC	Co-directeur de Thèse

Remerciements

Après 3 ans passés au sein du Laboratoire Charles Coulomb (L2C), je tiens tout d'abord à remercier son directeur Monsieur Jean Louis SAUVAJOL de m'y avoir accueilli.

Je remercie vivement Monsieur Yves Galerne et Monsieur Philippe Cluzeau pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail et pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de mes travaux de thèse.

Merci également à Monsieur Jean-Christophe Loudet et à Monsieur Vladimir Lorman pour leur participation au jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à mes deux directeurs de thèse Monsieur Maurizio Nobili et Monsieur Christophe Blanc, pour m'avoir confié ce travail et accordé toute leur confiance pour sa réalisation. Je leur suis très reconnaissant pour leurs grandes disponibilités, leurs encouragements constants, leurs conseils avisés, leurs critiques constructives ainsi que pour leurs rigueurs scientifiques. Je les remercie pour tout ce qu'ils m'ont appris.

Je n'oublierai jamais les fameuses réunions de travail « Surfoïds » dont finissaient toujours par profiter l'ensemble du groupe.

Merci également à tous les membres de l'équipe « matière molle » qui ont participé à un cadre de travail fort sympathique et amical.

Il m'est impossible de ne pas remercier tous ceux qui ont été présents quotidiennement tout au long ces années : Etienne, Nathalie, Nadia, Neda, Teresa, Nida, Elisa, Denis, Giovanni.

Enfin, merci à mes enseignants en Tunisie Monsieur Abdelhafidh GHARBI et Monsieur Tahar OTHMAN, pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Dédicaces

A mes parents
Artisans de ma réussite.

A ma Chère Princesse Maha
Sans sa patience et ses sacrifices, ce travail ne sera jamais effectué.

A mon adorable ange Manar
Je suis vraiment désolée d'avoir été absent.

A mes chères sœurs
Neirouz, Rekaya et Nesrine.

A mes adorables neveux
Wassim, Khalil, Adem, Ala et Isra.

Table des matières

Table des figures	4
Introduction générale	7
I Cristaux Liquides - Colloïdes - Interfaces	9
1 Définition des objets étudiés	11
1.1 Les cristaux liquides	11
1.1.1 Les cristaux liquides thermotropes : Classification des mésophases	12
1.1.2 Propriétés physiques d'une phase nématique : Le paramètre d'ordre nématique	13
1.1.3 Propriétés élastiques d'une phase nématique	16
1.1.4 Défauts topologiques et textures	17
1.1.5 Propriétés optiques des nématiques : la biréfringence	18
1.2 Cristaux liquides et Interfaces	19
1.2.1 Ancrage des cristaux liquides : influence des surfaces	19
1.2.2 Différents types d'ancrage	20
1.2.3 Ancrage et défauts	21
1.3 Cristaux liquides et colloïdes	22
1.3.1 Les suspensions colloïdales	22
1.3.2 Suspensions colloïdales dans un milieu nématique	24
1.3.3 Modélisation des interactions élastiques	27
2 Colloïdes et interfaces	29
2.1 Colloïdes aux interfaces entre fluides isotropes	29
2.1.1 Piégeage des colloïdes aux interfaces	30
2.1.2 Déformation des interfaces : effets capillaires	32
2.1.3 Interactions latérales	35

2.1.4	Auto-assemblage des colloïdes aux interfaces	40
2.2	Colloïdes aux interfaces cristaux liquides	43
2.2.1	Observations expérimentales	43
2.2.2	Modèles théoriques minimaux	44
	Problématique et Plan du mémoire	47
	II Colloïdes aux interfaces planes de nématiques	49
3	Piégeage de colloïdes à l'interface air-nématique	51
3.1	Systèmes expérimentaux	51
3.1.1	Préparation de films nématiques	52
3.1.2	Traitement des colloïdes	56
3.1.3	Piégeage des colloïdes à l'interface air-nématique	57
3.2	Colloïde individuel : Observations expérimentales	58
3.2.1	Caractérisation des interfaces	58
3.2.2	Texture du nématique autour des colloïdes	65
3.3	Comportement collectif	68
3.3.1	Dépendance en épaisseur dans le cas d'un film hybride de nématique	68
3.3.2	Couche de nématique à ancrage homéotrope	74
3.3.3	Rôle de l'élasticité dans le comportement de particules à l'inter- face air-nématique	75
3.4	Rôle des zones de retournement	75
3.4.1	Interactions colloïdes/disinclinaison	76
3.4.2	Contrôle de la densité par les zones de retournements	77
4	Étude de l'interaction colloïdale à l'interface air-nématique	81
4.1	Diagrammes de phases et interaction colloïdale	81
4.2	Dynamique des colloïdes et potentiel de paire	83
4.2.1	Techniques expérimentales :	83
4.2.2	Étude de la diffusion de particules individuelles	88
4.2.3	Mesure du potentiel de paire	93
4.2.4	Origine physique du potentiel de paire	97
4.3	Un rôle des effets multi-corps ?	104
4.3.1	Observations	105
4.3.2	Modèle de la variation du pas du réseau	106

4.4	Conclusion	108
III Vers des Géométries Complexes : Utilisation de la Microfluidique		109
5	Colloïdes aux interfaces de coques nématiques	111
5.1	Présentation des coques nématiques	112
5.1.1	Configurations topologiques des coques	112
5.1.2	Coques nématiques très fines	114
5.2	Réalisation des coques : Technique de microfluidique	116
5.2.1	Dispositif expérimental axisymétrique	116
5.2.2	Fabrication des coques planaires	118
5.2.3	Variation de l'épaisseur des coques	121
5.2.4	Textures des coques fabriquées	122
5.3	Piégeage des colloïdes à la surface des coques	123
5.3.1	Réalisation expérimentale	124
5.3.2	Caractéristiques des coques avec colloïdes	125
5.3.3	Localisation des colloïdes à la surface des coques	128
5.3.4	Interaction colloïde/défaut	135
5.4	Conclusion	136
Conclusion Générale		139
Références Bibliographiques		141

Table des figures

1.1	Schématization d'une molécule d'un cristal liquide calamitique.	12
1.2	Arrangement des molécules dans les différentes mésophases d'un cristal liquide calamitique.	13
1.3	Description de l'orientation d'une molécule en terme des angles zénithal θ et azimuthal ϕ	14
1.4	Evolution typique du paramètre d'ordre S d'un nématique en fonction de la température. Schématisation de la transition nématique-isotrope.	15
1.5	Principales déformations élémentaires élastiques d'un nématique.	16
1.6	Exemples de disinclinaisons avec différents rangs topologiques : a) $k=-1$, b) $k=1$, c) $k=\frac{1}{2}$, d) $k=-\frac{1}{2}$	18
1.7	Biréfringence et observation entre polariseurs croisés de la lumière d'un échantillon de cristal liquide nématique.	19
1.8	Différents types d'ancrage sur des substrats de verre.	20
1.9	Schéma du champ directeur dans des configurations avec confinement sphérique : a- ancrage planaire et b- ancrage homéotrope.	21
1.10	Exemples de doubles émulsions eau/nématique avec textures planaires (a,b,c) [27], homéotrope (d) et hybride (e) [25,26].	23
1.11	Formation de différentes structures bidimensionnelles stables ordonnées avec des particules dipolaires (a) [29], quadripolaires (b) [31] et des assemblées de dipolaires et quadripolaires [33].	24
1.12	Déformation du champ directeur lorsqu'un colloïde à ancrage homéotrope est dispersé dans une phase nématique planaire.	25
1.13	Les deux types de défauts observés entre polariseur et analyseur croisés lorsqu'un colloïde à ancrage homéotrope est dispersé dans une cellule planaire. a- Dans le cas d'un défaut de type hedgehog hyperbolique [35] et b- dans le cas d'un défaut de type anneau de Saturne [39].	26

1.14	Formation de structures unidimensionnelles par des colloïdes à ancrage homéotrope dispersés dans des cellules planaires. Les chaînes sont parallèles à l'axe facile du CLN lorsque la déformation du champ directeur est associée à un défaut de type hedgehog hyperbolique (à gauche). Les chaînes sont perpendiculaires à l'axe facile du CLN lorsque la déformation du champ directeur est associée à une ligne de disinclinaison : un anneau de Saturne (à droite) [31].	26
1.15	Dispersion de colloïdes à ancrage planaire dans des cellules de CLN [35].	27
2.1	Particule sphérique piégée à l'interface entre deux fluides sans la déformer.	31
2.2	Particule sphérique piégée à l'interface entre deux fluides. La présence de la particule engendre une déformation de l'interface si elle est soumise à une force verticale \vec{F}	31
2.3	Variation de l'énergie libre lors du passage d'une particule de rayon $R = 10\text{nm}$ de l'interface vers l'eau (milieu 1) ou vers l'huile (milieu 2) de tension de surface $\gamma = 50\text{mN.m}^{-1}$ [44].	33
2.4	Illustration de l'interaction capillaire entre deux particules piégées à l'interface entre deux phases isotropes déformée par la gravité.	36
2.5	Illustration de l'interaction électrostatique entre deux particules chargées, piégées à l'interface entre deux phases isotropes.	37
2.6	Illustration de l'interaction électro-capillaire entre deux particules piégées à l'interface entre deux phases isotropes.	39
2.7	Illustration de l'interaction magnétique entre deux particules paramagnétiques piégées à l'interface entre deux phases isotropes sous l'effet d'un champ magnétique \vec{B}	40
2.8	Auto-assemblage des colloïdes et formations de structures bidimensionnelles aux interfaces : a- particules de polystyrène à l'interface huile-eau, b-,c- étude de la transition de phase des particules de polystyrène à l'interface huile-eau par ajout de sel [58] et d- interactions capillaires induites par des particules anisotropes à la surface de l'eau [61].	42
2.9	Comportement de gouttes de glycérol à l'interface air-CLN et formation de structures hexagonales pour des épaisseurs importantes (a et b) ainsi que des chaînes pour des épaisseurs fines (c et d) [66].	44

2.10	Auto-organisation de colloïdes solides à diverses interfaces de CLN. a- Particules sphériques à ancrage homéotrope à l'interface air-nématique [68]. b- Particules cylindriques aux voisinages de l'interface nématique-isotrope [70]. c, d- Particules sphériques à ancrage homéotrope à l'interface eau-nématique [69].	45
2.11	Allure du potentiel de paire effectif responsable de la formation de structures hexagonales, déduit à partir de la référence [66].	46
3.1	Molécule de cristal liquide thermotrope 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile (5CB).	53
3.2	Couche de nématique de texture hybride.	54
3.3	Couche de nématique de texture homéotrope sur des lames silanisées avec du DMOAP.	54
3.4	Molécule de [4(4 triéthoxysilane butoxy)-4cyanobiphenyl] (Si ₄ OCB). . .	55
3.5	Couche de nématique plane de texture homéotrope sur une lame traitée avec du Si ₄ OCB.	55
3.6	Procédure de traitement des billes de silice avec du DMOAP pour avoir des colloïdes à ancrage homéotrope.	56
3.7	Vérification de la qualité d'ancrage des colloïdes dans des cellules planaires de CLN.	57
3.8	Piégeage des colloïdes à l'interface air-cristal liquide nématique.	57
3.9	Particules individuelles déposées à l'interface air-nématique juste après la préparation des échantillons.	58
3.10	Principe de l'interférométrie en lumière blanche.	59
3.11	Forme de l'intensité détectée sur l'axe optique en un pixel au cours du déplacement vertical de l'objectif.	60
3.12	Franges d'interférences résultantes de la différence entre la surface de l'échantillon et le miroir de référence.	61
3.13	Reconstruction typique du profil topographique d'une particule de diamètre 4 μm piégée à l'interface air-nématique (a). La forme géométrique réelle d'une particule sphérique est représentée en (b).	61
3.14	Particule sphérique de rayon R piégée à l'interface air-nématique avec un angle de contact θ	62
3.15	Mesure de l'angle de contact avec la technique de VSI pour des particules à ancrage homéotrope de diamètre 4 μm (à gauche) et de diamètre 8 μm (à droite) piégées à l'interface air-nématique.	63

3.16	Mesure macroscopique de l'angle de contact pour des gouttes de nématique déposées sur des lames de verre silanisées avec du DMOAP.	63
3.17	a- Forme géométrique des franges en lumière monochromatique. b- Intensité détectée sur l'axe optique au cours du déplacement en chaque pixel.	64
3.18	Reconstruction typique de la forme géométrique de l'interface ainsi que sa distorsion autour d'une bille.	65
3.19	Reconstruction typique de la forme géométrique de l'interface autour plusieurs billes.	65
3.20	Déformation du champ directeur autour d'un colloïde à ancrage homéotrope piégé à l'interface air-CLN d'épaisseur fine.	66
3.21	Évolution des figures de biréfringence en fonction de l'épaisseur du nématique autour d'une particule individuelle : a) Pour les épaisseurs larges une croix est observée. b) Pour des épaisseurs intermédiaires une structure asymétrique est observée. c) Pour les épaisseurs fines un point défaut localisé à coté de la bille est observé. Les dessins (d, e, f) illustrent les textures possibles du nématique autour des colloïdes.	67
3.22	Texture du nématique autour de particules individuelles piégées à l'interface air-cristal liquide nématique homéotrope. Indépendamment de l'épaisseur du film, une croix est toujours observée. Les dessins illustrent les textures possibles du nématique autour des colloïdes.	67
3.23	Séquence de formation de chaînes de colloïdes au cours de temps. Les colloïdes (diamètre $4\ \mu\text{m}$) à ancrage homéotrope sont piégés à l'interface air-CLN d'une couche fine ($7\ \mu\text{m}$).	69
3.24	Exemples de structures anisotropes formées à partir de chaînes de colloïdes à ancrage homéotrope (de diamètre $4\ \mu\text{m}$) à l'interface air-nématique.	69
3.25	Comportement de particules à ancrage homéotrope à l'interface d'une couche fine de nématique déposée sur un film mince de glycérol.	70
3.26	Formation de structures bidimensionnelles lorsque les colloïdes à ancrage homéotrope sont piégés à la surface d'une couche d'épaisseur intermédiaire de nématique ($\approx 40\ \mu\text{m}$).	71
3.27	Comportement de particules à ancrage homéotrope piégées à la surface d'une couche épaisse de nématique.	71

3.28	Dépendance en densité de colloïdes déposés à l'interface air-nématique. a- Densité faible de colloïdes piégés (autour de 4820 colloïdes/mm ²) et formation de structures fluides. b- Densité intermédiaire de colloïdes piégés (autour de 9402 colloïdes/mm ²) et formation de structures quasi-hexagonales. c,d,e- Densité importante de colloïdes piégés et formation de structures amorphes (pour la figure (d) la densité est autour de 43800 colloïdes/mm ²).	72
3.29	Evolution au cours du temps d'un système de densité importante de particules à ancrage homéotrope à la surface d'un film épais de nématique. La photo n°1 est prise juste après le dépôt de colloïdes. Les autres photos sont prises toutes les 30 minutes.	73
3.30	Piégeage de colloïdes à ancrage homéotrope à la surface d'une couche fine de nématique à ancrage homéotrope ($\approx 10\mu\text{m}$).	74
3.31	Comportement de colloïdes piégés à l'interface air-nématique à la transition nématique-isotrope.	75
3.32	Photo d'une boucle (disinclinaison) séparant deux régions hybrides de textures différentes. La disinclinaison évolue continument d'une $+\frac{1}{2}$ vers $-\frac{1}{2}$	76
3.33	Comportement de colloïdes à ancrage homéotrope aux voisinages des zones de retournements en fonction de l'épaisseur du film nématique. a, b- Formation de colliers de colloïdes piégés par des disinclinaisons pour des films minces de nématique (épaisseur inférieure à $60\mu\text{m}$). c, d- Piégeage des particules par les disinclinaisons pour des films épais de nématique (épaisseur inférieure à $100\mu\text{m}$). e, f- Les lignes de disinclinaison ne piègent plus les particules lorsque les films nématiques sont très épais (épaisseur supérieure à $120\mu\text{m}$).	77
3.34	Comportement collectif de colloïdes aux voisinages des zones de retournement lorsque la couche de nématique est fine.	78
3.35	Comportement collectif de colloïdes aux voisinages des zones de retournement lorsque la couche de nématique est épaisse.	79

4.1	Structures bidimensionnelles formées par des colloïdes à ancrage homéotrope de diamètre $4\mu\text{m}$ à l'interface air-nématique hybride. Pour des épaisseurs importantes (à partir de $d \approx 80\mu\text{m}$) les motifs dépendent principalement de la densité des colloïdes. Les colloïdes présentent (en haut en allant de gauche à droite) une structure fluide, une structure cristalline et finalement une structure amorphe dense. Pour des couches fines, des chaînes alignées selon l'axe facile du nématique collectent les colloïdes. Lorsque l'épaisseur ($d \approx 40\mu\text{m}$), des structures intermédiaires sont présentes. . .	82
4.2	Les différentes étapes de suivi d'une particule à l'aide du programme Stat St Andrews Tracker.	85
4.3	Principe de la technique des pinces optiques.	86
4.4	Schéma du principe des pinces optiques et photos du dispositif expérimental.	87
4.5	Exemple de manipulation de colloïdes à l'interface air-nématique à l'aide d'un piège optique : effet « ghost ».	88
4.6	a- Trajectoire Brownienne d'une particule de diamètre $4\mu\text{m}$ piégée à l'interface air-nématique pendant une durée de 10 minutes. Le « lag time » τ est de 0.033 seconde. b- Zoom sur la trajectoire de la même particules pour une durée de 10 secondes.	91
4.7	Histogrammes des déplacements (en pixel) entre deux images successives (le « lag time » $\tau = 0.03$ seconde) d'une particule à l'interface air-nématique suivant les directions X et Y (ligne continue). Ils sont ajustés par des distributions Gaussiennes (ligne en rouge). Ces histogrammes correspondent à la trajectoire donnée dans la Fig. 4.6.	92
4.8	Mesure de la variation du déplacement carré moyen en fonction du « lag time » de colloïdes piégés à l'interface air-nématique suivant les directions X (parallèle au directeur) et Y (perpendiculaire au directeur). La ligne rouge représente l'ajustement linéaire des points expérimentaux. .	92
4.9	Caractérisation des différents types d'interaction. a- Séquence d'attraction entre deux colloïdes initialement approchés à une distance inférieure à r_a . b- Séquence de répulsion entre deux colloïdes initialement approchés à une distance supérieure à r_a	94

4.10	Exemples de mesures de la distance de séparation $r(t)$ au cours du temps entre deux particules qui se repoussent (à gauche) et deux particules qui s'attirent (à droite) au cours du temps. Les lignes noires continues représentent les ajustements empiriques des trajectoires avec des fonctions biexponentielles.	95
4.11	Allure du potentiel de paire en fonction de la distance de séparation entre deux colloïdes isolés. Le potentiel d'interaction est fixé arbitrairement à $k_B T$ pour $20\mu\text{m}$	96
4.12	Déformation quadripolaire du champ directeur autour d'un colloïde à ancrage homéotrope à l'interface air-nématique en présence a- d'un anneau de Saturne et b- dans le cas d'un défaut de type hedgehog hyperbolique (les conditions d'ancrage fort à l'interface imposent la présence d'un colloïde virtuel accompagné de son défaut et une déformation quadripolaire du champ directeur).	100
4.13	Variation de la distance entre une paire de colloïdes en fonction du temps dans le régime répulsif. La ligne continue correspond à un ajustement avec l'équation 4.36 correspondant à une interaction quadripolaire élastique entre colloïdes.	102
4.14	Schémas du directeur et du paramètre d'ordre pour des cylindres infinis piégés à l'interface nématique-isotrope (à gauche). A droite, allure du potentiel d'interaction construit à partir des simulations numériques [70].	104
4.15	Dispositif expérimental de l'étude des effets multi-corps.	105
4.16	Rôle de la force de gravité dans la formation des cristaux.	105
4.17	Variation du pas du réseau en fonction de la distance par rapport au centre. La ligne rouge représente l'ajustement de la courbe expérimentale par le modèle théorique de la variation du pas du réseau.	106
4.18	Bilan des forces sur une bande de particules de densité $n(x)$, située entre x et $x + dx$ et piégées à une interface air-nématique inclinée.	107
5.1	Coque épaisse de nématique avec une structure bipolaire en présence de deux défauts +1 localisés le long d'un diamètre de la goutte la plus large [26].	113

5.2	Différentes structures topologiques dans la configuration planaire des coques de nématique : a- en présence de 4 lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$ reliant les deux sphères de la coque. b- En présence d'une paire de boojums de charge $s = +1$ (un défaut sur chaque sphère) et deux lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$ reliant les deux sphères de la coque. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$, une paire sur chaque sphère [27].	113
5.3	Arrangement des défauts topologiques dans les coques nématiques bi-dimensionnelles : a- en présence de 4 lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$, b- en présence de 3 défauts, deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ et une paire de boojums de charge $s = +1$. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$ [101].	115
5.4	Formation de nouvelles architectures à partir du phénomène d'auto-assemblage des colloïdes tétravalents.	115
5.5	Schéma du dispositif micro-capillaires coaxial utilisé pour fabriquer les coques nématiques.	117
5.6	Photo du dispositif micro-capillaire coaxiale utilisé pour fabriquer des coques nématiques.	118
5.7	Photo du système expérimental de microfluidique utilisé pour fabriquer des coques nématiques.	119
5.8	Photos des deux régimes de fabrication des coques nématiques, à gauche le régime « jetting » et à droite le régime « dripping ». Dans le régime « jetting » les débits des fluides sont $Q_{intr}=1\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.28\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=25\text{mL/h}$. Dans le régime « dripping » les débits des fluides sont $Q_{intr}=1\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.28\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=10\text{mL/h}$	120
5.9	Photos de coques nématiques fabriquées en régime « dripping » ($Q_{intr}=0.4\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.1\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=5\text{mL/h}$). Les coques sont de diamètres $70\mu\text{m}$ et d'épaisseur $12\mu\text{m}$. Image en fond clair à gauche et entre polariseurs croisés à droite.	121
5.10	Séquence de gonflement d'une coque nématique due à la différence de pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur de la double émulsion.	122
5.11	Photos typiques de coques nématiques très fines après quelques jours de gonflement. La taille des coques est de l'ordre de $200\mu\text{m}$ et leur épaisseur autour de $2\mu\text{m}$. Image entre polariseurs croisés à gauche et fond clair à droite.	122

- 5.12 Différentes structure topologiques dans la configuration planaire des coques de nématique : a- en présence de 4 lignes de disinclinaisons de charge $s = +\frac{1}{2}$. b- En présence d'un défaut ponctuel de charge $s = +1$ sur chaque sphère et deux lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$, une paire pour chaque sphère. Tous les défauts sont localisés en bas de la coque. Les images sont prises entre polariseurs croisés. 123
- 5.13 Exemple d'une coque fine bidimensionnelle d'épaisseur $0.5\mu\text{m}$, pour une focalisation a- sur l'hémisphère inférieur et b- sur l'hémisphère supérieur de la coque. Les images sont prises entre polariseurs croisés. 124
- 5.14 a- Des coques nématiques d'épaisseurs $15\mu\text{m}$ avec des colloïdes de diamètres $4\mu\text{m}$ piégés. b- Des coques nématiques plus fines d'épaisseur $7\mu\text{m}$ avec des colloïdes piégés à l'interface fluide isotrope-nématique. 125
- 5.15 Textures 2D autour d'un colloïde individuel à ancrage homéotrope piégé à la surface d'une coque planaire. a, b- Dans le cas d'une charge totale $+1/2$, c, d- dans le cas d'une charge totale $+1$ et e, f- dans le cas d'une charge totale nulle. Les images a, c et e sont prises entre polariseurs croisés. Les images b, d et f sont prises en un fond clair. 126
- 5.16 Exemple de coques nématiques planaires avec de nouvelles structures topologiques : a- en présence de défaut de charge $s = +2$ et b- en présence de défaut de charge $s = +3/2$. c- d- e- et f- Coques nématiques avec textures complexes en présence de plusieurs colloïdes piégés. Les images sont prises entre polariseurs croisés. 128
- 5.17 En haut : coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde accompagné d'un défaut de charge $s = +1$ (a) au dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ (b). c- zoom sur le colloïde. En bas : Coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde accompagné d'un défaut de charge $s = +1/2$ (d) en dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ (e). f- zoom sur le colloïde. Les images sont prises entre polariseurs croisés. 129

5.18	En haut : coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde qui crée son contre défaut (a) en dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ et une paire de défaut de charge $s = +1$ (b). c- zoom sur le colloïde. En bas : coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde qui crée son contre défaut (d) en dessus de deux paires de défauts de charge $s = +1$ (e). f- zoom sur le colloïde. Les images sont prises entre polariseurs croisés.	130
5.19	Passage d'un agrégat de colloïdes du bas de la coque vers le haut lorsqu'elle est inversée. La flèche indique la position de l'agrégat.	131
5.20	a-, b- Quelques exemples de coques nématiques planaires avec deux colloïdes accompagnés de défauts de charge $s = +1$ et localisés à l'équateur. c-, d- Un exemple de coque nématique planaire avec la présence de deux colloïdes accompagnés de défauts de charge $s = +1/2$ et localisés au-dessus de deux défauts de charge $s = +1/2$. Les images sont prises entre polariseurs croisés.	132
5.21	Séquence de gonflement d'une coque juste après la fabrication et déplacement des colloïdes vers le sommet lorsque l'épaisseur diminue.	133
5.22	Schéma de colloïde piégé aux interfaces d'une coque de nématique avec deux angles de contact fixes.	134
5.23	Exemple d'une expérience de création de défaut à côté des colloïdes. Après le passage en nématique, deux lignes de disinclinaison apparaissent, une piégée par le colloïde et l'autre se déplace vers la partie fine de la coque.	136
5.24	Exemple d'une coque avec deux particules qui portent deux défauts de charges $+1$. En diminuant l'épaisseur de la coque, ces deux défauts vont se rapprocher pour donner un défaut de charge total $+2$. L'image est prise entre polariseurs croisés.	137

Introduction générale

Bien qu'omniprésentes dans le milieu naturel et dans les produits industriels, les solutions colloïdales n'ont été abordées rigoureusement que tardivement, au cours du 20ème siècle. Leur compréhension fine et leur utilisation n'ont depuis cessé de progresser. Les émulsions et les suspensions de particules solides (du nm au μm) dans un fluide ont ainsi acquis une forte importance technologique (peintures, produits cosmétiques, ingénierie biomédicale...). D'un point de vue plus fondamental, de nombreux systèmes modèles ont été obtenus à partir de solutions colloïdales. Ainsi les suspensions de particules ont permis de reproduire et observer à l'échelle du micron de nombreux phénomènes atomiques (cristallisation, transition vitreuse par exemple) et ont donné naissance à une physique colloïdale aujourd'hui en pleine expansion.

Si les systèmes les plus simples sont assez bien compris, la formulation de solutions colloïdales à plusieurs composants, mêlant fluides et particules solides, permet une complexité croissante et l'obtention de nouvelles propriétés. La stabilisation des émulsions par ajout de particules solides (émulsions Pickering) en est sans doute l'exemple le plus emblématique. Les aspects interfaciaux sont dans ces systèmes d'une importance capitale avec, en premier lieu, le comportement des particules solides piégées aux interfaces.

Ce dernier phénomène a été surtout étudié dans le cas des fluides simples et deux thématiques principales dominent la littérature récente. D'une part, le piégeage permet la formation spontanée de structures bidimensionnelles par auto-assemblage et donc une physique bidimensionnelle originale pilotée par des interactions colloïdales. D'autre part, l'origine physique de ces interactions latérales n'est pas toujours bien comprise lorsqu'un couplage entre effets capillaires et forces directes (d'origine électrostatique par exemple) est susceptible de se produire.

La capture de colloïdes aux interfaces en contact avec un fluide complexe, une mésophase de cristal liquide par exemple, introduit des effets supplémentaires. Pour

les phases nématiques, le couplage entre effets capillaires et effets élastiques est cependant mal compris et les premiers systèmes étudiés ont donné lieu à des interprétations contradictoires. C'est dans ce cadre que se situe ma thèse. Les travaux présentés ici contribuent à clarifier les phénomènes d'auto-organisation des colloïdes piégés aux interfaces cristal liquide et permettent une meilleure compréhension du couplage entre élasticité et effets capillaires.

Ce mémoire est composé de trois parties :

- Une première partie est consacrée à la présentation des systèmes étudiés : cristaux liquides, colloïdes et interfaces. Nous rappellerons les principaux résultats expérimentaux et théoriques portant sur le comportement de colloïdes dispersés dans des cellules de nématique et celui de colloïdes piégés aux interfaces entre deux fluides isotropes. Nous discuterons également des premiers travaux décrivant le comportement de colloïdes piégés aux interfaces d'un nématique et leurs diverses interprétations.

- Dans une seconde partie, nous étudierons en détail un système modèle simple de particules sphériques piégées à l'interface air-nématique. A l'aide de différentes techniques expérimentales nous décrirons le comportement individuel et collectif de ces colloïdes, ainsi que la mesure de leurs interactions.

- Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous présenterons une approche basée sur des écoulements microfluidiques, permettant de piéger des particules sur une interface courbe : coque de nématique. La présence des colloïdes perturbe les configurations topologiques des coques. Dans un premier temps nous décrivons les nouvelles structures topologiques des doubles émulsions en présence des particules et nous discutons dans un second temps le rôle respectif de l'épaisseur de la coque, l'élasticité du nématique ainsi que le poids des colloïdes dans leur localisation à l'équilibre.

Première partie

**Cristaux Liquides - Colloïdes -
Interfaces**

Chapitre 1

Définition des objets étudiés

1.1 Les cristaux liquides

Historiquement, les cristaux liquides ont été décrits comme des substances possédant des phases combinant les propriétés d'un liquide isotrope (ordre à courte portée seulement) et celles d'un cristal (ordre à longue portée) [1]. Cette double caractéristique est à l'origine de l'appellation **Cristal Liquide** (CL). Il s'agit, en fait, de véritables états de la matière à l'équilibre thermodynamique (mésophases), intermédiaires entre l'ordre solide et l'ordre liquide isotrope [2]. La présence de mésophases dans une substance chimique est souvent liée :

- à la présence de blocs présentant des affinités chimiques distinctes et liés de façon covalente.
- à des géométries de molécules fortement anisotropes (formes de disques, bâtonnets).
- à des interactions intermoléculaires fortement anisotropes.

L'anisotropie moléculaire donne, à l'échelle macroscopique, des propriétés physiques originales (optiques, mécaniques, thermodynamiques...), qui sont exploitées dans de nombreuses applications industrielles : affichage, imagerie, télécommunications, médical...

On a coutume de distinguer quatre grands types de cristaux liquides [3] : les CLs thermotropes, qui sont des corps purs, dont les transitions de phases sont induites par variation de température, les CLs lyotropes, qui sont des mélanges, et dont les changements d'états sont contrôlés par la concentration, les CLs polymériques et finalement les CLs colloïdaux. Au cours de notre travail, nous avons utilisé principalement des CLs thermotropes appartenant à la famille des cyanobiphényles (n CB) qui possèdent une partie alkyle constituée de n carbones et une tête polaire avec un groupe cyanobiphényl.

1.1.1 Les cristaux liquides thermotropes : Classification des mésophases

Un cristal liquide thermotrope est un composé organique pur qui présente une succession d'états intermédiaires stables ou **mésophases** lors de sa transition de l'état solide à l'état liquide isotrope (en augmentant la température). De nombreuses mésophases distinctes ont été mises en évidence [3]. La représentation de la succession de ces mésophases fait appel à la notion de brisure de symétries. Les mésophases se différencient en effet par leur symétrie ou, plus exactement, par la perte de symétries par rapport à l'état isotrope qui les possède toutes. On en dénombre quatre grandes classes : les nématiques, les cholestériques, les colonnaires et les smectiques. La caractérisation structurale de ces mésophases a été obtenue essentiellement par la diffraction des rayons X. D'autres propriétés physiques concernant l'élasticité des CLs ont été déduites en utilisant par exemple la diffusion de la lumière, les instabilités mécaniques...

Les mésophases présentent un ordre de position ou d'orientation, avec un désordre de type liquide subsistant au moins dans une direction spatiale. Les premières molécules donnant des mésophases étaient de forme allongées (Fig. 1.1). Ces composés sont appelés calamitiques [1]. Selon les propriétés physico-chimiques de ces substances et le

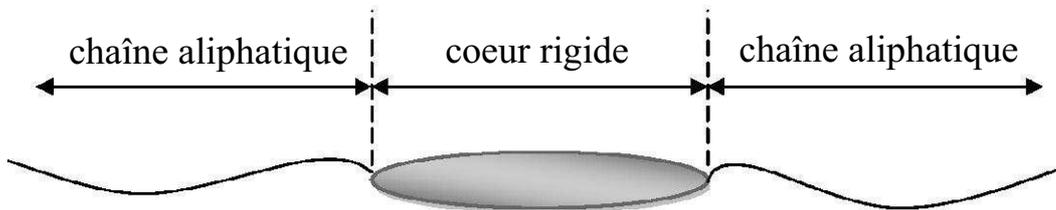


FIGURE 1.1 – Schématisation d'une molécule d'un cristal liquide calamitique.

mode d'arrangement de leurs molécules, les cristaux liquides calamitiques présentent fréquemment des phases nématique, cholestérique et smectique (Fig. 1.2).

La phase nématique est caractérisée par une absence totale d'ordre positionnel à longue portée (les centres de gravité des molécules sont distribués d'une manière aléatoire dans l'espace). Contrairement au liquide isotrope, elle présente un ordre orientationnel. La direction d'alignement des molécules est repérée par un vecteur unitaire \vec{n} appelé directeur de la phase nématique. C'est souvent un milieu uniaxe.

La chiralité moléculaire s'exprime au niveau macroscopique par une structure hélicoïdale de la phase nématique (c'est un cas particulier de la phase nématique) caractérisée par une précession du directeur \vec{n} autour d'une direction fixe. La phase

cholestérique est composée de molécules chirales.

Les phases smectiques sont caractérisées par des molécules qui s'arrangent dans des couches parallèles, induisant ainsi une structure lamellaire. A l'intérieur d'une couche smectique, les molécules sont réparties d'une manière aléatoire et la couche se comporte comme un liquide à deux dimensions. Suivant l'orientation de la direction des molécules par rapport à la normale aux couches, plusieurs variétés de structures smectiques ont été mises en évidence [2] (smectique A, smectique C...).

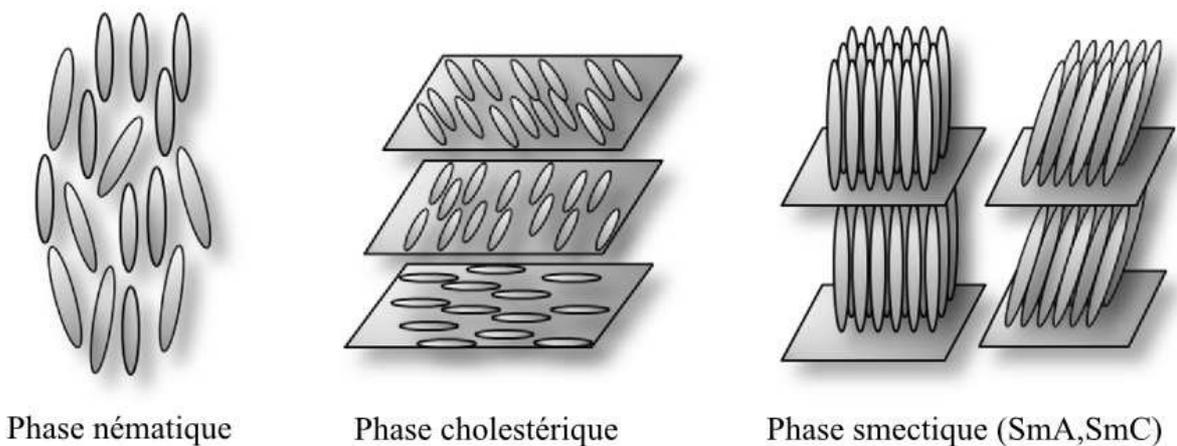


FIGURE 1.2 – Arrangement des molécules dans les différentes mésophases d'un cristal liquide calamitique.

Une deuxième grande classe de cristaux liquides thermotropes est la famille des discotiques formée par des molécules en forme de disque. La partie centrale rigide est souvent un assemblage non linéaire de noyaux aromatiques et est entourée par des chaînes latérales flexibles. Nous nous intéressons principalement dans la suite à la phase nématique de cristaux liquides calamitiques.

1.1.2 Propriétés physiques d'une phase nématique : Le paramètre d'ordre nématique

Dans la mésophase nématique uniaxe, qui apparaît souvent en dessous du liquide isotrope en diminuant la température, les molécules tendent à s'orienter suivant le directeur \vec{n} . La répartition moléculaire dans un sens ou dans l'autre étant aléatoire, il y a équivalence entre les directions \vec{n} et $-\vec{n}$. Cet ordre nématique est défini localement, à l'échelle mésoscopique, sur une longueur de corrélation $\xi \sim 10\text{nm}$ définissant un volume contenant de l'ordre de 10^3 molécules. Le milieu est donc considéré comme continu, permettant de définir le champ vectoriel \vec{n} .

La description de la transition nématique-isotrope ne peut pas uniquement reposer sur \vec{n} puisqu'il ne change pas en phase nématique. Il faut donc introduire un paramètre d'ordre qui décrit le degré d'alignement des molécules le long de \vec{n} et qui s'annule en phase isotrope [4]. Il nous permettra également une description phénoménologique de la transition via des développements de l'énergie libre de type Landau.

Dans le cas de molécules « bâtonnets », l'orientation de chaque molécule se décrit par un vecteur unitaire \vec{a} qui lui est parallèle (voir Fig. 1.3). Si l'on définit l'axe z comme

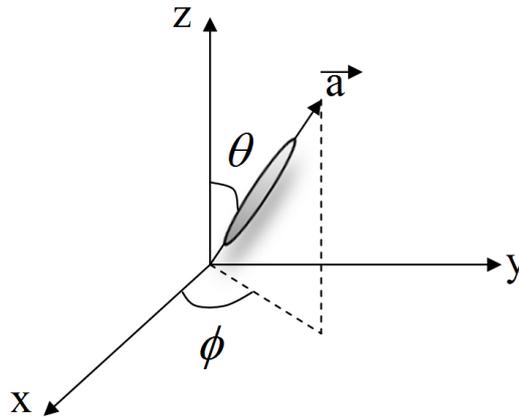


FIGURE 1.3 – Description de l'orientation d'une molécule en terme des angles zénithal θ et azimuthal ϕ .

la direction d'orientation de \vec{n} , le vecteur \vec{a} s'écrit en fonction des angles polaires θ et ϕ :

$$a_x = \sin \theta \cos \phi, \quad a_y = \sin \theta \sin \phi, \quad a_z = \cos \theta. \quad (1.1)$$

L'état d'alignement moyen d'une molécule peut être décrit par une fonction de distribution $f(\theta, \phi)d\omega$ donnant la probabilité de la trouver dans un petit angle solide $d\omega = \sin \theta d\theta d\phi$ autour de la direction (θ, ϕ) . Le cas le plus simple pour introduire ce degré d'alignement est d'utiliser le paramètre d'ordre scalaire introduit par Tsvetkov [5] défini par :

$$S = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle \quad (1.2)$$

où θ est l'angle entre l'axe d'une molécule et \vec{n} , et $\langle \rangle$ représente une moyenne d'ensemble. Pour un cristal liquide nématique uniaxe, le paramètre d'ordre vaut $S = 1$ lorsque l'ordre est parfait ($\theta=0$) et vaut $S = 0$ en phase isotrope ; pour un nématique thermotrope la valeur de S expérimentale varie typiquement entre 0.3 et 0.6 (voir Fig. 1.4). En réalité l'invariance d'inversion de \vec{n} permet de définir un paramètre d'ordre tensoriel qui contient le directeur et le paramètre d'ordre scalaire. Dans le cas uniaxe on définit

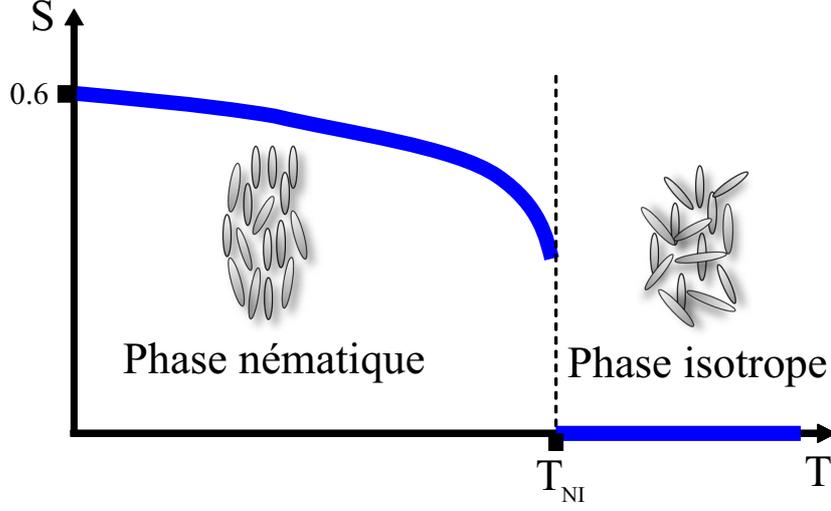


FIGURE 1.4 – Evolution typique du paramètre d'ordre S d'un nématique en fonction de la température. Schématisation de la transition nématique-isotrope.

ainsi :

$$S_{ij} = S(n_i n_j - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \quad (1.3)$$

où δ_{ij} est le delta de Kronecker et S le paramètre d'ordre scalaire.

Dans un cadre général, le nématique sera décrit par un paramètre d'ordre tensoriel \mathbf{Q} . L'utilisation de ce paramètre d'ordre \mathbf{Q} pour décrire la transition nématique-isotrope, se fait dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau-de Gennes. La théorie de Landau est applicable ici car il y a brisure de symétrie pour \mathbf{Q} à la transition. L'énergie libre par unité de volume s'écrit alors sous forme d'un développement en puissance de paramètre d'ordre autour de la transition. La forme la plus simple de cette énergie est de type développement de Taylor autour $\mathbf{Q}=\mathbf{0}$ [6] :

$$F = a \operatorname{tr}(Q^2) + \frac{2b}{3} \operatorname{tr}(Q^3) + \frac{c}{2} (\operatorname{tr}(Q^2))^2 \quad (1.4)$$

où a , b et c sont des fonctions qui dépendent généralement de la température. Pour un nématique uniaxe, l'énergie libre la plus simple près de la transition se réduit alors à :

$$F = F_0 + \frac{1}{2} A (T - T^*) Q_{ij} Q_{ji} + \frac{1}{3} B Q_{ij} Q_{jk} Q_{ki} + \frac{1}{4} C (Q_{ij} Q_{ij})^2 + O(Q^5) \quad (1.5)$$

où A , B et C sont des constantes. Si la transition nématique-isotrope est de second ordre, T^* est donc la température de cette transition, sinon dans le cas d'une transition du premier ordre, T^* marque la température limite de la métastabilité de la phase isotrope lors du refroidissement [4].

1.1.3 Propriétés élastiques d'une phase nématique

Dans un cas idéal, en absence de contraintes extérieures, le champ directeur \vec{n} dans une phase nématique est uniforme, ses dérivés spatiales sont donc nulles. Sous l'effet d'une contrainte extérieure, il se déforme. Les principales déformations élémentaires qui peuvent avoir lieu sont : en éventail (ou splay), en torsion (ou twist) et en flexion (ou bend)(voir Fig. 1.5).

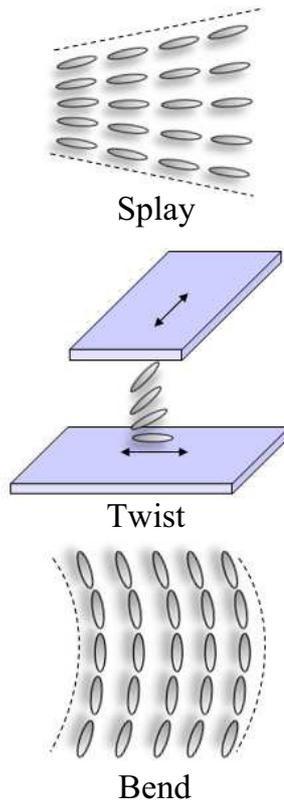


FIGURE 1.5 – Principales déformations élémentaires élastiques d'un nématique.

Ces distorsions ont un coût pouvant être décrit par une densité d'énergie libre F_d , appelée énergie de Frank. Cette énergie s'écrit sous la forme [7] [8] :

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + K_{13}\vec{\nabla} \cdot (\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})) - \dots \\ K_{24}\vec{\nabla} \cdot (\vec{n}(\vec{\nabla} \cdot \vec{n}) + \vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n})). \quad (1.6)$$

Avec :

- K_1 la constante élastique de courbure associée à la déformation en éventail.
- K_2 la constante élastique de courbure associée à la déformation en torsion.
- K_3 la constante élastique de courbure associée à la déformation en flexion.
- K_{13} et K_{24} sont des termes de divergence.

Les constantes élastiques K_i sont des énergies par unité de longueur, l'ordre de grandeur étant l'énergie d'interaction entre molécules divisée par la taille moléculaire a . Les contributions K_{13} et K_{24} sont des termes de surfaces et sont souvent négligées dans les conditions d'ancrage fort. L'énergie de Frank se réduit alors à [9] :

$$F_d = \frac{1}{2}K_1(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2. \quad (1.7)$$

La description précédente repose sur un paramètre d'ordre uniforme. Dans les situations où les distorsions nématiques sont fortes et le paramètre d'ordre est non uniforme, il est préférable de décrire la densité d'énergie libre F_d en fonction du paramètre d'ordre \mathbf{Q} , qui s'écrit sous la forme [10] :

$$F_d = \sum_{i,j,k} \left[\frac{L_1}{2} \left(\frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right)^2 + \frac{L_2}{2} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_j} \frac{\partial Q_{ik}}{\partial x_j} \right] + \sum_{i,j,k,l} \left[\frac{L_3}{2} Q_{lk} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_l} \frac{\partial Q_{ij}}{\partial x_k} \right]. \quad (1.8)$$

Les paramètres élastiques L_i sont reliés aux constantes élastiques de Frank par les relations suivantes :

$$L_1 = \frac{1}{6S_{exp}^2} (K_3 - K_1 + K_2), \quad (1.9)$$

$$L_2 = \frac{1}{6S_{exp}^2} (K_1 - K_2), \quad (1.10)$$

$$L_3 = \frac{1}{26S_{exp}^2} (K_3 - K_1), \quad (1.11)$$

où S_{exp} est le paramètre d'ordre scalaire du cristal liquide.

1.1.4 Défauts topologiques et textures

Dans une première approche, nous avons décrit un nématique par son champ de directeurs. Or un champ vectoriel quelconque peut présenter des singularités. Dans un nématique le directeur ne sera pas défini à certains endroits : il présentera des défauts topologiques appelés **disinclinaisons**. Dans le cas du champ directeur bidimensionnel on peut les classifier selon un nombre appelé rang (ou charge) topologique k défini par :

$$k = \frac{\omega}{2\pi} \quad (1.12)$$

où ω est l'angle parcouru par des vecteurs tangents au champ directeur, autour d'un circuit fermé (un tour complet dans le sens trigonométrique) qui entoure la ligne de disinclinaison [11]. Le rang peut être positif ou négatif, entier ou demi entier (voir Fig. 1.6). Si l'échantillon de cristal liquide est parfaitement orienté à l'infini, les défauts

doivent se compenser afin d'aboutir à une charge topologique totale nulle. On rencontrera également par la suite des défauts topologiques ponctuels tridimensionnels comme, par exemple, les défauts ponctuels radiaux ou les défauts ponctuels hyperboliques.

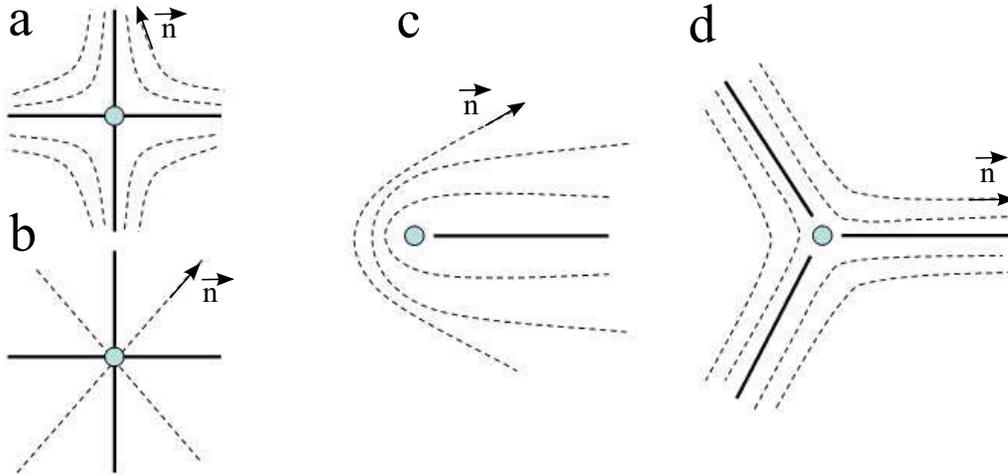


FIGURE 1.6 – Exemples de disinclinaisons avec différents rangs topologiques : a) $k=-1$, b) $k=1$, c) $k=\frac{1}{2}$, d) $k=-\frac{1}{2}$.

1.1.5 Propriétés optiques des nématiques : la biréfringence

Une phase nématique est un milieu anisotrope uniaxe optiquement biréfringent. Ces milieux présentent la propriété de dédoubler tout rayon incident, c'est ce qu'on appelle biréfringence optique ou double réfraction. Lorsqu'une onde lumineuse traverse un milieu biréfringent, plus particulièrement une phase nématique, celle-ci est séparée en une composante rapide, appelée rayon ordinaire, et en une composante lente, appelée rayon extraordinaire. Ces deux rayons se propagent avec des vitesses différentes et engendrent une différence de phase. On définit alors la biréfringence par la différence $\Delta n = n_o - n_e$, d'indice de réfraction associé à chacun des rayons ordinaire (n_o) et extraordinaire (n_e). Ces deux modes propres de propagation sont déterminés à partir des équations de Maxwell décrivant la propagation de la lumière dans un milieu hétérogène.

L'étude de la biréfringence optique des substances nématiques est très utile pour dégager différentes propriétés de ces matériaux. En effet, en utilisant la microscopie optique polarisante, nous pouvons déterminer l'orientation du champ directeur à l'intérieur de l'échantillon. D'une façon très générale, entre polariseurs croisés, le

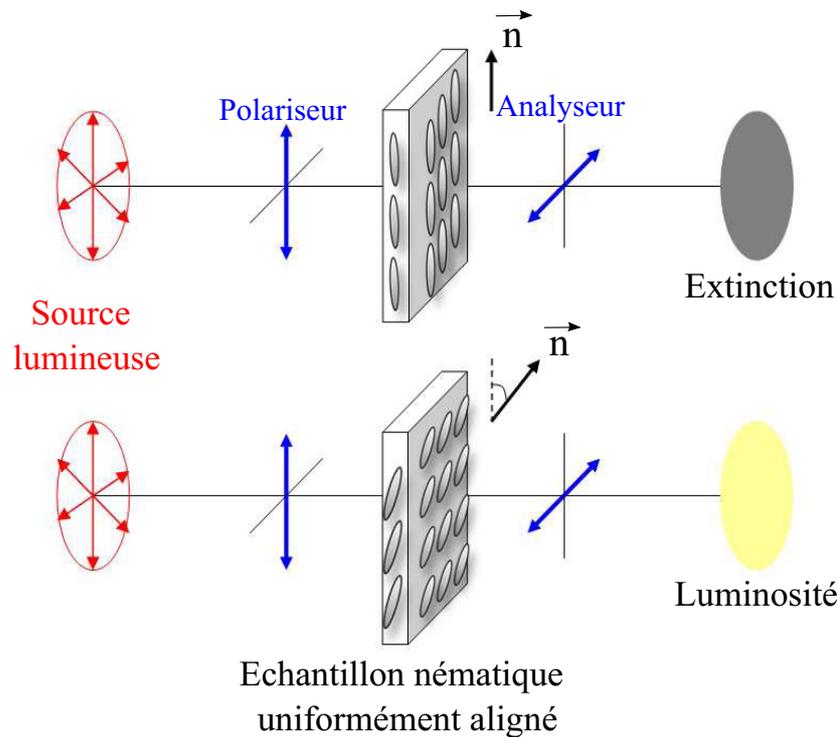


FIGURE 1.7 – Biréfringence et observation entre polariseurs croisés de la lumière d'un échantillon de cristal liquide nématique.

nématique apparaît noir si la direction du directeur est parallèle ou perpendiculaire à l'axe des polariseurs, sinon des régions lumineuses et colorées apparaissent dans les cas intermédiaires (voir Fig. 1.7). La biréfringence permet également de déterminer les épaisseurs des couches fines de nématique, en mesurant la biréfringence à l'aide d'un compensateur basculant (nous décrivons la méthode plus loin).

1.2 Cristaux liquides et Interfaces

Expérimentalement on s'est rendu compte assez vite que l'orientation des cristaux liquides pouvait être contrôlée par les surfaces. Même si tous les phénomènes ne sont pas encore compris, la description suivante rappelle les approches empiriques classiques.

1.2.1 Ancrage des cristaux liquides : influence des surfaces

L'orientation du champ directeur d'une phase nématique au voisinage d'une surface est fortement influencée par sa nature chimique ainsi que par sa morphologie. L'orientation est liée aux interactions à courte distance entre le cristal liquide et la surface de contact. Elles conduisent à une altération de la structure et des propriétés

de la couche de molécules immédiatement au contact. En d'autres termes, elles fixent l'orientation d'une couche de surface. L'orientation se propage à longue distance au sein du nématique via les forces élastiques. Dans le cas de surfaces non-planes, il peut y avoir une compétition entre l'orientation moléculaire induite par les conditions limites de surface et les coûts élastiques. Si la morphologie des surfaces est complexe, le rôle de l'élasticité peut être prédominant. Ainsi des surfaces de polymères brossées peuvent facilement aligner par leur morphologie une couche de nématique.

Une surface solide ou liquide peut donc perturber le champ du directeur d'un cristal liquide nématique en imposant au directeur une, voire plusieurs, directions privilégiées. Ces directions qui correspondent à une orientation préférentielle du directeur sur la surface sont appelées axes faciles \vec{n}_0 . C'est le phénomène d'ancrage d'un cristal liquide.

1.2.2 Différents types d'ancrage

L'orientation de l'axe facile sur le substrat (ou sur la surface de contact) est caractérisée par deux angles : l'angle zénithal θ_0 défini par rapport à la normale à l'interface, et l'angle azimutal ϕ_0 qui correspond à l'angle entre la projection de l'axe facile dans le plan de la surface et un axe x de la surface. Selon la valeur de l'angle zénithal θ_0 , on distingue trois types d'ancrage à l'interface nématique-isotrope (voir Fig. 1.8) :

- L'ancrage homéotrope (ou perpendiculaire) pour $\theta_0 = 0$
- L'ancrage planaire (parallèle ou dégénéré) pour $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$
- L'ancrage oblique (ou tilté) pour $0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$

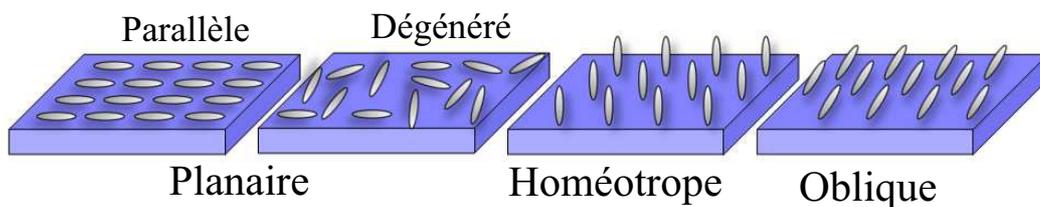


FIGURE 1.8 – Différents types d'ancrage sur des substrats de verre.

Généralement, le directeur n'est pas parfaitement aligné sur l'axe facile en raison des couples élastiques provenant du volume. Les déviations du directeur par rapport à l'orientation préférentielle ont cependant un coût énergétique. L'énergie de surface associée s'écrit dans le cas le plus simple, pour un ancrage homéotrope ou planaire dégénéré [12] :

$$F_S = \frac{W}{2} \int \sin^2 \Omega dS \quad (1.13)$$

où Ω est l'angle formé entre l'axe facile et le directeur \vec{n} et W est une constante traduisant la force de l'ancrage, c'est à dire le coût en énergie de surface pour éloigner le directeur de l'axe facile.

Les différents types d'ancrage sont en pratique contrôlés par des traitements de surface. Il est ainsi possible de contrôler l'ancrage des nématiques sur des surfaces solides comme les substrats de verre. Les traitements de surface font intervenir des méthodes variées et de multiples matériaux (polymères brossés, silane, surfactant, évaporation d'oxydes métalliques...). Dans le cas des interfaces liquides l'ancrage est souvent contrôlé par ajout de molécules donnant naissance à un ancrage dégénéré. Différentes techniques utilisées pour contrôler l'ancrage, ainsi que les étapes de préparations seront décrites dans la suite de ce manuscrit.

1.2.3 Ancrage et défauts

Le rôle de l'ancrage sur les textures et les défauts est prédominant lorsqu'on étudie des émulsions de cristaux liquides. Les textures d'équilibre résultent de la compétition entre l'ancrage du directeur à la surface et l'élasticité du CL, mais aussi de contraintes topologiques [13, 14]. Ainsi dans le cas d'une sphère, pour un ancrage parallèle, le théorème de Poincaré-Hopf, impose une charge topologique totale à la surface $s = +2$. Pour un ancrage perpendiculaire, le théorème de Gauss impose une charge topologique totale en volume $q = +1$.

Expérimentalement on observe ainsi fréquemment une configuration à deux pôles lorsque l'ancrage est planaire. La goutte présente deux points défauts de surface $s = +1$, appelés boojums (voir Fig. 1.9-a). Dans le cas d'un ancrage homéotrope, une configuration radiale est observée, avec la présence d'un défaut point ou « hedgehog » de charge topologique $q = +1$, au centre de la goutte (voir Fig. 1.9-b). Il est aussi possible de réaliser expérimentalement des transformations entre les différentes structures, en modifiant les paramètres, comme les conditions aux limites [15–20], la température [21, 22] ou en appliquant des champs extérieurs [23, 24].

Des émulsions plus complexes ont été étudiées comme par exemple des doubles émulsions de nématique dans l'eau [23, 25–27]. La richesse des structures des défauts et des transformations topologiques observées dans le cas des gouttes s'élargit lorsque le CL est confiné entre deux surfaces sphériques (coque de nématique). Les conditions aux limites concernant \vec{n} peuvent être contrôlées d'une façon indépendante pour chacune des deux surfaces courbées. Un ancrage perpendiculaire sur les deux surfaces sphériques donne une texture radiale (voir Fig. 1.10-d). Lorsque l'ancrage est parallèle à l'intérieur

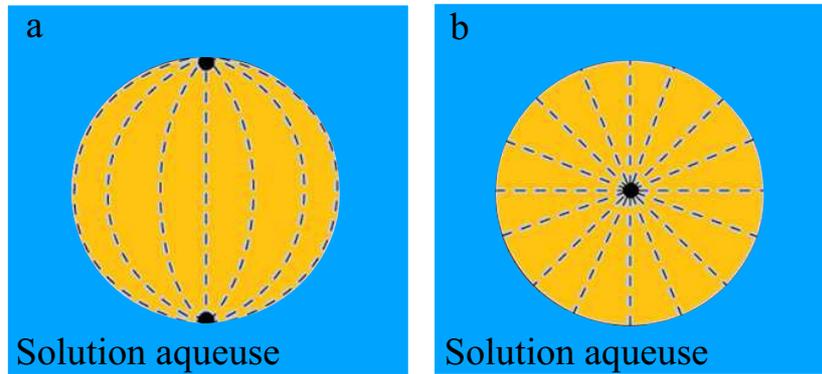


FIGURE 1.9 – Schéma du champ directeur dans des configurations avec confinement sphérique : a- ancrage planaire et b- ancrage homéotrope.

et à l'extérieur de la coque, la conservation de la charge topologique $s = +2$ conduit à la présence des défauts à la surface du nématique (voir Fig. 1.10-a, -b et -c). Lorsque le fluide intérieur assure un ancrage planaire et l'extérieur un ancrage homéotrope, la texture est dite hybride (voir Fig. 1.10-e). Récemment, des études des transitions entre ces différentes structures ont été réalisées. Ces transitions peuvent être réalisées par les mêmes mécanismes que ceux utilisés pour les gouttes (comme par exemple le changement des conditions aux limites du directeur \vec{n} [25], ou l'application d'un champ électrique [28]).

1.3 Cristaux liquides et colloïdes

Tout comme les émulsions de cristaux liquides, les suspensions colloïdales dans les matrices cristaux liquides nématiques sont qualitativement différentes de leurs analogues isotropes en raison de la déformation élastique du champ directeur. Dans ce paragraphe, nous décrivons dans un premier temps les observations expérimentales des structures formées par les micro-particules dans un milieu nématique, ensuite nous détaillons qualitativement les potentiels d'interactions mis en jeu pour former ces structures.

1.3.1 Les suspensions colloïdales

Commençons tout d'abord par rappeler ce qu'est une suspension colloïdale. Une substance colloïdale est un liquide ou un gel contenant des particules (liquide ou solide) suffisamment petites pour que le mélange soit homogène macroscopiquement. Ces particules sont généralement des entités macroscopiques, composées d'un large nombre

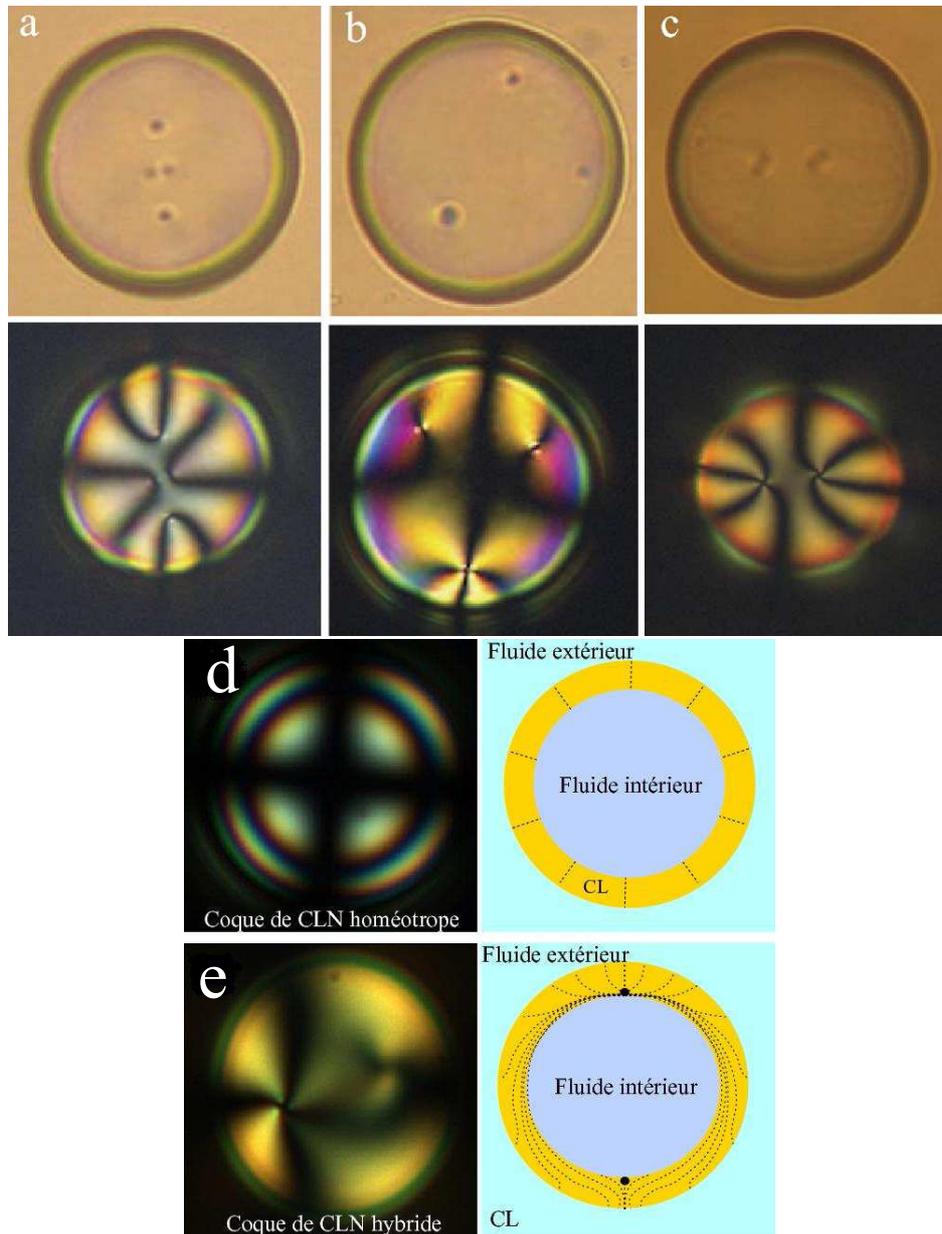


FIGURE 1.10 – Exemples de doubles émulsions eau/nématique avec textures planaires (a,b,c) [27], homéotrope (d) et hybride (e) [25, 26].

d'atomes ou de molécules. La taille d'un colloïde peut varier entre quelques nanomètres à plusieurs micromètres. De nombreuses voies de synthèse ont été développées et permettent de contrôler les formes géométriques, les tailles et les propriétés de surface des colloïdes. La versatilité des synthèses et des formulations explique la présence croissante des systèmes colloïdaux dans la vie quotidienne (cosmétiques, produits d'hygiène, produits alimentaires, préparations pharmaceutiques, peintures, papier, traitement des eaux, émulsions photographiques ainsi que les suspensions en agrochimie).

D'un point de vue fondamental, la science des colloïdes nécessite une approche interdisciplinaire combinant des aspects de la physique, de la chimie, des mathématiques et dans certains cas, de la biologie. Au cours de ces dix dernières années, l'étude des suspensions colloïdales dans des matrices nématiques, a connu des développements expérimentaux et théoriques considérables. Ces systèmes ont non seulement stimulé un ensemble de nouveaux concepts, mais également, ils apparaissent très prometteurs pour développer de nouveaux matériaux structurés à l'échelle du micromètre [29–34].

1.3.2 Suspensions colloïdales dans un milieu nématique

Lorsqu'un colloïde micrométrique est plongé dans une phase nématique, il impose l'orientation du directeur à sa surface, ce qui conduit à une distorsion élastique à grande distance. Lorsque plusieurs particules sont en présence, elles commencent à s'auto-organiser pour minimiser l'énergie libre du système. L'ordre de grandeur de l'énergie associée est $E_e = KR$ avec K le module élastique et R le rayon d'une particule. Pour $R \approx 1\mu\text{m}$, on trouve que E_e vaut quelques milliers de $k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. Ainsi les interactions entre les colloïdes sont fortes, beaucoup plus grandes que les fluctuations thermiques.

De nombreux types de structures ont été observés, comme par exemple la formation de chaînes unidimensionnelles [29,35] (voir Fig. 1.14 et Fig. 1.15) ou d'assemblées bidimensionnelles (voir Fig. 1.11) [29–34]. Pour comprendre les origines de cette diversité, une analyse fine tenant compte de la géométrie des particules, des propriétés d'ancrage fini, des conditions aux limites et des contraintes topologiques est nécessaire. Les études expérimentales ont été complétées par de nombreuses études théoriques et numériques [30–32,36–38]. Nous nous limiterons ici à la description de deux cas : des colloïdes à ancrage homéotrope et à ancrage planaire fort.

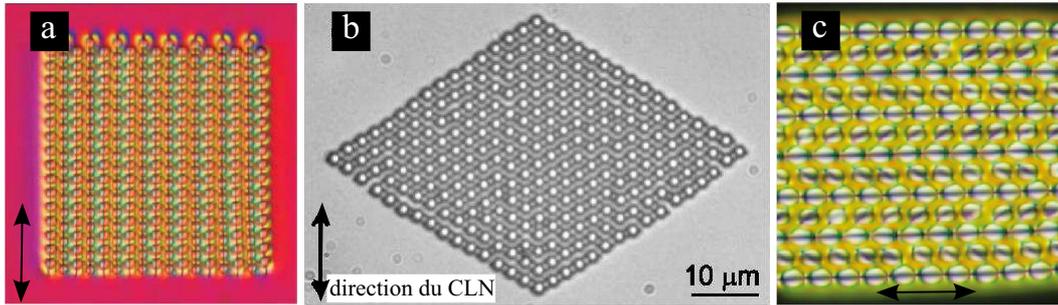


FIGURE 1.11 – Formation de différentes structures bidimensionnelles stables ordonnées avec des particules dipolaires (a) [29], quadripolaires (b) [31] et des assemblées de dipolaires et quadripolaires [33].

a) Particules à ancrage homéotrope dans une cellule plane de CLN

Un colloïde à ancrage homéotrope est équivalent à un défaut topologique de symétrie radiale appelé « hedgehog » (voir Fig. 1.12). Dans cette configuration, toutes les lignes du champ autour du colloïde sont équivalentes à la formation d'un défaut point, caractérisé par une charge topologique égale à l'unité. Dans une cellule plane, les conditions à l'infini, imposent que la charge topologique totale du système soit nulle [35]. Ainsi, l'ajout d'un colloïde sphérique à ancrage perpendiculaire, va provoquer la création d'un autre défaut, avec une autre charge topologique (par analogie avec l'électrostatique), pour compenser et produire une charge totale nulle du système. Cette condition, ne peut être satisfaite que lorsque nous avons un deuxième défaut point, appelé hedgehog hyperbolique, ou une ligne de disinclinaison, appelée anneau de Saturne [35] (voir Fig. 1.12). La détermination de la déformation du champ directeur autour des particules ainsi que la nature du défaut topologique peuvent se faire à l'aide de la technique de microscopie optique en lumière blanche ou polarisante (voir Fig. 1.13).

Au cours du temps, ces particules à ancrage homéotrope forment des chaînes parallèles à l'axe facile du CLN lorsque la déformation du champ directeur est associée à un défaut de type hedgehog hyperbolique (voir Fig. 1.14 à gauche) et des chaînes perpendiculaires lorsque la déformation du directeur est associée à une ligne de disinclinaison : un anneau de Saturne (voir Fig. 1.14 à droite) [31].

b) Particules à ancrage planaire dans une cellule plane de CLN

Dans le cas où le colloïde a un ancrage planaire, une configuration tangentielle est obtenue (voir Fig. 1.15). Pour satisfaire les conditions aux bords, deux défauts de surface appelés « boojums » se forment, localisés aux pôles de la sphère. Ils sont diamétralement opposés et alignés le long de l'axe facile du nématique. Ces conditions

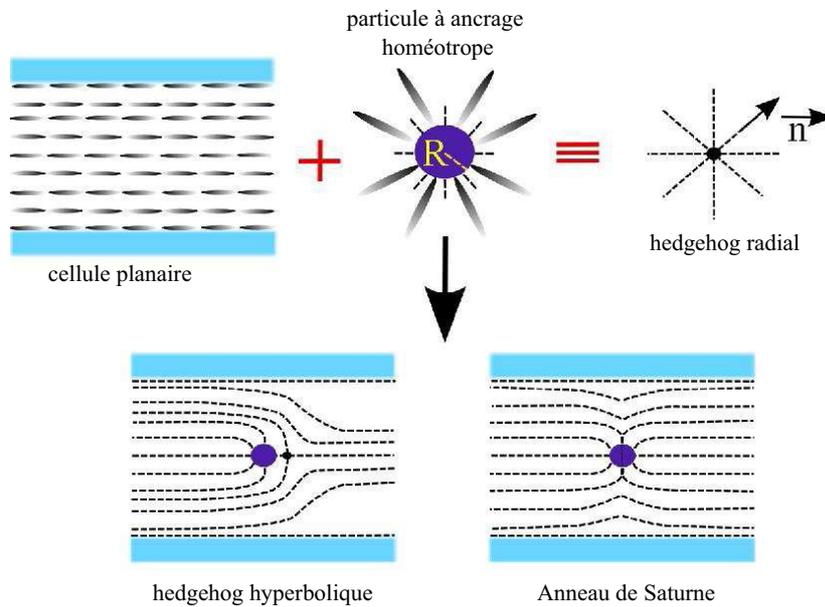


FIGURE 1.12 – Déformation du champ directeur lorsqu'un colloïde à ancrage homéotrope est dispersé dans une phase nématique planaire.

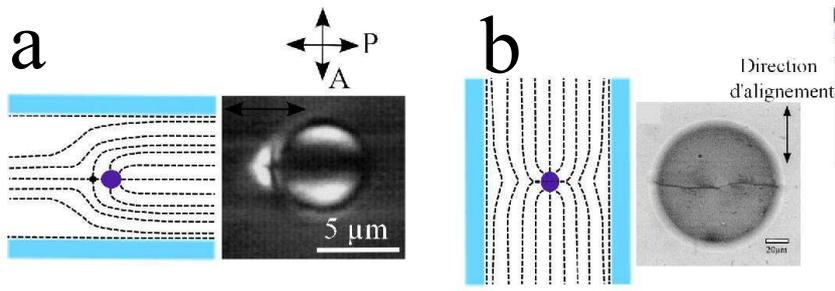


FIGURE 1.13 – Les deux types de défauts observés entre polariseur et analyseur croisés lorsqu'un colloïde à ancrage homéotrope est dispersé dans une cellule planaire. a- Dans le cas d'un défaut de type hedgehog hyperbolique [35] et b- dans le cas d'un défaut de type anneau de Saturne [39].

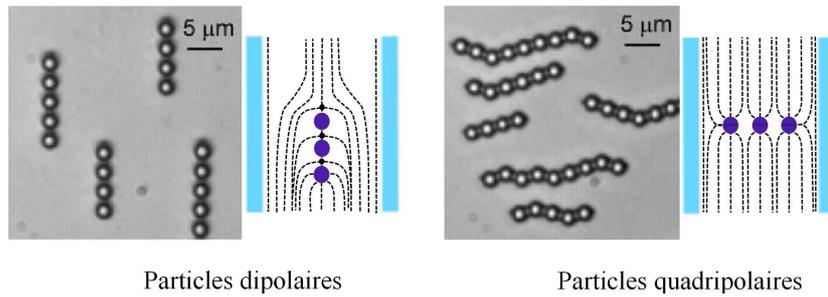


FIGURE 1.14 – Formation de structures unidimensionnelles par des colloïdes à ancrage homéotrope dispersés dans des cellules planaires. Les chaînes sont parallèles à l'axe facile du CLN lorsque la déformation du champ directeur est associée à un défaut de type hedgehog hyperbolique (à gauche). Les chaînes sont perpendiculaires à l'axe facile du CLN lorsque la déformation du champ directeur est associée à une ligne de disinclinaison : un anneau de Saturne (à droite) [31].

permettent d'avoir un champ directeur orienté d'une façon homogène tout en satisfaisant les conditions aux limites globales. Ces colloïdes forment des chaînes inclinées par rapport à l'axe facile de la cellule.

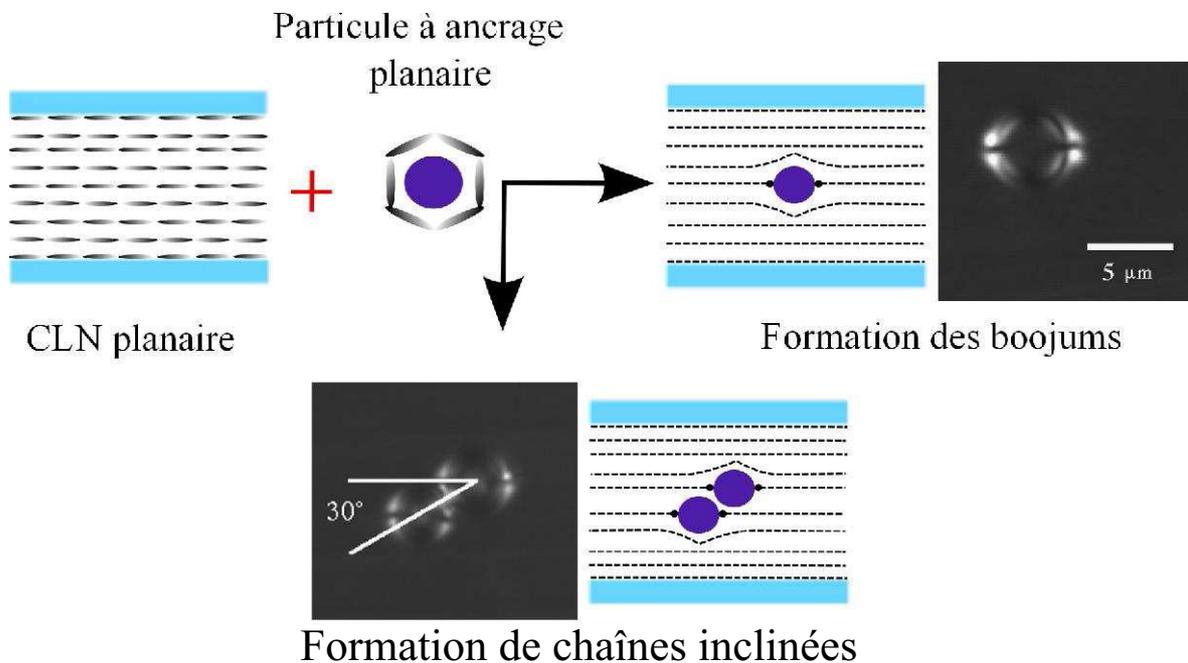


FIGURE 1.15 – Dispersion de colloïdes à ancrage planaire dans des cellules de CLN [35].

1.3.3 Modélisation des interactions élastiques

Dans le cas d'un ancrage fort, les structures complexes observées dans les cristaux liquides sont bien reproduites par minimisation de l'énergie libre. Les approches sont essentiellement numériques [30–32, 36–38] et basées sur le paramètre d'ordre tensoriel Q . Elles permettent de déterminer la présence des défauts à l'équilibre mais aussi de calculer les interactions effectives entre colloïdes. Nous pouvons également utiliser des expressions analytiques du potentiel d'interaction par développements asymptotiques multi-polaires du champ du directeur. Par analogie électrostatique, un couple colloïde-défaut induit une distorsion à grande distance qui peut être calculée à partir de l'équation de Laplace. Les termes principaux sont généralement de type dipolaire ou quadripolaire. D'après la référence [35], la paire : colloïde à ancrage homéotrope-défaut hedgehog hyperbolique se comporte qualitativement comme un dipôle élastique à longue portée tandis que les paires : colloïde à ancrage homéotrope-anneau de Sature et colloïde à ancrage planaire-défauts associés se comportent comme des quadripôles élastiques. Une fois que la nature de la déformation du champ directeur autour des particules est déterminée, il est possible de déduire l'énergie d'interaction élastique de paire. Dans le cas de deux dipôles localisés en \vec{r}_1 et \vec{r}_2 cette énergie est donnée par [37, 40] :

$$U \approx -4\alpha\pi KR^4 \left(\frac{1 - 3 \cos^2 \theta}{d^3} \right) \quad (1.14)$$

avec $d = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$, θ l'angle entre la droite ($\vec{r}_1 - \vec{r}_2$) et la direction de l'axe facile du CLN et α un facteur numérique proche de l'unité. Ce potentiel est à l'origine de la formation des chaînes parallèles à l'axe facile du CLN observées auparavant. Dans le cas quadripolaire, l'énergie d'interaction élastique de paire est donnée par [41] :

$$U \propto K \frac{R^6}{d^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 150 \cos^4 \theta) \quad (1.15)$$

Cette interaction est attractive lorsque l'angle θ est compris entre 31° et 70° , elle est maximale lorsque $\theta = 49^\circ$. Ces deux expressions justifient les différences observées entre les structures générées par les interactions dipolaires et quadripolaires : formation des chaînes parallèles ou inclinées par rapport à l'axe facile du CLN ainsi que les arrangements bidimensionnels. Ceci met aussi en évidence l'importance critique des conditions d'ancrage et des structures topologiques résultantes autour des colloïdes individuels.

Chapitre 2

Colloïdes et interfaces

Déposées à une interface air-liquide ou liquide-liquide, les particules solides micrométriques restent piégées. Ce phénomène a de nombreux domaines d'applications pratiques (stabilisation des émulsions par effet « Pickering » ou techniques de flottation par exemple ...) mais il présente également une importance fondamentale puisqu'il a donné naissance à une physique originale bidimensionnelle. De nombreux systèmes expérimentaux de colloïdes aux interfaces ont ainsi été observés et ont permis d'étudier simplement des phénomènes d'auto-organisation en 2D. Après avoir rappelé divers aspects du comportement de colloïdes confinés à l'interface entre deux phases isotropes, nous nous intéresserons à la physique assez particulière des colloïdes piégés aux interfaces de cristaux liquides et des questions qu'elle a posées récemment. Nous dégagerons ensuite la problématique et les motivations de ce travail de thèse.

2.1 Colloïdes aux interfaces entre fluides isotropes

Les particules colloïdales, comme les surfactants, peuvent se localiser spontanément entre deux fluides non miscibles. C'est Pieranski en 1980 qui a proposé un argument thermodynamique expliquant la grande stabilité des particules de polystyrène à l'interface air-eau [42]. Cette stabilité facilite l'auto-organisation des colloïdes et la formation de structures 2D entre deux phases isotropes. Les phénomènes d'auto-assemblage sont dus à des interactions latérales de natures diverses (électrostatique, magnétique, capillaire...) qui elles-mêmes peuvent être induites par la localisation des colloïdes à l'interface. Nous détaillons dans la suite le rôle de tous ces facteurs pour mieux comprendre le phénomène de piégeage.

2.1.1 Piégeage des colloïdes aux interfaces

Rappelons que la formation d'une interface entre deux fluides non miscibles correspond à un excès d'énergie libre par unité de surface appelée énergie interfaciale et que l'on notera γ . Cette énergie correspond à une tension de surface qui est une force par unité de longueur à l'origine des phénomènes de capillarité. L'équilibre mécanique d'une interface est assuré à la fois par les forces de pression et les tensions de surface reliées par la relation de Laplace selon la loi :

$$\Delta P = 2\gamma C \quad (2.1)$$

où C est la courbure moyenne de l'interface. Dans le cas où trois milieux différents sont en contact, une goutte liquide sur un solide par exemple, l'intersection entre les interfaces forme une ligne de contact. Les conditions d'équilibre mécanique de cette ligne se traduisent par l'existence d'un angle de contact θ entre l'interface goutte-air et le solide. Cet angle satisfait la relation de Young :

$$\gamma_1 \cos \theta = \gamma_{12} - \gamma_2 \quad (2.2)$$

où γ_{12} est la tension de surface air-solide, γ_1 la tension de surface goutte-air et γ_2 la tension de surface goutte-solide.

Ces notions de base suffisent pour comprendre les phénomènes de piégeage des colloïdes aux interfaces. Dans le cas d'un colloïde sphérique capturé à l'interface fluide(1)-fluide(2) (voir Fig. 2.1), la relation de Young va fixer l'angle de contact qui s'écrit sous la forme [43] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_{12}} \quad (2.3)$$

où γ_{12} est la tension de surface fluide(1)-fluide(2), γ_1 la tension de surface fluide(1)-particule et γ_2 la tension de surface fluide(2)-particule.

Lorsque la particule est dans son état de référence (voir Fig. 2.1), en l'absence de déformations de l'interface, nous pouvons déterminer l'expression de sa profondeur d'immersion h dans le fluide(2) par des considérations purement géométriques, en fonction de son rayon R et de l'angle de contact θ [44] :

$$h = R(1 + \cos \theta). \quad (2.4)$$

Dans cette situation, l'énergie libre de surface du système G_0 est minimale, elle est donnée par [44] :

$$G_0 = \gamma_{12}S_{12} + \gamma_1S_1 + \gamma_2S_2 \quad (2.5)$$

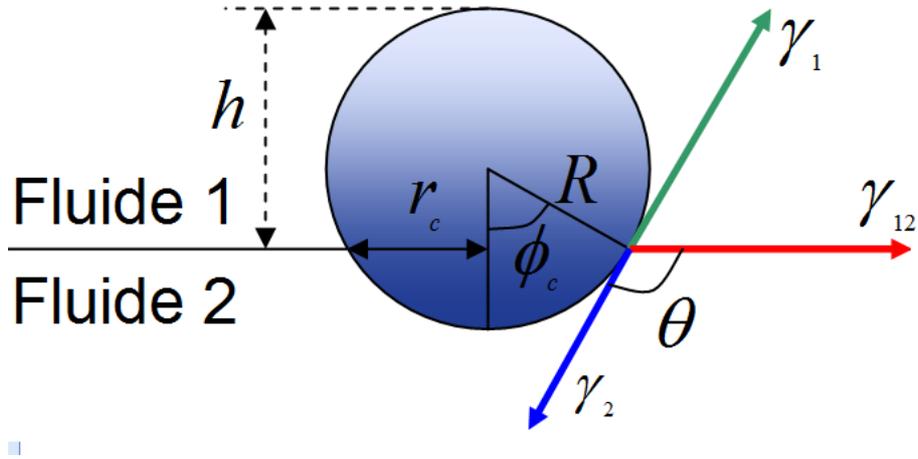


FIGURE 2.1 – Particule sphérique piégée à l’interface entre deux fluides sans la déformer.

où S_{12} , S_1 et S_2 sont respectivement les aires des interfaces fluide(1)-fluide(2), particule-fluide(1) et particule-fluide(2). En appliquant une petite force \vec{F} , la particule se déplace de sa position de référence (voir Fig. 2.2) mais elle reste piégée. L’interface est donc déformée pour maintenir la valeur de l’angle de contact constante.

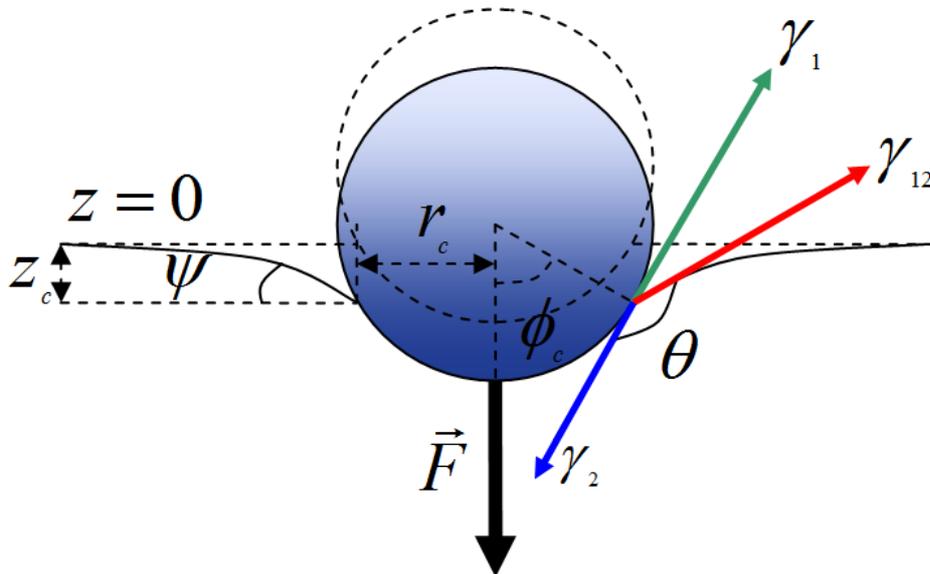


FIGURE 2.2 – Particule sphérique piégée à l’interface entre deux fluides. La présence de la particule engendre une déformation de l’interface si elle est soumise à une force verticale \vec{F} .

Le calcul de l’énergie libre du système associée à cette déformation est particulièrement difficile analytiquement (puisqu’il faut résoudre l’équation de Laplace). Pour estimer l’énergie libre de piégeage du colloïde, nous comparons les énergies libres de surface de la particule piégée et lorsqu’elle se détache. Si la particule se trouve dans

le fluide(1), l'énergie libre associée à cet état final est donnée par :

$$G_1 = \gamma_{12}S'_{12} + \gamma_1S'_1 \quad (2.6)$$

où S'_{12} et S'_1 sont respectivement les aires des interfaces fluide(1)-fluide(2) et fluide(1)-particule après le détachement du colloïde. La variation de l'énergie libre par rapport à l'état de référence est donnée par [44] :

$$\Delta G = G_1 - G_0 = \pi R^2 \gamma_{12} (1 + \cos \theta)^2. \quad (2.7)$$

Par contre si la particule se détache pour se trouver dans le fluide(2), l'énergie libre associée à cet état s'écrit sous la forme :

$$G_2 = \gamma_{12}S''_{12} + \gamma_2S''_2 \quad (2.8)$$

où S''_{12} et S''_2 sont respectivement les aires des interfaces fluide(1)-fluide(2) et fluide(2)-particule après le détachement du colloïde. La variation de l'énergie libre de surface associée est donnée par :

$$\Delta G = G_2 - G_0 = \pi R^2 \gamma_{12} (1 - \cos \theta)^2. \quad (2.9)$$

D'une manière plus générale, le saut d'énergie libre est au minimum de :

$$\Delta G = \pi R^2 \gamma_{12} (1 - |\cos \theta|)^2. \quad (2.10)$$

L'ordre de grandeur de cette variation d'énergie libre, pour une particule de rayon $R = 10\text{nm}$ à l'interface huile-eau de tension de surface $\gamma = 50\text{mN.m}^{-1}$, est de quelques milliers de $k_B T$ (voir Fig. 2.3). Cette valeur indique que les colloïdes sont très stables aux interfaces entre deux fluides isotropes même s'ils sont de tailles nanométriques. Cette stabilité devient plus importante encore, lorsque les colloïdes sont micrométriques.

2.1.2 Déformation des interfaces : effets capillaires

Le piégeage du colloïde peut être accompagné dans certains cas par une déformation de l'interface due à des forces supplémentaires d'origine non capillaire. Reconsidérons maintenant le cas de la Fig. 2.1, où une particule est piégée à l'interface. Si le poids de la particule n'est plus négligeable, l'interface se déforme (voir Fig. 2.2). Pour des raisons de symétrie, seules les forces verticales sont considérées pour décrire l'équilibre de la particule. Il y a trois forces impliquées : le poids du colloïde $F_g = mg$ avec m sa masse et g l'accélération due à la gravité, est dirigée vers le bas. Une force verticale F_p résulte de

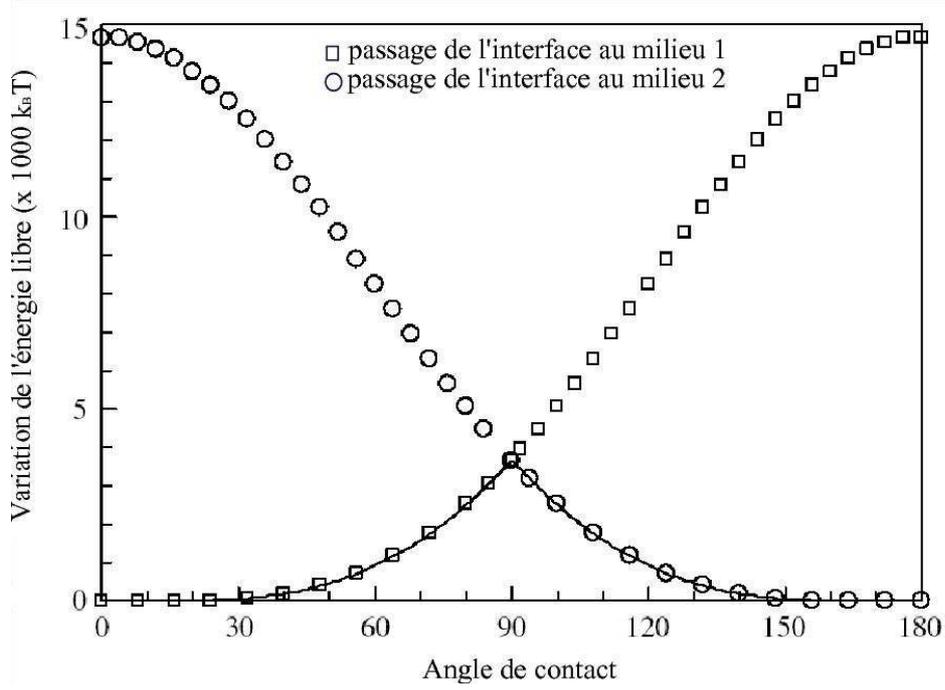


FIGURE 2.3 – Variation de l'énergie libre lors du passage d'une particule de rayon $R = 10\text{nm}$ de l'interface vers l'eau (milieu 1) ou vers l'huile (milieu 2) de tension de surface $\gamma = 50\text{mN.m}^{-1}$ [44].

la distribution de la pression hydrostatique autour de la particule. Finalement la force capillaire verticale F_γ est donnée par la projection de la tension de surface fluide(1)-fluide(2) sur l'axe vertical z : $\gamma_{12} \sin(\phi_c + \theta)$. Elle agit sur la ligne de contact de longueur $2\pi R \sin \phi_c$ et s'écrit :

$$F_\gamma = -2\pi R \gamma_{12} \sin \phi_c \sin(\phi_c + \theta). \quad (2.11)$$

En absence de déformations, la pression hydrostatique est équilibrée par la gravité, $\sin(\phi_c + \theta) = 0$ et la force verticale s'annule. Cette force doit toujours agir vers le haut lorsque les particules déforment suffisamment l'interface. Ainsi, l'état d'équilibre est donné par :

$$F_\gamma + F_p = F_g. \quad (2.12)$$

La force hydrostatique s'obtient par l'intégration de la distribution de pression hydrostatique autour de la surface de la particule. Elle s'écrit sous la forme :

$$F_p = \rho_1 V_1 g + \rho_2 V_2 g - (\rho_2 - \rho_1) g z_c S_c \quad (2.13)$$

où ρ_1 et ρ_2 sont respectivement les masses volumiques des fluides (1) et (2), $V_1 = 4\pi R^3/3 - V_2$ et $V_2 = \pi R^3(2 - 3 \cos \phi_c + \cos^3 \phi_c)/3$ sont les volumes de la particule immergée dans le fluide(1) et le fluide(2), $S_c = \pi(R \sin \phi_c)^2$ est l'aire de la ligne de contact.

Les deux premiers termes sont liés aux forces d'Archimède et le dernier représente la pression hydrostatique due à la dépression de l'interface en dessous de niveau d'origine. Cette déformation $z(r)$, centrée sur le colloïde, s'obtient à partir de l'équation de Laplace en coordonnées cylindriques :

$$\gamma_{12}[z''(1+z'^2)^{-\frac{3}{2}} + z'(1+z'^2)^{-\frac{1}{2}}r^{-1}] = (\rho_2 - \rho_1)gz. \quad (2.14)$$

Dans le cas d'une ligne de contact circulaire, l'équation précédente n'a pas une solution analytique mais doit se résoudre numériquement. Des solutions analytiques sont cependant disponibles.

Il faut noter qu'on peut définir un paramètre ϵ sans dimension qui compare les effets capillaire et gravitationnel [45] :

$$\epsilon = -\frac{F_g}{2\pi\gamma_{12}r_c} \quad (2.15)$$

où r_c est le rayon de la ligne de contact (voir Fig. 2.1). Pour des petites valeurs de ϵ ($\epsilon \ll 1$), la forme de l'interface $z(r)$ obéit à l'équation linéaire de Young-Laplace :

$$\Delta z - \frac{z}{\lambda^2} = 0 \quad (2.16)$$

où λ est la longueur capillaire définie par :

$$\lambda = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\gamma_{12}}{(\rho_2 - \rho_1)g}}. \quad (2.17)$$

Elle est généralement beaucoup plus grande que la taille des particules (de l'ordre de $\approx 2\text{mm}$ pour l'interface huile-eau). Pour une seule particule la forme de l'interface est donnée par [45] :

$$z(r) \simeq z_0 \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) \quad (r \ll \lambda), \text{ avec } z_0 = -r_c\epsilon + O(\epsilon^2) \quad (2.18)$$

$$z(r) \simeq z_0 \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}} e^{-r/\lambda} \quad (r \gg \lambda). \quad (2.19)$$

Lors de la déformation de l'interface, le colloïde se déplace verticalement de Δh donné par :

$$\Delta h \simeq z_0 - r_c\epsilon = -2r_c\epsilon. \quad (2.20)$$

Cette déformation induite par le poids du colloïde est logarithmique ($\propto \ln r$). Notons que la linéarité de l'Eq. 2.16 permet d'utiliser le principe de superposition pour obtenir par exemple la déformation de l'interface résultante de la présence de deux colloïdes piégés [45].

La déformation de l'interface fluide autour d'un colloïde n'existe pas seulement pour des colloïdes lourds, mais également dans d'autres cas, comme par exemple dans le cas d'un mouillage non uniforme à la surface des particules [46, 47] ou bien dans le cas d'un champ électrique autour des particules chargées à l'interface entre deux milieux de permittivités relatives très différentes [48, 49]. Elle peut également exister en absence de force extérieure lorsque des colloïdes non sphériques sont utilisés [50, 61].

2.1.3 Interactions latérales

Une fois que les colloïdes sont piégés aux interfaces, ils commencent généralement à s'auto-organiser pour former des structures 2D. La connaissance des potentiels d'interactions effectifs mis en jeu permet de mieux comprendre ces phénomènes d'auto-assemblage. Dans cette partie nous présentons les principales interactions de paires entre deux colloïdes piégés à l'interface entre deux fluides isotropes.

a) Interaction gravito-capillaire

Lorsque deux colloïdes identiques piégés entre deux phases isotropes introduisent des déformations de l'interface due à la force de gravité, une interaction latérale dite capillaire aura lieu et les particules s'attirent : chaque colloïde s'enfonce dans la fossette créée par l'autre (voir Fig. 2.4). Ce comportement est associé à un potentiel U_{cap} qui décrit le gain de l'énergie gravitationnelle de chaque particule, qui n'est rien d'autre que le travail de la force de gravité. Ce potentiel est alors donné par :

$$U_{cap} = -F_g z(r) = -2\pi\gamma_{12}r_c^2\epsilon^2 \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right). \quad (2.21)$$

Mais il n'y a pas que la gravité qui provoque des interactions capillaires, d'autres facteurs sont responsables de la déformation des interfaces ; citons par exemple l'utilisation de particules anisotropes ou bien le cas d'une ligne de contact non uniforme (due à des effets de mouillage).

b) Interaction électrostatique

Dans certains cas, il est possible de stabiliser des colloïdes chargés aux interfaces aqueuses : eau (de permittivité $\epsilon_2 \approx 80$) - fluide non polaire ($\epsilon_1 \approx 1 - 5$). La densité de charge à la surface des particules, σ_c , est généralement assez importante (de l'ordre de quelques $\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Lorsque le colloïde chargé est complètement immergé dans l'eau, les groupements formés par les charges sont ionisés et la particule devient uniformément

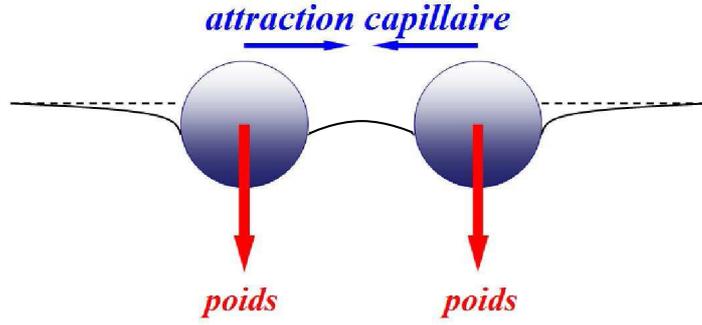


FIGURE 2.4 – Illustration de l'interaction capillaire entre deux particules piégées à l'interface entre deux phases isotropes déformée par la gravité.

chargée. En revanche si la bille est partiellement immergée, seuls les groupements en contact avec l'eau sont dissociés. Il en résulte une distribution de charge asymétrique et les charges sont écrantées de manière classique par une couche de contre-ions d'épaisseur caractéristique égale à la longueur de Debye-Hückel λ_{DH}^{-1} . Le colloïde forme donc un dipôle effectif généré par ses charges de surface de densité σ_c et le nuage de contre ions formé en contact avec l'eau. Cette image peut être schématisée par un modèle simple dans lequel la charge de surface totale du colloïde $q = \sigma_c S$ (S est la surface de la particule en contact avec l'eau) est remplacée par une charge ponctuelle q localisée à l'interface. Elle est décrite comme un milieu pour lequel l'équation de Debye-Hückel concernant le potentiel électrostatique $\Phi(r)$ peut s'écrire sous la forme [45] :

$$\Delta\Phi - \lambda_{DH}^2\Phi = 0. \quad (2.22)$$

La solution de cette équation à l'interface ($z = 0$) est donnée par [51] :

$$\Phi(r, z = 0) = \frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{1}{r} \left(1 - \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2}\right) \exp(-\lambda_{DH}r) \quad (\lambda_{DH}r \ll 10) \quad (2.23)$$

$$\Phi(r, z = 0) = \frac{q}{2\pi\epsilon_0\epsilon_2} \frac{1}{r} \frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} \frac{1}{(\lambda_{DH}r)^2} \quad (\lambda_{DH}r \geq 0). \quad (2.24)$$

Ainsi près du colloïde le potentiel correspond approximativement au potentiel autour d'une particule immergée dans un milieu dissociant, mais à longue distance il suit une loi de puissance. L'énergie d'interaction associée entre deux colloïdes chargés séparés par une distance r est donnée par :

$$U_{el}(r) = q\Phi(r, 0) = q^2 \frac{\epsilon_1}{2\pi\epsilon_0\epsilon_2^2} \frac{\lambda_{DH}^{-2}}{r^3}. \quad (2.25)$$

Ce potentiel correspond à un potentiel d'interaction de deux dipôles orientés perpendiculairement à l'interface avec un moment dipolaire $p_z = (2\epsilon_1/\epsilon_2)q\lambda_{DH}^{-1}$. L'équation

précédente se réduit alors à :

$$U_{el}(r) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0\epsilon_1} \frac{p_z^2}{r^3}. \quad (2.26)$$

C'est un potentiel répulsif (voir Fig. 2.5), il est à l'origine des structures ordonnées par des particules de Latex piégées entre l'eau et l'air.

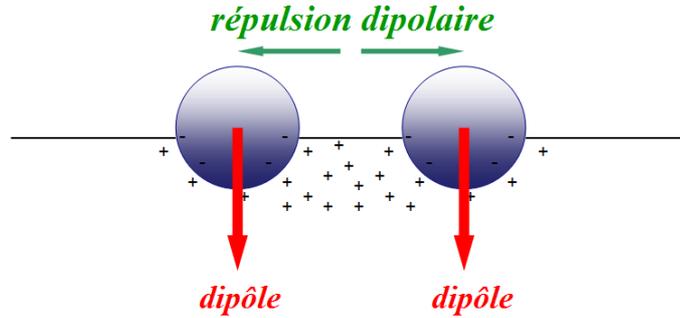


FIGURE 2.5 – Illustration de l'interaction électrostatique entre deux particules chargées, piégées à l'interface entre deux phases isotropes.

c) Interaction électro-capillaire

La présence d'un colloïde chargé à l'interface eau-fluide non polaire, induit une force électrostatique F_e verticale qui agit sur la particule dirigée vers le bas. Cette force peut donner naissance à une déformation de l'interface et le paramètre sans dimension qui mesure cette déformation est :

$$\epsilon_{el} = -\frac{F_e}{2\pi\gamma_{12}r_c}. \quad (2.27)$$

Ce paramètre est proportionnel à σ_c . A l'interface eau-air, la valeur de ϵ_{el} pour des particules de latex varie entre 0.01 et 0.1. Ce type de déformation d'interface est à l'origine des interactions de types électro-capillaires.

Pour un colloïde de rayon $1\mu\text{m}$, l'ordre de grandeur de cette force verticale électrostatique est équivalent à la force de gravité subie par une particule de rayon $R \approx 40\mu\text{m}$. Par analogie avec l'interaction gravito-capillaire, le potentiel d'interaction électro-capillaire, qui décrit le gain de l'énergie électrostatique de chaque particule due au travail de la force électrostatique, est donné par [48] :

$$U_{ele-cap} \sim \gamma R^2 \epsilon_{el}^2 \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right). \quad (2.28)$$

Récemment Oettel et ses collaborateurs ont expliqué [45] que ce genre de potentiel ne peut pas avoir lieu lorsque le système formé par le colloïde et l'interface est isolé mécaniquement (pas de force extérieure qui agit sur le système). Cette conclusion est

basée sur le fait que la pression électrostatique $\Pi(r)$ a été négligée dans les études précédentes. Cette pression est due à la différence entre les tenseurs de contraintes de Maxwell de part et d'autre de l'interface, ainsi qu'à la pression osmotique produite par les ions de la phase aqueuse [49]. Le paramètre sans dimension qui mesure cette déformation s'écrit sous la forme :

$$\epsilon_{\Pi} = \frac{1}{2\pi\gamma r_c} \int d^2r \Pi(r). \quad (2.29)$$

L'équation linéaire de Young-Laplace de la déformation de l'interface $z(r)$ par rapport à l'état de référence est donnée par :

$$\gamma(\Delta - \frac{1}{\lambda^2})z(r) = -\Pi(r). \quad (2.30)$$

Dans la limite où $r \ll \lambda$, la solution pour un colloïde sphérique, qui satisfait la relation de Young, est donnée par :

$$z(r) \simeq r_c(\epsilon_{\Pi} - \epsilon_{el}) \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) - \frac{1}{\gamma} \int_r^{\infty} ds s \Pi(s) \ln\left(\frac{s}{r}\right). \quad (2.31)$$

Lorsque le système n'est pas isolé ($\epsilon_{\Pi} \neq \epsilon_{el}$), il y a donc déformation logarithmique de l'interface (voir Fig. 2.6) et l'interaction électro-capillaire est donnée par :

$$U_{ele-cap}(r) \sim \gamma R^2 (\epsilon_{\Pi} - \epsilon_{el})^2 \ln\left(\frac{\lambda}{r}\right) \quad (\epsilon_{\Pi} \neq \epsilon_{el}). \quad (2.32)$$

Dans le cas d'un système isolé, la force électrostatique est équilibrée par la pression osmotique intégrée autour de la particule ($\epsilon_{\Pi} = \epsilon_{el}$). Le premier terme logarithmique de la déformation de l'interface disparaît donc. Le potentiel d'interaction se détermine alors à partir de l'approximation de superposition [45], son comportement asymptotique général est donné par :

$$U_{ele-cap}(r) \propto -\gamma R^2 \epsilon_{el}^2 \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (\epsilon_{\Pi} = \epsilon_{el}). \quad (2.33)$$

D'un autre côté, l'interaction électrostatique donnée par l'Eq. 2.26 peut s'écrire sous la forme :

$$U_{el}(r) \propto \gamma R^2 |\epsilon_{el}| \left(\frac{R}{r}\right)^3 \quad (2.34)$$

Comme nous le constatons, l'interaction capillaire attractive et l'interaction électrostatique répulsive pour des particules chargées, varient en r^{-3} , mais l'attraction capillaire est dotée d'un facteur supplémentaire ϵ_{el} . Pour des particules micrométriques à l'interface air-eau ou bien huile-eau, la valeur typique de ϵ_{el} varie entre 0.01 et 0.1, donc l'attraction est dix à cent fois plus faible que la répulsion.

L'observation directe des déformations électro-capillaires autour d'un colloïde de quelques micromètres n'a pas encore été observée. La faible densité de charge dans le milieu non polaire donne une déformation de quelques nanomètres ; ainsi ce type d'interaction n'est visible que lorsque les particules sont millimétriques [52, 53].

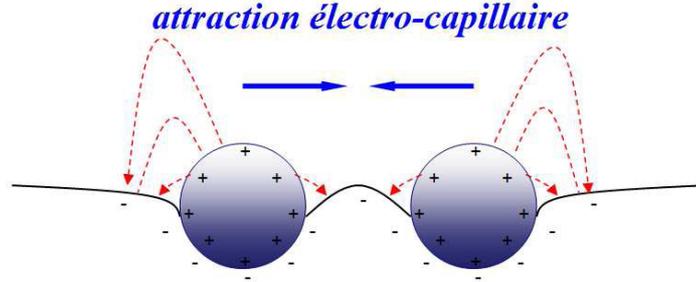


FIGURE 2.6 – Illustration de l'interaction électro-capillaire entre deux particules piégées à l'interface entre deux phases isotropes.

d) Interaction magnétique

D'autres types d'interactions latérales entre colloïdes aux interfaces ont été observés, comme dans le cas de particules magnétiques à l'interface air-eau en présence d'un champ magnétique extérieur [54]. En tenant compte des arguments discutés dans le paragraphe précédent, les effets électrostatiques et capillaires sont généralement négligeables. L'application d'un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire à l'interface induit des dipôles magnétiques dans les colloïdes (voir Fig. 2.7) donnés par :

$$\vec{\mu} = \chi_{eff} \vec{B} \quad (2.35)$$

avec χ_{eff} la polarisabilité effective. Les colloïdes interagissent alors entre eux suivant le potentiel dipolaire de paire :

$$U_{mag} = \frac{1}{4\pi\mu_0} \frac{\mu^2 - 3(\vec{\mu} \cdot \vec{e}_d)^2}{r^3} \quad (2.36)$$

avec μ_0 la susceptibilité magnétique et \vec{e}_d le vecteur unitaire suivant le plan de l'interface. Ainsi les particules peuvent interagir entre elles en présence d'un champ magnétique sans l'influence des effets capillaires et électrostatiques.

D'autres types d'interactions latérales peuvent être mentionnées comme les interactions hydrodynamiques. Lorsqu'une particule se déplace à l'interface, elle crée des écoulements par lesquels elle met en mouvement ses proches voisins. Cette interaction est connue depuis longtemps dans des systèmes tridimensionnels et plus récemment, elle

a été étudiée dans des systèmes en confinement 2D [55,56]. La description théorique de ce phénomène est très difficile à établir car les interactions en jeu sont de longue portée et anisotropes, et il est nécessaire de tenir compte des effets multi-corps.

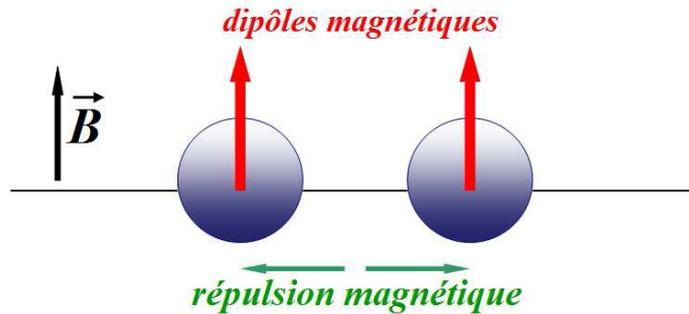


FIGURE 2.7 – Illustration de l’interaction magnétique entre deux particules paramagnétiques piégées à l’interface entre deux phases isotropes sous l’effet d’un champ magnétique \vec{B} .

2.1.4 Auto-assemblage des colloïdes aux interfaces

La grande stabilité des colloïdes aux interfaces ainsi que l’existence de potentiels d’interaction latérales permettent la formation de structures bidimensionnelles aux interfaces. Ces structures peuvent servir de systèmes modèles pour explorer et comprendre les mécanismes fondamentaux des transitions de phases bidimensionnelles. Dans la suite nous présentons les principales études expérimentales menées entre deux phases isotropes.

a) Particules chargées à l’interface plane air-eau

La première étude expérimentale de piégeage des colloïdes à l’interface plane entre deux phases isotropes date de 1980 [42]. Dans cette étude, Pieranski s’est intéressé aux comportements de billes de latex à l’interface eau-air. Ces particules se repoussent entre elles en raison du potentiel d’interaction dipolaire décrit auparavant. Les colloïdes forment des structures ordonnées de symétrie hexagonale (voir Fig. 2.8-a). Après quelques années, Hurd et Schaefer ont essayé de contrôler les interactions entre ces particules en diminuant la partie répulsive du potentiel par ajout de sel à la phase aqueuse [51]. Ils ont montré que pour des concentrations assez importantes, les colloïdes s’agrègent d’une façon irréversible. D’autres études similaires ont été réalisées par Onoda et ses collaborateurs [57]. Ces exemples montrent qu’un contrôle soigné de l’environnement permet de modifier les interactions électrostatiques qui restent néanmoins

difficiles à maîtriser.

Récemment, d'autres études expérimentales ont été consacrées aux comportements de billes de latex piégées à l'interface huile-eau. Reynaert et ses collaborateurs ont étudié l'effet d'ajout de sel ou surfactant ionique, dans la cinétique de l'auto-organisation des particules [58] (voir Fig. 2.8-b et Fig. 2.8-c). Lorsque l'eau est pure, les colloïdes forment des structures cristallines à l'interface. L'ajout de sel ou de surfactant ionique à la phase aqueuse provoque un changement de la tension de surface et une diminution de l'interaction électrostatique répulsive entre les colloïdes. Ceci est à l'origine de la formation de nouveaux motifs à l'interface.

b) Particules magnétiques à l'interface plane air-eau

D'autres systèmes expérimentaux se sont révélés être plus faciles à contrôler réversiblement et ont permis l'étude de nombreuses transitions de phase. Il s'agit de particules paramagnétiques sphériques à l'interface air-eau. En appliquant un champ magnétique variable perpendiculaire à l'interface, Maret et ses collaborateurs ont contrôlé les interactions répulsives dipolaires magnétiques entre billes et ont étudié les transitions de phases et les dynamiques associées entre phases fluides, verres et structures cristallines [59].

c) Importance des formes géométriques et des tailles des colloïdes

Dans la majorité des cas précédents, les particules sont sphériques et monodisperses. Lorsque les particules sont micrométriques, de tailles inférieures à la longueur capillaire, elles ne déforment pas l'interface. Mais l'utilisation de particules non sphériques (de forme anisotrope) déforme l'interface, donnant naissance à des interactions capillaires anisotropes. Loudet et ses collaborateurs ont ainsi pu caractériser la topographie de l'interface autour d'ellipsoïdes [60–62]. Ces colloïdes s'attirent sous l'effet de l'attraction capillaire à longue portée (voir Fig. 2.8-d).

La déformation de l'interface et la création des effets capillaires ne se posent pas uniquement pour des colloïdes anisotropes mais aussi pour des particules sphériques de tailles importantes. Monteux et ses collaborateurs ont examiné expérimentalement l'auto-organisation de particules sphériques polydisperses à l'interface eau-huile. Ils ont découvert que les particules larges créent des interactions capillaires suffisantes pour attirer les petits colloïdes et former des structures assez originales [63].

d) Importance des propriétés de surface

La modification des propriétés de surface des colloïdes, est un facteur important pour contrôler les phénomènes d'auto-assemblage de colloïdes aux interfaces. Le moyen le plus simple pour changer ces propriétés de surface est le traitement chimique des colloïdes [64].

Tout au long de cette partie, nous avons montré que le piégeage des colloïdes aux interfaces fournit un moyen supplémentaire pour contrôler l'auto-assemblage des particules et la formation de structures bidimensionnelles. De nombreux systèmes expérimentaux ont été étudiés et la nature, souvent complexe, des interactions colloïdales a été bien comprise lorsque les fluides sont isotropes. Ces interactions ont été moins étudiées dans le cas d'un fluide complexe comme un cristal liquide. Dans ce qui suit, nous rappelons les études portant sur le piégeage de colloïdes aux interfaces avec un fluide anisotrope et plus précisément une phase nématique.

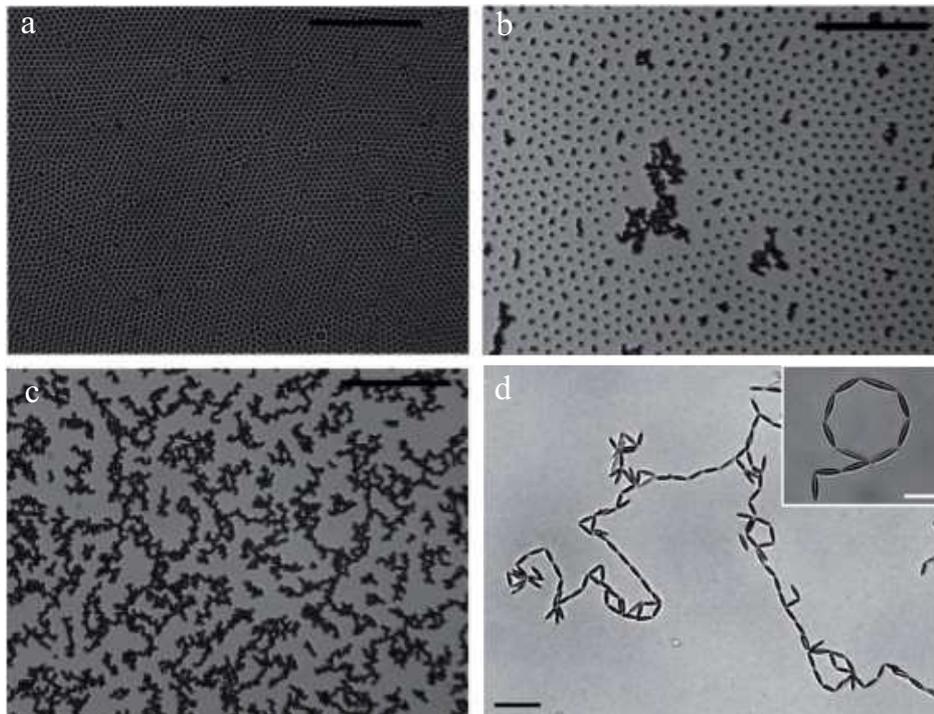


FIGURE 2.8 – Auto-assemblage des colloïdes et formations de structures bidimensionnelles aux interfaces : a- particules de polystyrène à l'interface huile-eau, b-,c- étude de la transition de phase des particules de polystyrène à l'interface huile-eau par ajout de sel [58] et d- interactions capillaires induites par des particules anisotropes à la surface de l'eau [61].

2.2 Colloïdes aux interfaces cristaux liquides

L'étude de l'organisation spontanée de particules aux voisinages des interfaces nématiques a émergé ces dernières années. En raison de leur grande sensibilité aux champs externes (électrique, magnétique, surface...), ces matériaux pouvaient fournir de nouvelles voies pour contrôler l'auto-organisation des colloïdes aux interfaces. La physique de ces systèmes n'est cependant pas encore bien établie. Dans cette partie, nous présentons les différentes études expérimentales qui ont été réalisées et nous discutons les modèles théoriques proposés.

2.2.1 Observations expérimentales

La première étude détaillée du comportement de colloïdes aux voisinages des interfaces CLN a été réalisée par Nazarenko et ses collaborateurs [65–67]. Des gouttes de glycérol sont capturées à l'interface air-CLN par condensation. La procédure de piégeage est obtenue en couvrant une couche épaisse de glycérol (5mm), par une couche de nématique thermotrope (3 – 100 μ m), le système étant placé dans un régulateur de température. En chauffant l'échantillon jusqu'à 50°C et le gardant à cette température sur une durée de 10 minutes, le glycérol diffuse dans le nématique. Lorsque le système est refroidi à température ambiante, des gouttes de glycérol apparaissent à l'interface libre air-nématique et y restent piégées tandis que les gouttes apparues en volume tombent au fond (car la densité du glycérol est plus grande que la densité du CLN). Au contact du glycérol, le nématique adopte une orientation planaire alors qu'il est homéotrope au contact de l'air (texture hybride). La capture des particules à l'interface a été vérifiée en utilisant la microscopie confocale fluorescente polarisante. Une fois que les particules sont piégées, elles commencent à s'auto-organiser pour former des structures unidimensionnelles sous forme de chaînes de gouttes lorsque l'épaisseur du nématique est faible (inférieure à 10 μ m), ou bien des structures bidimensionnelles à symétrie hexagonale lorsque l'épaisseur est plus importante (entre 20 et 100 μ m) (voir Fig. 2.9). Plusieurs structures hexagonales peuvent coexister avec différents pas de réseaux; la transition entre ces différentes assemblées peut être obtenue en appliquant un champ extérieur [67].

Au cours de la période de préparation de ce travail de thèse, d'autres systèmes de colloïdes piégés aux interfaces CLN ont été développés [68,69]. Parmi ces études, citons par exemple le comportement des billes de silice, à ancrage homéotrope, à l'interface du CLN en contact avec de l'air [68] ou en contact avec de l'eau [69]. Comme dans le

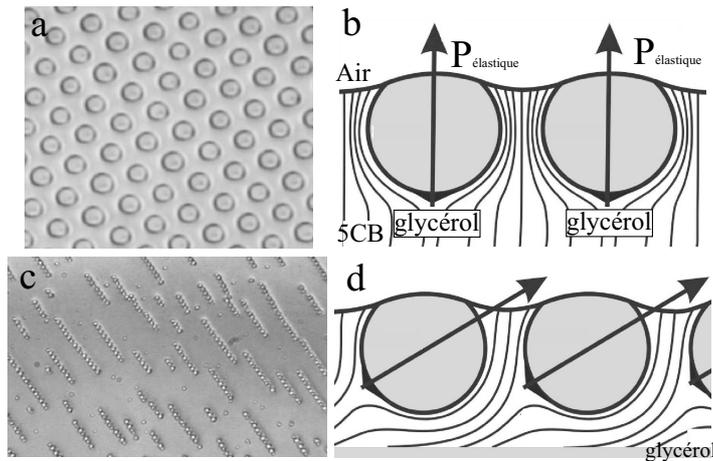


FIGURE 2.9 – Comportement de gouttes de glycérol à l'interface air-CLN et formation de structures hexagonales pour des épaisseurs importantes (a et b) ainsi que des chaînes pour des épaisseurs fines (c et d) [66].

cas des gouttes de glycérol ces particules décorent l'interface en formant des structures à symétries hexagonales (voir Fig. 2.10-a et Fig. 2.10-c) ou des chaînes unidimensionnelles en fonction de l'orientation du champ directeur autour des particules (voir Fig. 2.10-d). Ces phénomènes d'auto-assemblage ont été expliqués par un potentiel d'interaction effectif basé sur une attraction capillaire à longue portée induite par les déformations des interfaces et une répulsion élastique à courte distance causée par la distorsion du champ directeur autour des particules.

2.2.2 Modèles théoriques minimaux

La présence de structures hexagonales régulières formées par les gouttes de glycérol à l'interface d'un nématique [66] a été expliquée par l'existence d'une compétition entre un potentiel d'interaction attractif d'origine capillaire et un potentiel d'interaction répulsif purement élastique lié au volume du CLN. La présence d'un colloïde à l'interface perturbe l'orientation du champ directeur, pour satisfaire les propriétés d'ancrage du nématique au contact avec de l'air et au contact avec la bille. Ces contraintes imposent la création d'un défaut topologique de type boojum en dessous de chaque particules (voir Fig. 2.9). Cette configuration est à l'origine de la création de dipôles élastiques parallèles entre eux. Ces dipôles élastiques se repoussent suivant le potentiel :

$$U_e(r) = K \frac{\alpha^2 R^4}{r^3} \quad (2.37)$$

où r est la distance de séparation entre les centres de deux gouttes, K le module élastique du nématique, R le rayon des colloïdes et α un coefficient numérique proche

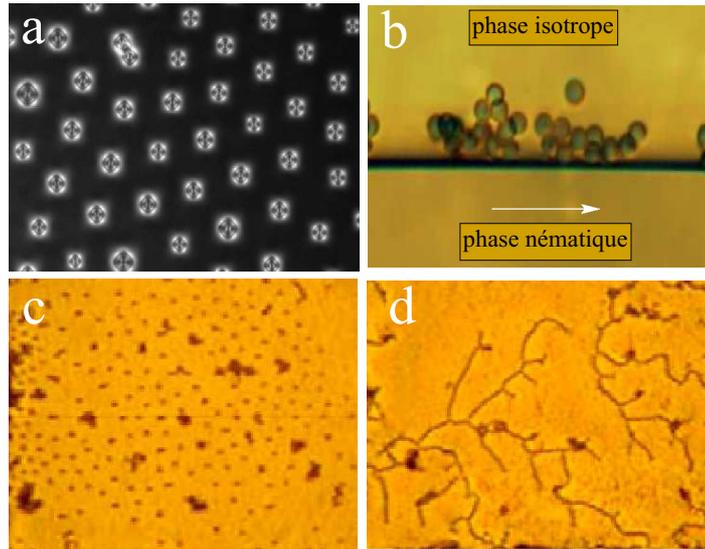


FIGURE 2.10 – Auto-organisation de colloïdes solides à diverses interfaces de CLN. a- Particules sphériques à ancrage homéotrope à l'interface air-nématique [68]. b- Particules cylindriques aux voisinages de l'interface nématique-isotrope [70]. c, d- Particules sphériques à ancrage homéotrope à l'interface eau-nématique [69].

de l'unité. Pour la partie attractive du potentiel, la distorsion du nématique créée par la partie immergée de la goutte donne naissance à une force verticale F qui déplace l'interface et la déforme. Cette déformation est à l'origine d'interactions capillaires (même en l'absence de déformations appréciables dues à la gravité). L'expression du potentiel d'interaction a la même forme de celui attendu pour une interaction capillaire sous l'action de la gravité :

$$U_c(r) = \frac{F^2}{2\pi\gamma} \ln \frac{r}{\lambda} \quad (2.38)$$

où γ est la tension de surface air-CLN et λ la longueur capillaire (de l'ordre de 2 mm). Le potentiel d'interaction effectif total :

$$U(r) = U_e(r) + U_c(r) \quad (2.39)$$

présente un minimum pour $r = r_{eq}$ où r_{eq} est donné par l'expression :

$$r_{eq} = \left(\frac{6\pi\alpha^2\gamma R^4 K}{F^2} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (2.40)$$

Cette distance d'équilibre définit le pas du réseau hexagonal (voir Fig. 2.11).

Ce modèle théorique minimal a permis, dans un premier temps, de décrire le comportement des gouttes de glycérol de manière satisfaisante. Plusieurs hypothèses ont cependant été remises en question récemment. Dans une approche plus rigoureuse, Oettel et ses collaborateurs se sont en effet attachés à décrire les déformations capillaires

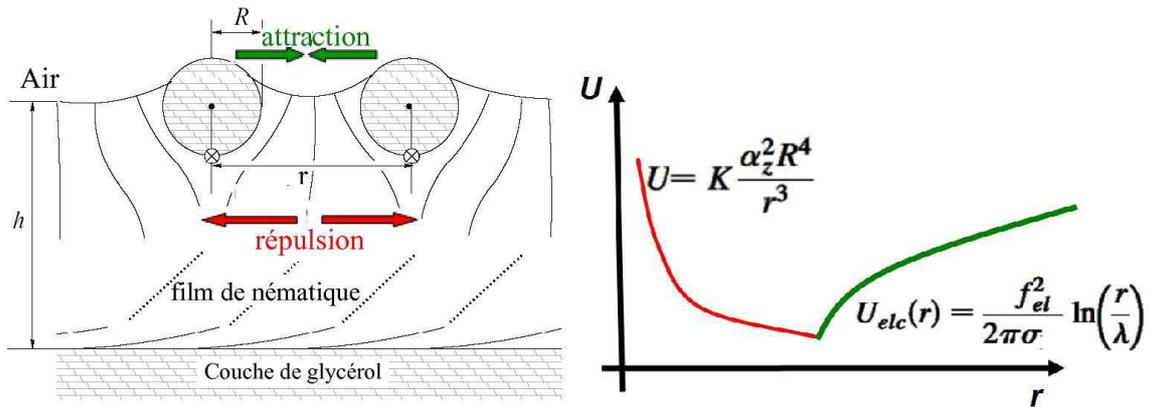


FIGURE 2.11 – Allure du potentiel de paire effectif responsable de la formation de structures hexagonales, déduit à partir de la référence [66].

autour d'un colloïde sphérique piégé à l'interface nématique [71]. Contrairement aux effets de gravité, et comme les déformations électro-capillaires, l'élasticité nématique ne peut pas donner naissance à une déformation logarithmique de l'interface en raison de l'isolation mécanique du système « interface + colloïde ». L'ordre de grandeur de la déformation attendue est bien plus faible que celle nécessaire à l'apparition d'interactions attractives de paire responsables de l'établissement d'un réseau hexagonal. Nous reviendrons en détail sur cette approche plus tard dans le chapitre 4.

Un autre point a été également soulevé par Pergamenschchik [72] : même en présence de déformations capillaires très faibles, des effets multi-corps peuvent conduire à la formation de structures hexagonales stables et expliquer les observations expérimentales.

Problématique et Plan du mémoire

Comme nous l'avons vu, il est devenu possible d'étudier le comportement de colloïdes piégés aux interfaces de cristaux liquides. Le confinement de particules aux interfaces air-nématique introduit de nouvelles interactions expliquées par le couplage entre la capillarité due à la déformation de l'interface et l'élasticité de la phase cristal liquide perturbée par le colloïde. Une explication convaincante des forces mis en jeu dans ces phénomènes d'auto-organisation n'est cependant pas encore clairement établie.

C'est dans ce cadre que se situe ce travail de thèse. Les travaux présentés ici contribuent à clarifier les phénomènes d'auto-organisation des colloïdes aux interfaces nématiques. Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à développer des systèmes expérimentaux modèles qui ne présentent pas les inconvénients des gouttes de glycérol (gouttes déformables, présence de glycérol dissous dans le nématique ...). Des particules sphériques solides (non déformables) à ancrage bien défini sont piégées à l'interface air-nématique, le choix de l'air comme deuxième milieu facilitera la mesure de la morphologie interfaciale à l'aide de techniques d'interférométries. En mesurant directement les interactions entre les colloïdes piégés et en effectuant des confinements à l'aide des forces de gravité, nous avons pu déterminer les rôles respectifs des forces élastiques et capillaires et déduire l'influence des effets multi-corps dans l'explication des phénomènes de cristallisation observés. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement de colloïdes piégés à la surface de géométries plus complexes comme des coques de nématique.

Pour présenter ce travail, nous adoptons le plan suivant :

- La deuxième partie de ce mémoire sera consacrée à la description des différentes étapes de préparation des systèmes étudiés en présentant les différentes techniques expérimentales utilisées pour étudier et décrire le comportement individuel et collectif de colloïdes sphériques piégés à l'interface air-nématique. Nous détaillons ensuite l'étude du rôle de nématique dans l'interaction colloïdale à l'aide de la technique des pinces optiques et nous discutons l'effet multi-corps dans les phénomènes de cristallisation.

- Dans la troisième partie de ce manuscrit, nous présenterons nos travaux expérimentaux concernant l'étude du comportement de colloïdes sphériques piégés à la surface de géométries plus complexes : coques nématiques.

- Une conclusion générale portant sur l'ensemble de ces travaux sera donnée à la fin de ce manuscrit.

Deuxième partie

Colloïdes aux interfaces planes de nématiques

Chapitre 3

Piégeage de colloïdes à l'interface air-nématique

Les phénomènes se produisant à l'interface nématique sont a priori très sensibles à l'environnement chimique, la taille des particules colloïdales et leurs ancrages. De bons systèmes expérimentaux, modèles et reproductibles, ont donc été développés dans un premier temps afin de bien contrôler la nature chimique de l'interface, les angles de contacts et l'ancrage des colloïdes [74]. Le piégeage et l'étude des colloïdes individuels ont été ensuite réalisés au moyen de diverses techniques expérimentales. La fin du chapitre permettra de décrire les principales observations faites sur le comportement collectif de ces systèmes modèles.

3.1 Systèmes expérimentaux

S'il est facile à réaliser, le système glycérol-cristal liquide, étudié dans les références [65–67] et évoqué dans le chapitre précédent, présente plusieurs inconvénients. Les gouttes sont en effet déformables et leur forme à l'interface n'est a priori pas sphérique. On s'éloigne donc de l'image modèle de la particule sphérique piégée à l'interface, classiquement traitée théoriquement. Par ailleurs le rôle perturbateur du glycérol dans le cristal liquide et à l'interface n'a jamais été vraiment exploré. Le glycérol dissous dans le CL à haute température a probablement des interactions complexes avec l'interface air-CLN. Une des premières tâches a donc été de définir un système expérimental possédant les propriétés suivantes : particules colloïdales sphériques solides piégées à l'interface plane d'un CL, ancrage aux interfaces contrôlé mais sans contamination chimique du CL, utilisation possible de techniques interférométriques et de pièges optiques

sur le système.

Nous avons donc utilisé des particules sphériques de silice d'origine commerciale (Bangs Labs), dont l'ancrage peut être contrôlé par greffage covalent. Ces particules sont déposées sur des films minces nématiques dont on contrôle l'épaisseur et la morphologie. Ces films sont eux-mêmes préparés sur des lames ou des lamelles de verre, ce qui permet de manipuler les colloïdes à l'aide de pièges optiques. Nous nous intéressons donc au comportement de colloïdes piégés à l'interface plane air-nématique.

3.1.1 Préparation de films nématiques

Les films sont préparés sous forme de couches homogènes de nématique déposées sur des lames de verre traitées. Les étapes de préparations des échantillons ainsi que les difficultés expérimentales rencontrées sont décrites dans le paragraphe suivant.

a) Nettoyage des lames de verre

Une fois découpées (typiquement des carrés de 2cm par 2cm), les lames doivent être nettoyées soigneusement pour enlever les poussières et préparer la couche d'ancrage. Nous plongeons successivement chaque lame dans de l'eau distillée, de l'acétone puis de l'éthanol (quelques minutes par bain) ; ces trois bains étant eux-même placés dans une cuve à ultrasons. Après rinçage à l'eau distillée et séchage à l'azote, chaque lame est trempée (quelques secondes) dans un mélange sulfochromique (2 % CrO_3 dans H_2SO_4) afin d'éliminer les impuretés minérales des surfaces ; elles sont ensuite rincées et séchées à nouveau. Deux tests visuels nous permettent de vérifier la qualité de nettoyage : le premier consiste, lors du rinçage, à vérifier un bon mouillage de l'eau (faible angle de contact) et le deuxième consiste à vérifier après séchage l'absence de franges d'interférences.

b) Contrôle de l'ancrage du CL sur les lames de verre et dépôt des couches de nématique

Le CL est le 4'-penty-4-biphenylcarbonitrile, connu sous le nom commercial 5CB. C'est un CL qui présente une phase nématique à température ambiante et sa transition vers la phase isotrope se fait à $T_{NI} = 35.3^\circ\text{C}$. Ses molécules possèdent un groupe carbonitrile lié à deux noyaux aromatiques, eux-mêmes liés à une chaîne aliphatique de 5 atomes de carbone (voir Fig. 3.1).

Pour réaliser l'interface libre air-nématique, nous déposons le 5CB par spincoating

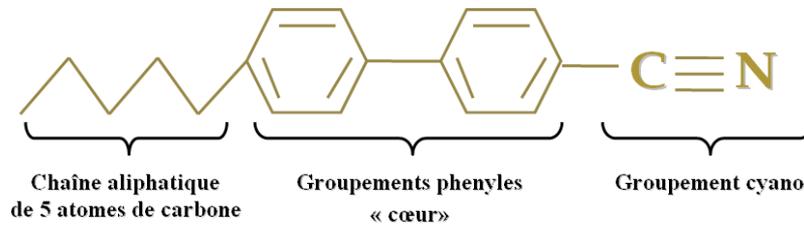


FIGURE 3.1 – Molécule de cristal liquide thermotrope 4'-pentyl-4-biphenylcarbonitrile (5CB).

sur des lames de verre. L'épaisseur de la couche de 5CB peut être contrôlée en variant la quantité de nématique déposée et la vitesse de rotation de la tournette. A l'arrêt de la tournette, la stabilité des films dépend fortement des conditions de mouillage. La réalisation de films minces nématiques orientés nécessite en effet à la fois le contrôle des propriétés d'ancrage et de mouillage du substrat. Le contrôle des propriétés d'ancrage du 5CB à la surface des lames de verre est souvent réalisé à l'aide de couches d'alignements qui peuvent avoir des propriétés de mouillage variables. Ces propriétés sont peu connues, ce qui a conduit à effectuer des tests avec les couches d'alignements les plus courantes afin d'optimiser l'obtention de films minces. On distingue par la suite le cas planaire du cas homéotrope.

Les couches de polymères assurant un ancrage planaire donnent souvent un mouillage total du CL. Les meilleurs résultats ont été obtenus à l'aide de couches commerciales de Polyimide déposées sur verres et brossées (EHC. Co., LTD Hitachi Chemical LX-5400). Ces lames assurent une texture hybride du CL (voir Fig. 3.2) puisque le nématique est parallèle à la surface du verre et perpendiculaire à l'interface air-CL. Ces lames nous permettent d'effectuer des observations sur des durées du temps importantes allant jusqu'à un mois. Lorsque les substrats commerciaux ne conviennent pas (en raison de leur géométrie), un deuxième type d'ancrage planaire a été réalisé au cours de ma thèse. Une solution aqueuse (1% de alcool polyvinylique (PVA) dans un mélange de 95% d'eau et 5% d'éthanol) est déposée par spincoating sur une lame propre. L'échantillon est ensuite placé dans une étuve à 110°C pendant une heure (pour homogénéiser la couche de PVA). La lame recouverte d'une couche de PVA (épaisseur de l'ordre de 0.1 μ m) est ensuite frottée unidirectionnellement. Ces lames donnent également une texture hybride mais la stabilité des films est plus limitée et ne dépasse pas une semaine.

Dans le cas des textures hybrides minces (entre 1 et 20 μ m), la détermination de l'épaisseur de la couche nématique se fait par mesure de la différence de marche des rayons ordinaires et extraordinaires à l'aide d'un compensateur basculant Leitz (on

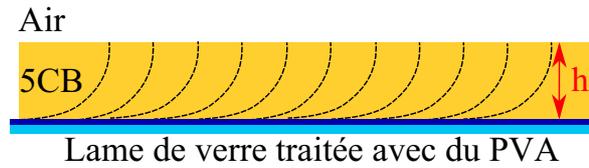


FIGURE 3.2 – Couche de nématique de texture hybride.

prend en compte la texture hybride pour calculer l'indice effectif extraordinaire). Dans le cas de films plus épais, la mise au point du microscope est utilisée pour fournir une estimation de l'épaisseur.

L'obtention d'un film homéotrope s'est avérée être plus difficile. Il semble que le mouillage du 5CB soit partiel sur les surfaces qui lui assurent un ancrage perpendiculaire. Les traitements chimiques à l'aide de silanes sont couramment utilisés pour imposer un ancrage homéotrope. Nous avons testé plusieurs silanes classiques comme par exemple le chlorure de [3-(Triméthoxysilyl)propyl]octadécylammonium connu sous le nom DMOAP. Une solution aqueuse (0.1% de DMOAP dans un mélange de 10% d'eau et 90% d'éthanol) est déposée par spincoating sur une lame propre. L'échantillon est ensuite placé dans une étuve à 110°C pendant une heure (pour greffer les molécules du DMOAP sur le verre). Lorsqu'un film de CLN est déposé sur la lame recouverte d'une couche de DMOAP, l'ancrage homéotrope est assuré mais le film démouille immédiatement (voir Fig. 3.3 à gauche) en formant des gouttes avec un angle de contact de l'ordre de 30°.

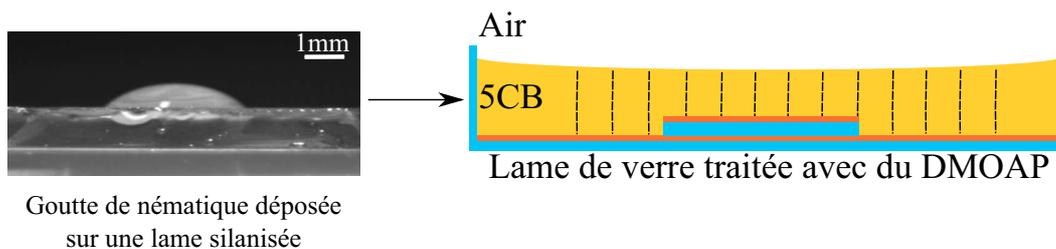


FIGURE 3.3 – Couche de nématique de texture homéotrope sur des lames silanisées avec du DMOAP.

Nous n'avons pas réussi à surmonter le problème avec des silanes commerciaux, mais deux solutions nous ont permis d'étudier des films nématiques homéotropes. La première consiste à former une couche épaisse à l'aide d'une enceinte de verre (voir Fig. 3.3 à droite). La formation d'une couche mince homéotrope est obtenue en déposant au centre de l'échantillon, sur une zone réduite, une seconde lame traitée avec du DMOAP et l'épaisseur est contrôlée en ajustant le volume du nématique. Cette géométrie permet la réalisation de couches d'épaisseurs variables (allant jusqu'à 40 μm

au centre de la cuvette) avec un profil parabolique au voisinage du minimum.

Pour réaliser une interface plane nous avons également cherché de nouveaux protocoles permettant d'assurer un bon mouillage et un ancrage perpendiculaire. Par exemple nous avons examiné l'influence de l'introduction de PVA dans les solutions de DMOAP pour faciliter le mouillage. Cette approche n'a pas donné de résultats probants. Nous avons également examiné en fin de thèse comment des silanes chimiquement proches du 5CB modifiaient les propriétés d'ancrage et de mouillage du 5CB sur le verre. Ty Phou, ingénieur au sein de la cellule chimique de notre laboratoire, a ainsi synthétisé du [4(4 triéthoxysilane butoxy)-4cyanobiphenyl] (Si_4OCB) schématisé dans la Fig. 3.4. Cette molécule est dissoute dans le tétrahydrofurane (THF). La solution résultante est déposée par spin coating (2000 tours/min pendant 20 secondes) sur des lames de verre placées ensuite dans une étuve à 110°C pendant une heure. Les propriétés de mouillages et d'ancrage de ces lames dépendent de la concentration du Si_4OCB dans le THF. Pour des solutions diluées (0.01%) un mouillage total est assuré mais l'ancrage du 5CB est planaire dégénéré indiquant que les molécules de Si_4OCB sont vraisemblablement adsorbées à plat sur la surface de verre. L'utilisation de concentrations plus élevées (0.1%) conduit à un dépôt visible par réflexion. Sur ces couches épaisses, l'ancrage du 5CB est homéotrope et son mouillage est total. Cette procédure a permis la réalisation de couches planes de nématique homéotrope déposées sur des lames de verre (voir Fig. 3.5).

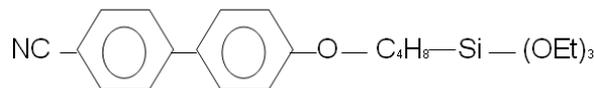


FIGURE 3.4 – Molécule de [4(4 triéthoxysilane butoxy)-4cyanobiphenyl] (Si_4OCB).

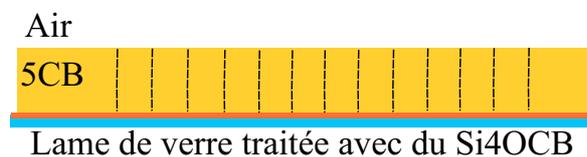


FIGURE 3.5 – Couche de nématique plane de texture homéotrope sur une lame traitée avec du Si_4OCB .

Pour conclure, dans ce paragraphe nous avons présenté les différentes étapes de préparation des films nématiques (d'épaisseur variable et d'ancrage contrôlé) ainsi que les solutions apportées pour obtenir des interfaces planes entre l'air et le 5CB dans le cas de configuration homéotrope. La réalisation d'un film plat de nématique de

texture homéotrope permettra par la suite d'étudier la nature de la déformation du champ directeur autour des particules piégées à l'interface air-nématique et comparer le comportement des colloïdes en fonction de la texture du film (hybride ou homéotrope).

3.1.2 Traitement des colloïdes

Les colloïdes que nous avons utilisés dans nos expériences sont des billes de silice, principalement de diamètre $d = 3.93\mu\text{m}$ (Bangs Labs SS05N). La surface de ces colloïdes est traitée de façon à assurer un ancrage homéotrope du 5CB [31]. Le protocole est optimisé comme suit : des particules de silice (0.032g) dispersées initialement à 10% dans l'eau sont introduites dans 10,53g d'une solution de DMOAP (3 % de DMOAP dans 10 % d'eau pure et 90 % de méthanol). La solution est agitée par vortex et laissée ensuite au repos pendant une durée de 5 minutes. Les particules sont ensuite lavées (le silane en excès est éliminé) à l'aide de 5 centrifugations successives. Chaque étape consiste à centrifuger le mélange (avec une vitesse de 3600 tours/minutes pendant 5 minutes) pour faire tomber les colloïdes au fond des tubes à essai. Le surnageant (eau + silane) est retiré à l'aide d'une pipette. Les colloïdes sont ensuite redispersés dans l'eau millipore pure pour une nouvelle étape. Une fois lavées, les particules sont séchées dans une étuve à 110°C .

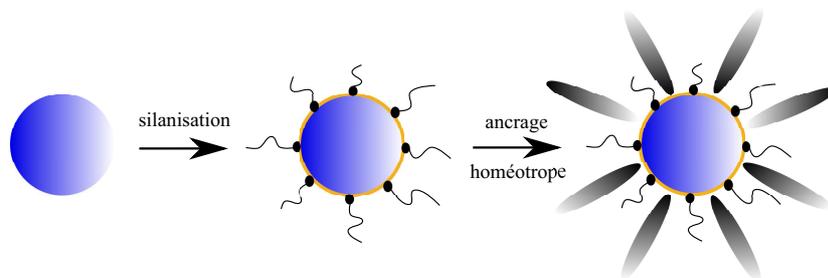


FIGURE 3.6 – Procédure de traitement des billes de silice avec du DMOAP pour avoir des colloïdes à ancrage homéotrope.

Pour vérifier la qualité d'ancrage, on réalise une dispersion de 0.1% de billes dans du 5CB en utilisant un bain à ultrasons. Le mélange est introduit par capillarité dans une cellule plane d'épaisseur $18\mu\text{m}$ [35]. Pour une bonne qualité d'ancrage homéotrope, un colloïde individuel doit présenter entre polariseur et analyseur croisés un défaut de type hedgehog hyperbolique. Au cours du temps, ces particules s'auto-organisent et forment des chaînes alignées parallèles aux axes faciles des cellules (voir Fig. 3.7).

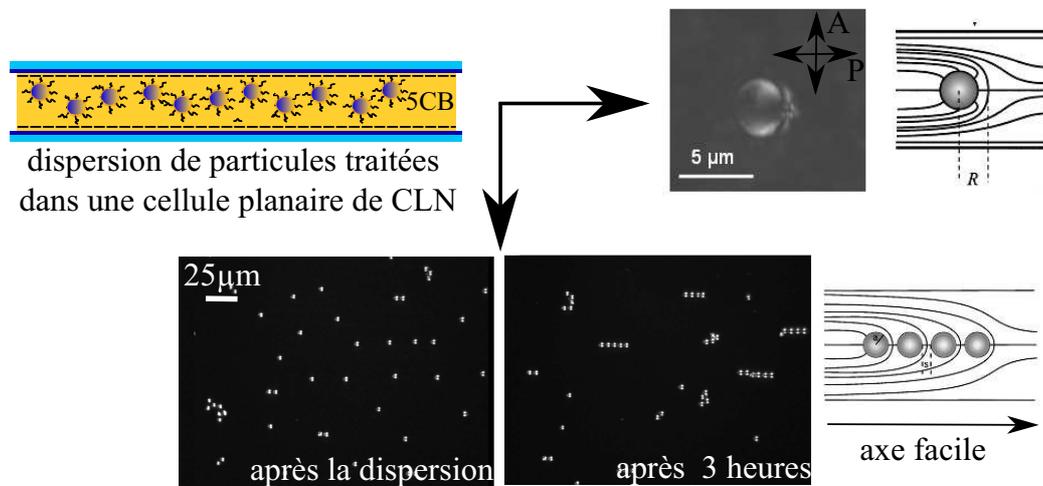


FIGURE 3.7 – Vérification de la qualité d’ancrage des colloïdes dans des cellules planaires de CLN.

3.1.3 Piégeage des colloïdes à l’interface air-nématique

Les particules traitées sont ensuite déposées à la surface des films minces de nématiques. Une petite quantité de colloïdes secs est déposée dans une boîte fermée en plastique à côté d’une couche nématique sur une lame de verre. Les colloïdes sont individualisés à l’aide d’un jet d’air brutal qui « explose » les agrégats. Les colloïdes se redéposent ensuite doucement y compris sur le film nématique (voir Fig. 3.8). Cette

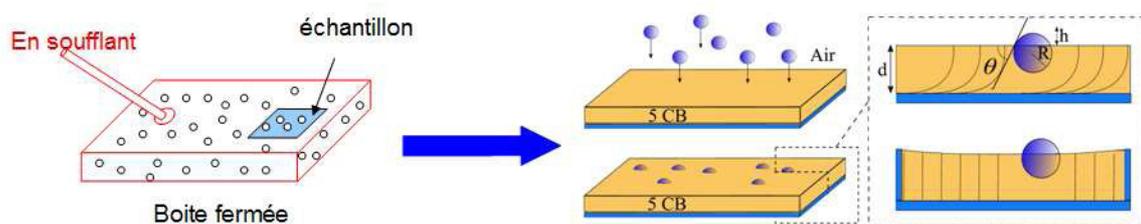


FIGURE 3.8 – Piégeage des colloïdes à l’interface air-cristal liquide nématique.

technique de dépôt permet de piéger des particules individuelles à l’interface sans en introduire en volume (voir Fig. 3.9). Pour s’assurer du piégeage, des techniques d’interférométrie développées au sein de notre laboratoire ont été utilisées. Ces techniques permettent de reconstruire la topographie des interfaces autour des particules et vérifier si elles sont bien piégées à l’interface.

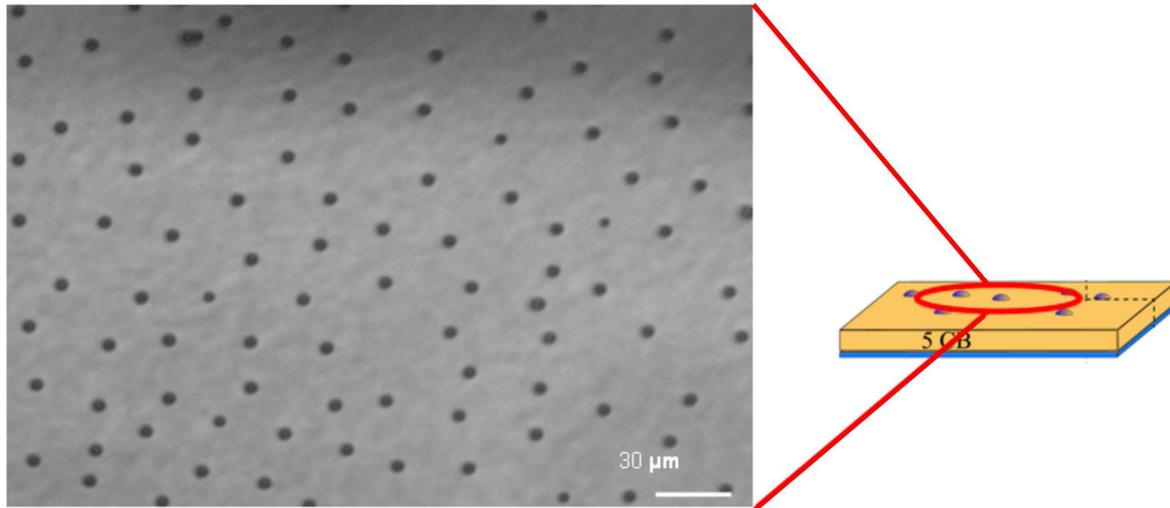


FIGURE 3.9 – Particules individuelles déposées à l'interface air-nématique juste après la préparation des échantillons.

3.2 Colloïde individuel : Observations expérimentales

Les systèmes expérimentaux ont été obtenus en contrôlant la densité des colloïdes déposés, la topographie de l'interface air-nématique ainsi que les conditions d'ancrage à la surface des billes et en contact avec le substrat. Tous ces paramètres expérimentaux nous permettront par la suite d'établir le rôle de chaque élément dans la description du comportement de colloïdes aux interfaces CLN. Les manipulations décrites ci-dessous se sont déroulées à température ambiante (21°C).

3.2.1 Caractérisation des interfaces

a) Microscopie optique et interférométrie en lumière blanche

Deux microscopes principaux ont permis de réaliser les observations : le premier est un microscope polarisant utilisé en mode transmission (Leitz 12 Pol S). Il est équipé d'un four (INTEC STC200) ayant une régulation de 0.1°C et d'une caméra digital (SONY XCD-X710) de résolution 1024x768. Il permet les mesures quantitatives de biréfringence à l'aide d'un compensateur basculant. Le deuxième (LEICA DM 2500 P) nous a également été très utile pour la caractérisation des interfaces. Il s'agit d'un microscope qui peut fonctionner en modes transmission et réflexion (une alimentation stabilisée externe permet un double éclairage simultané). Il est équipé d'une caméra digitale et d'un objectif interférentiel de type Mirau x20 (NIKON), monté sur un positionneur piézoélectrique Nano-F (MCL) qui lui permet de se déplacer le long de l'axe

optique du microscope avec une résolution inférieure à 1nm. Le déplacement et l'acquisition des images sont pilotés par des programmes Labview développés par Ch. Blanc.

Principe : L'interférométrie microscopique en lumière blanche à balayage vertical ou bien « Vertical Scanning Interferometry : VSI » est une technique de mesure sans contact du relief des surfaces microscopiques, avec une très grande précision verticale de l'ordre du nanomètre. Cependant, la résolution latérale reste limitée par la résolution optique (micromètre). Cette technique utilise le principe de l'interférométrie en lumière blanche dans lequel un front d'onde réfléchi par une surface de référence est comparé à celui réfléchi par la surface de l'échantillon. Dans notre cas, le microscope

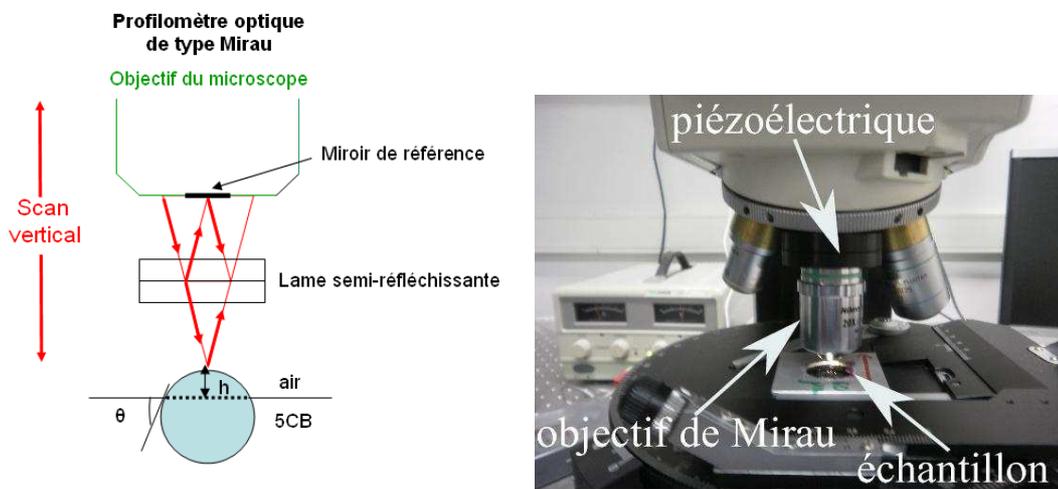


FIGURE 3.10 – Principe de l'interférométrie en lumière blanche.

est équipé d'un objectif interférentiel de type Mirau x20 monté sur un positionneur piézoélectrique Nano-F (MCL) qui assure un déplacement vertical de $100\mu\text{m}$ avec une résolution de 0.1nm, le long de l'axe optique du microscope. Dans un objectif Mirau utilisé en réflexion, le faisceau incident (lumière blanche) est divisé en deux faisceaux par une lame semi-réfléchissante. Le premier se réfléchit sur le miroir de référence et le deuxième est réfléchi par l'échantillon (voir principe Fig. 3.10). Les deux faisceaux réfléchis interfèrent à l'infini (ou sur le capteur de la caméra CCD). A la mise au point sur une surface, on observe une série de franges d'interférences superposées à l'image de l'échantillon.

L'intensité $I_\lambda(x, y, D)$ reçue au pixel (x, y) de la caméra, pour une longueur d'onde λ donnée et une position verticale D de l'objectif, peut être décrite de la manière suivante :

$$I_\lambda(x, y, D) = I_0(\lambda)[1 + \gamma_0 \cos \phi(x, y, D)] \quad (3.1)$$

avec $I_0(\lambda)$ l'intensité de la lumière incidente, γ_0 la fonction de cohérence et $\phi(x, y, D)$

$= 4\pi[h(x, y) + D]/\lambda$ le déphasage en (x, y) ($h(x, y)$ est la hauteur de la surface mesurée à partir d'un contact optique localisé en $D = 0$). Comme nous sommes en lumière blanche, il se forme (entre λ_1 et λ_2) un spectre cannelé $I(x, y)$ donné par :

$$I_\lambda(x, y, D) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_0(\lambda)[1 + \gamma_0 \cos(\phi(x, y, D))]d\lambda \quad (3.2)$$

qui sera visible uniquement au voisinage du contact optique ($h + D \rightarrow 0$). En déplaçant l'objectif selon D , l'intensité en chaque pixel forme donc un paquet de franges (voir Fig. 3.11) autour du contact optique. La position du pic de l'enveloppe des franges correspond à la position de la surface en ce point ($h = -D$). En utilisant des algorithmes spécialisés pour détecter le pic en chaque pixel lors du balayage vertical (sous IDL : Interactive Data Language), nous pouvons reconstruire la forme de l'interface.

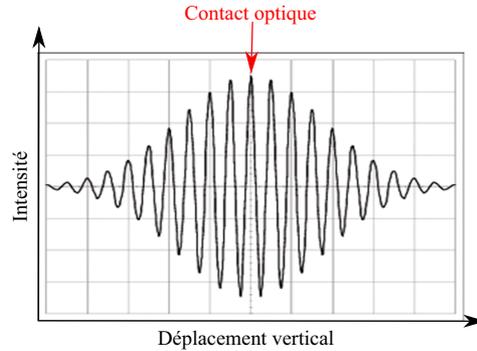


FIGURE 3.11 – Forme de l'intensité détectée sur l'axe optique en un pixel au cours du déplacement vertical de l'objectif.

Mesures : Après dépôt de particules à l'interface d'un film de nématique, la forme géométrique des franges autour du contact optique montre que l'interface est assez plane mais brutalement perturbée sur les colloïdes (voir Fig. 3.12). Les colloïdes sont donc bien piégés à l'interface air-nématique.

Une reconstruction typique par VSI du relief tridimensionnel de la surface autour d'un colloïde est montrée dans la Fig. 3.13-a. En dehors du colloïde l'interface air-nématique est obtenue avec une résolution de l'ordre de 10nm. A cette échelle de $25\mu\text{m}$ par $15\mu\text{m}$ l'interface est quasi plane. La particule solide se manifeste par la présence d'une protubérance de l'ordre de quelques centaines de nanomètres pour un colloïde micrométrique.

En détectant le sommet de cette bosse ainsi que le niveau du fluide qui l'entoure, nous déduisons la valeur de h (définie dans la Fig. 3.14) reliée à l'angle de contact par la relation :

$$\theta = \arccos\left(1 - \frac{h}{R}\right) \quad (3.3)$$

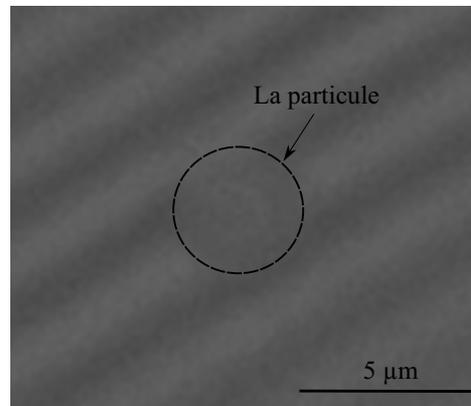


FIGURE 3.12 – Franges d’interférences résultantes de la différence entre la surface de l’échantillon et le miroir de référence.

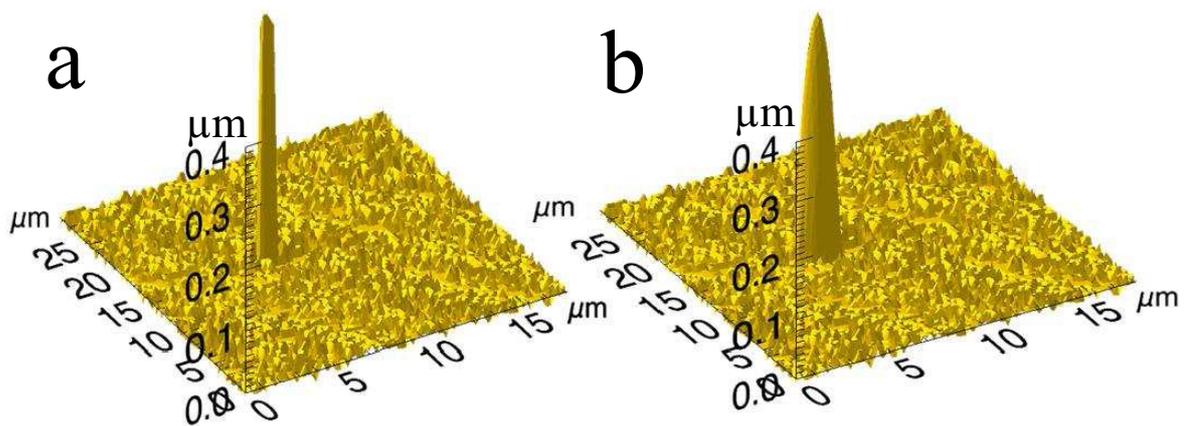


FIGURE 3.13 – Reconstruction typique du profil topographique d’une particule de diamètre $4\ \mu\text{m}$ piégée à l’interface air-nématique (a). La forme géométrique réelle d’une particule sphérique est représentée en (b).

où R est le rayon de la particule. Cette procédure a été vérifiée en mesurant la hauteur d'une bille sphérique, de taille connue, déposée sur une lame de verre sèche (la différence du sommet de la particule et le niveau de la lame nous permet d'accéder au diamètre des billes).

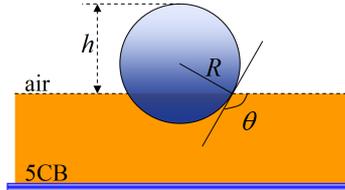


FIGURE 3.14 – Particule sphérique de rayon R piégée à l'interface air-nématique avec un angle de contact θ .

Notons que la technique de VSI permet de déterminer précisément la hauteur du fluide et uniquement celle du sommet de la bille (voir Fig. 3.13-a). Le profil réel attendu de la bille représenté dans la Fig. 3.13-b, apparaît cependant plus large; ceci est dû à une perte d'information pour les régions de la sphère d'inclinaisons importantes en raison de la faible ouverture numérique de l'objectif Mirau utilisé. Dans notre cas, cette ouverture numérique est de 0.4 ce qui limite l'inclinaison des surfaces étudiées à 12° et perturbe l'observation d'une large couronne sphérique.

La mesure de l'angle de contact θ a ainsi été effectuée pour plusieurs particules identiques de diamètres 4 et $8\mu\text{m}$, déposées de la même façon à l'interface air-nématique (voir Fig. 3.15). La valeur moyenne mesurée est de $\theta=33^\circ$ pour les colloïdes de diamètre $4\mu\text{m}$ avec un écart type de $\sigma=2^\circ$ et de $\theta=33^\circ$ pour les colloïdes de diamètre $8\mu\text{m}$ avec un écart type de $\sigma=3^\circ$. Le colloïde à ancrage homéotrope est donc plus immergé dans le 5CB que dans l'air.

Nous avons comparé ces résultats aux mesures macroscopiques de l'angle de contact entre l'air, 5CB et verre silanisé. Une petite goutte de nématique (rayon typique de 0.5mm) est déposée sur une lame de verre silanisée avec le DMOAP. Une image est prise à l'aide d'une caméra CCD et un objectif macro. Les images sont ensuite analysées pour mesurer l'angle de contact. La valeur moyenne de cet angle est $\theta=33^\circ$ (avec un écart type de $\pm 3^\circ$) (voir Fig. 3.16). L'angle de contact macroscopique est donc respecté à la surface des billes microscopiques.

Cette technique nous a permis de montrer que les particules sont piégées à l'interface et de mesurer leur angle de contact. Pour caractériser plus finement le profil de cette interface et vérifier sa topographie (existence ou pas de déformations capillaires induites par la présence des colloïdes à l'interface), nous avons utilisé la technique

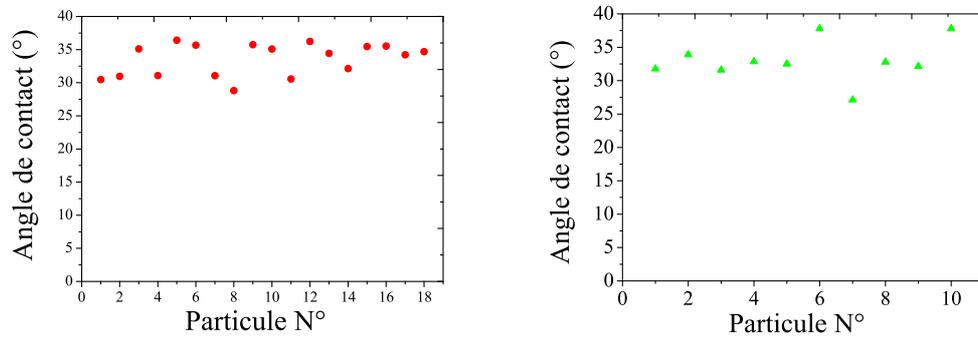


FIGURE 3.15 – Mesure de l’angle de contact avec la technique de VSI pour des particules à ancrage homéotrope de diamètre $4\mu\text{m}$ (à gauche) et de diamètre $8\mu\text{m}$ (à droite) piégées à l’interface air-nématique.

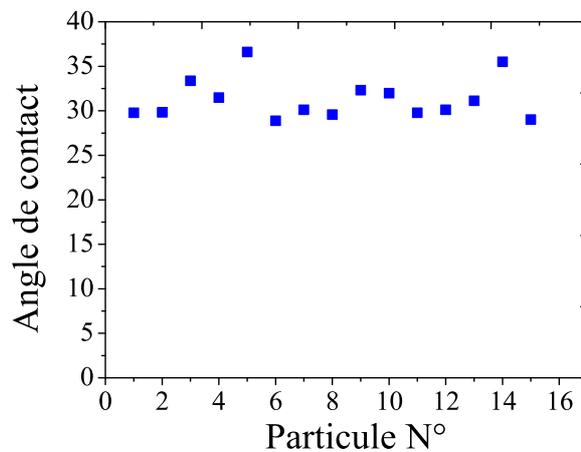
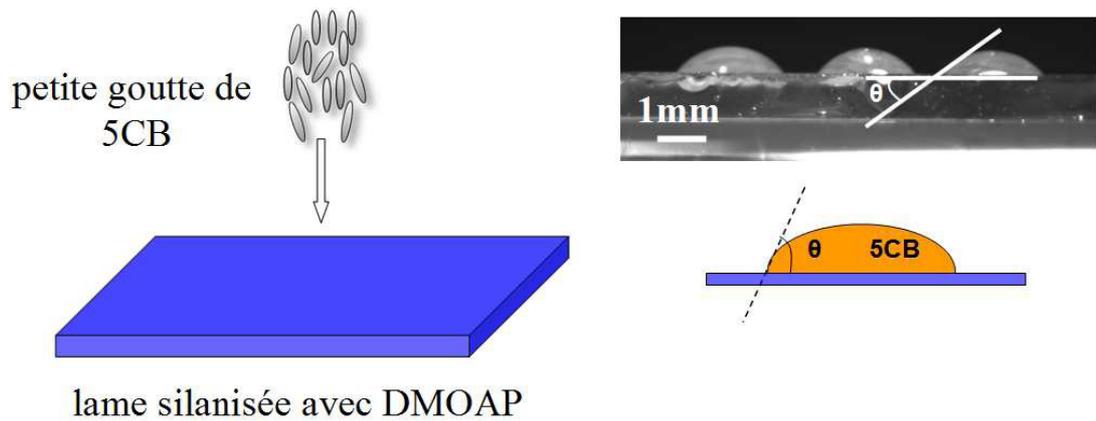


FIGURE 3.16 – Mesure macroscopique de l’angle de contact pour des gouttes de nématique déposées sur des lames de verre silanisées avec du DMOAP.

d'interférométrie à décalage de phase ou « phase shift interferometry : PSI ».

b) Interférométrie à décalage de phase PSI

Principe : A la différence de la technique VSI, l'échantillon est éclairé avec une lumière monochromatique de longueur d'onde 633nm (lumière fournie par une source de lumière blanche filtrée à l'aide d'un filtre interférentiel de largeur typique 5nm). Cette technique présente une résolution verticale de 1nm, elle est particulièrement adaptée aux surfaces continues. L'intensité de la lumière reçue en chaque pixel est donnée par :

$$I_{\lambda}(x, y, D) = I_0(\lambda) \left[1 + \gamma_0 \cos \frac{4\pi[h(x, y) + D]}{\lambda} \right]. \quad (3.4)$$

La phase varie sinusoidalement en fonction du déplacement vertical D . Le déphasage $4\pi h/\lambda$ est mesuré (modulo 2π) en chaque point (x, y) , et déroulé sur l'ensemble de la surface à reconstruire (voir Fig. 3.17-b). Pour déterminer précisément cette phase, il suffit d'enregistrer l'intensité sur un déplacement D limité à λ .

Résultat : La forme géométrique des franges en lumière monochromatique est représentée dans la Fig. 3.17-a. Une reconstruction typique de la forme géométrique de l'interface autour de billes à l'aide de PSI est donnée par les Fig. 3.18 et Fig. 3.19.

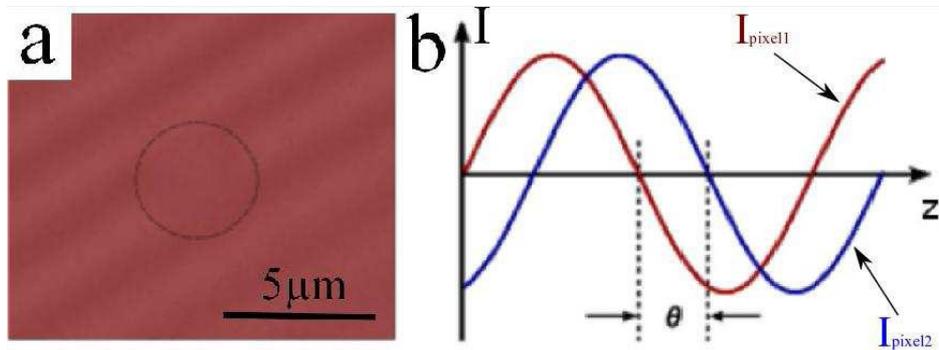


FIGURE 3.17 – a- Forme géométrique des franges en lumière monochromatique. b- Intensité détectée sur l'axe optique au cours du déplacement en chaque pixel.

Contrairement au VSI, on ne peut pas détecter la hauteur absolue du sommet du colloïde, mais uniquement sa présence (via la perturbation brutale de la phase). L'interface nématique n'est pas parfaitement plane, mais présente souvent des ondulations à grande échelle. Les positions des colloïdes ne sont cependant pas corrélées avec les modulations observées, les particules peuvent se trouver dans des sommets comme dans des creux (voir Fig. 3.19). Dans tous les cas, les distorsions angulaires de l'interface induites par un colloïde restent très faibles, inférieures à 10^{-4} rad (voir Fig. 3.18 à droite).

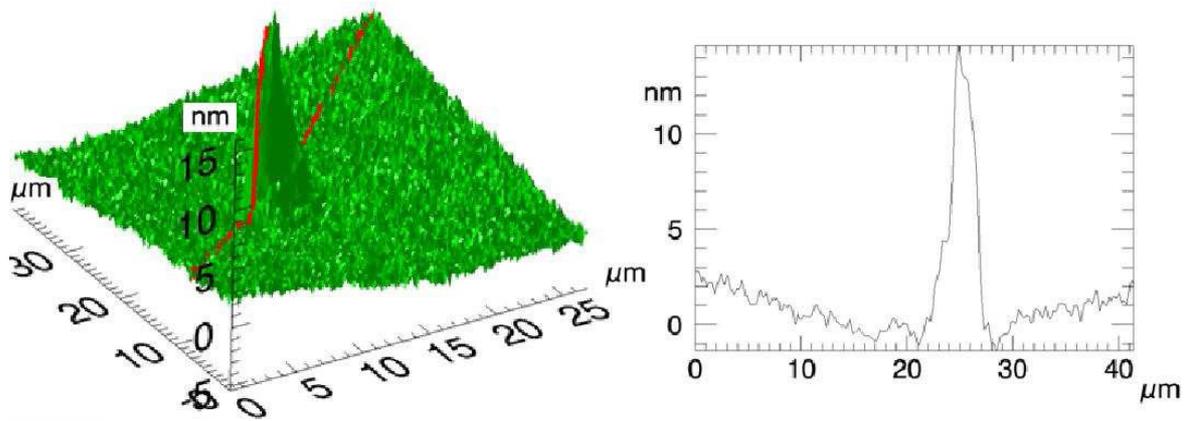


FIGURE 3.18 – Reconstruction typique de la forme géométrique de l'interface ainsi que sa distorsion autour d'une bille.

Ces résultats nous permettent de conclure que la présence d'un colloïde micrométrique ne perturbe pas l'interface air-nématique.

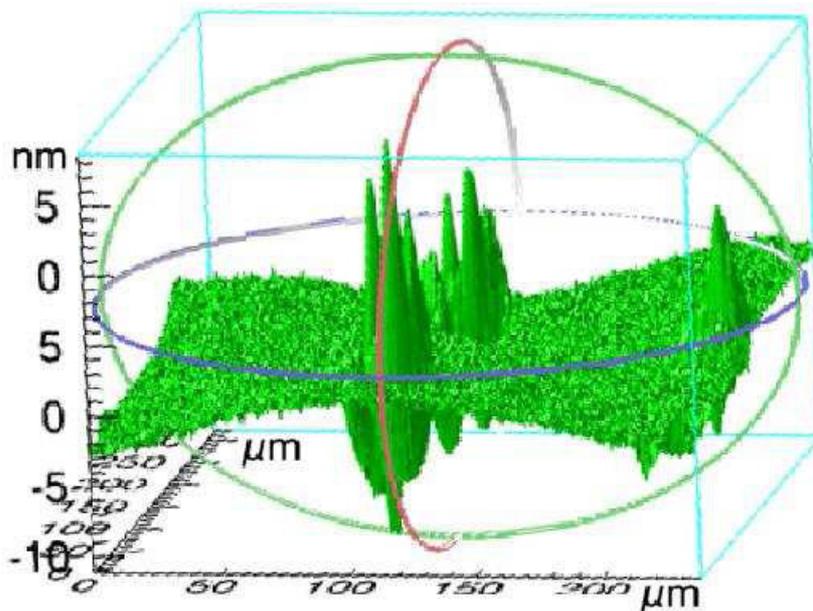


FIGURE 3.19 – Reconstruction typique de la forme géométrique de l'interface autour plusieurs billes.

3.2.2 Texture du nématique autour des colloïdes

Les colloïdes étant bien piégés à l'interface, nous nous sommes intéressés à la texture du nématique autour des particules individuelles, en effectuant des observations en microscopie optique polarisante. Des échantillons d'épaisseurs variables, de différentes

textures (hybride et homéotrope), avec des colloïdes de diamètre $4 \mu\text{m}$ à ancrage homéotrope piégés à l'interface ont été observés en microscope optique, entre polariseur et analyseur croisés. Les épaisseurs des films sont contrôlées lors du dépôt par spin-coating et varient entre 10 et $100 \mu\text{m}$.

Lorsque les particules sont piégées à la surface d'un film hybride d'un nématique, la texture varie sensiblement avec l'épaisseur. Cette dépendance est visible dans la partie gauche de la Fig. 3.21. Aux faibles épaisseurs (inférieures à $20 \mu\text{m}$), un point défaut accompagne toujours le colloïde (Fig. 3.20 et Fig. 3.21-c). Par analogie avec la référence [35], ce défaut point est probablement de type hedgehog hyperbolique semblable aux défauts topologiques présents autour des colloïdes à ancrage perpendiculaire dispersés dans des cellules planaires. En augmentant l'épaisseur du film, ce défaut point n'est plus observé au-delà de $40 \mu\text{m}$ (Fig. 3.21-b). Lorsque les films sont plus épais (autour de $80 \mu\text{m}$), la texture devient symétrique avec la présence d'une « Croix de Malte » observée lorsque le nématique est parallèle à l'analyseur (Fig. 3.21-a).

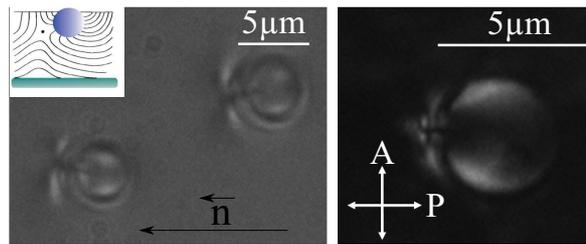


FIGURE 3.20 – Déformation du champ directeur autour d'un colloïde à ancrage homéotrope piégé à l'interface air-CLN d'épaisseur fine.

Une schématisation possible de la déformation du directeur autour des particules est représentée dans la Fig. 3.21-d, -e et -f. Pour les épaisseurs fines, le défaut point est représenté à côté de la bille, il se déplace en fonction de l'épaisseur, pour se localiser en dessous du colloïde à partir de $80 \mu\text{m}$. La présence d'un anneau de Saturne est également compatible avec les observations faites aux épaisseurs importantes.

Lorsque les colloïdes sont piégés à la surface d'une couche homéotrope de nématique, quelle que soit son épaisseur, la biréfringence se manifeste toujours par la présence d'une véritable « croix de Malte », ce qui prouve une texture axisymétrique autour du colloïde (voir Fig.3.22). Le déformation du champ directeur varie probablement entre les deux cas limites schématisées au bas de la Fig.3.22, avec soit un point défaut, soit un anneau de Saturne.

L'évolution de la texture en fonction de l'épaisseur est due à la compétition entre les conditions d'ancrage (homéotrope à la surface des billes, à l'interface avec l'air

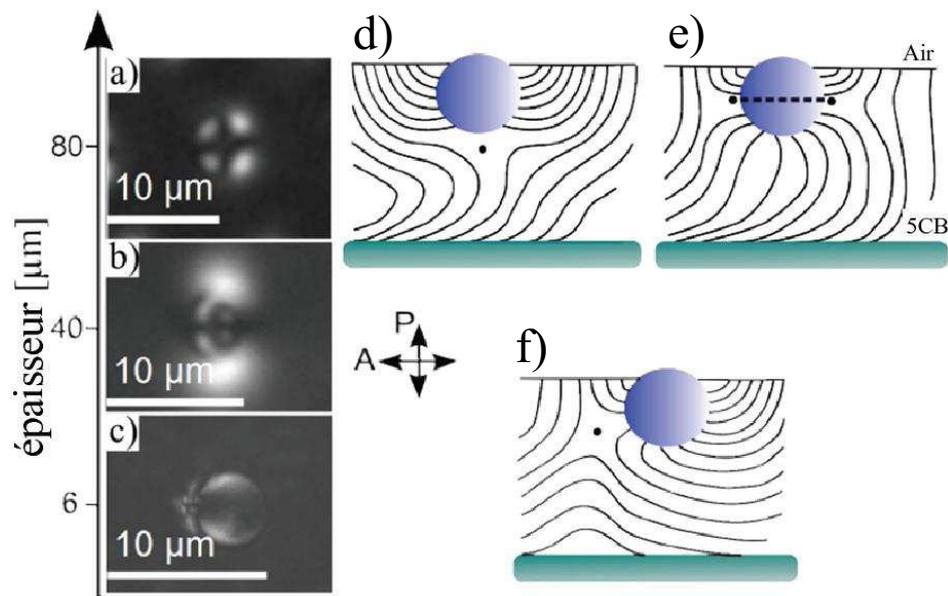


FIGURE 3.21 – Évolution des figures de biréfringence en fonction de l'épaisseur du nématique autour d'une particule individuelle : a) Pour les épaisseurs larges une croix est observée. b) Pour des épaisseurs intermédiaires une structure asymétrique est observée. c) Pour les épaisseurs fines un point défaut localisé à coté de la bille est observé. Les dessins (d, e, f) illustrent les textures possibles du nématique autour des colloïdes.

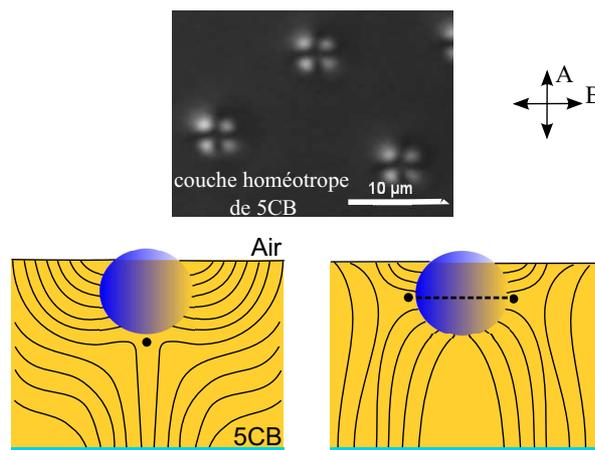


FIGURE 3.22 – Texture du nématique autour de particules individuelles piégées à l'interface air-cristal liquide nématique homéotrope. Indépendamment de l'épaisseur du film, une croix est toujours observée. Les dessins illustrent les textures possibles du nématique autour des colloïdes.

ainsi qu'à la surface des substrats) et l'élasticité du CL, qui va nécessairement se traduire par la création de défauts topologiques équivalent à un hedgehog hyperbolique (éventuellement ouvert en un anneau de Saturne). Les colloïdes piégés à la surface d'une couche homéotrope ont la même texture locale que les colloïdes piégés à la surface d'une couche infinie de texture hybride. Pour des couches hybrides épaisses, l'environnement d'un colloïde micrométrique à l'interface est homéotrope et la structure locale est probablement identique à celle d'une couche homéotrope.

Ces observations sont encore insuffisantes pour déduire la déformation exacte du nématique autour des colloïdes, une étude détaillée en microscopie confocale fluorescente polarisante sera nécessaire pour reconstruire le champ directeur en 3D et déterminer l'allure précise de sa déformation.

3.3 Comportement collectif

Nous avons complété l'étude précédente en microscopie optique en nous intéressant au comportement collectif des colloïdes piégés à des densités variables. Les observations se sont déroulées à température ambiante mais également en phase isotrope en chauffant le nématique sous microscope à l'aide d'une platine chauffante INSTRON. Après leur dépôt à l'interface, les particules s'auto-organisent spontanément au cours du temps pour former différentes structures qui dépendent des conditions d'ancrage de l'échantillon, de son épaisseur ainsi que de la densité des colloïdes.

3.3.1 Dépendance en épaisseur dans le cas d'un film hybride de nématique

a) Film mince

Lorsque les particules sont déposées à la surface d'un film hybride de nématique, leur comportement est très sensible à l'épaisseur du film. Pour des couches fines (entre 7 et 20 μm), des chaînes unidimensionnelles se forment le long de l'axe facile du CL au cours du temps (elles sont parfaitement identifiables au bout de quelques heures). Un exemple de formation des chaînes est donné dans la Fig. 3.23. Ces chaînes collectent ensuite tous les colloïdes restants en formant des agrégats de plus en plus complexes (voir Fig. 3.24). Notons qu'en l'absence d'axe facile, les chaînes ne sont pas observées. Ainsi des agrégats se forment lorsque des colloïdes sont déposés à la surface d'un film mince nématique réalisé sur une couche de glycérol qui impose un ancrage planaire

dégénéré (voir Fig. 3.25).

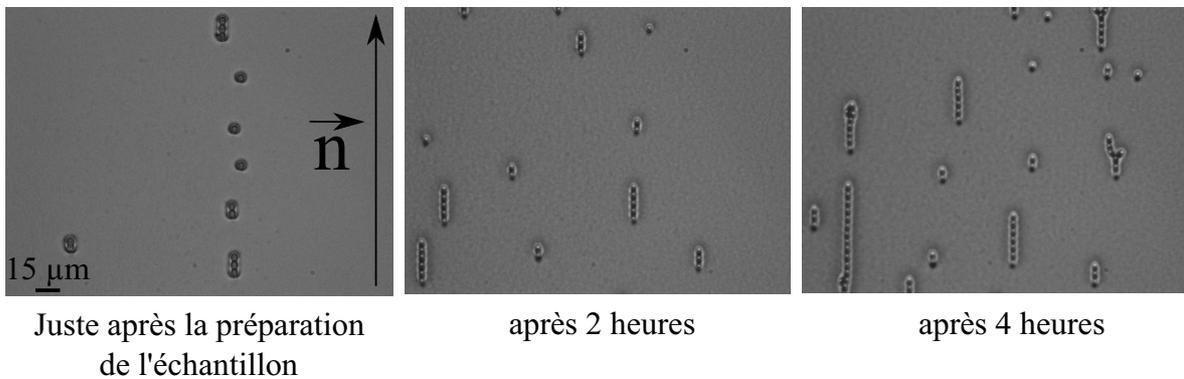


FIGURE 3.23 – Séquence de formation de chaînes de colloïdes au cours de temps. Les colloïdes (diamètre $4 \mu\text{m}$) à ancrage homéotrope sont piégés à l'interface air-CLN d'une couche fine ($7 \mu\text{m}$).

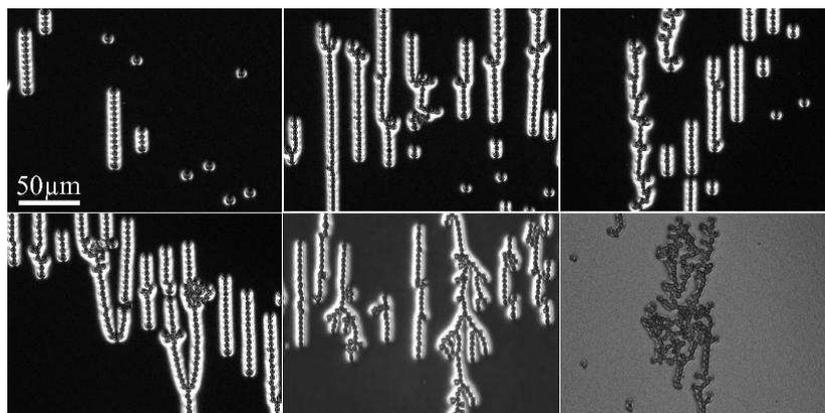


FIGURE 3.24 – Exemples de structures anisotropes formées à partir de chaînes de colloïdes à ancrage homéotrope (de diamètre $4 \mu\text{m}$) à l'interface air-nématique.

Ces comportements sont voisins de celui des colloïdes à ancrage homéotrope dispersés dans des cellules planaires [35] et confirment la nature dipolaire (dans le plan) du couple bille/défaut. On peut penser qu'il est lié à la déformation du champ directeur autour d'une particule individuelle décrite précédemment (voir Fig. 3.20). Comme dans le cas des cellules planaires, la distorsion nématique autour d'un colloïde se traduit, dans le plan de l'échantillon, par un dipôle élastique. Ces dipôles s'alignent ensuite pour former des chaînes. La distance minimale d'approche entre les particules correspond à la présence des défauts. En raison du caractère hybride de la texture, notons cependant qu'à la différence des cellules planaires, les dipôles voisins sont toujours orientés dans le même sens.

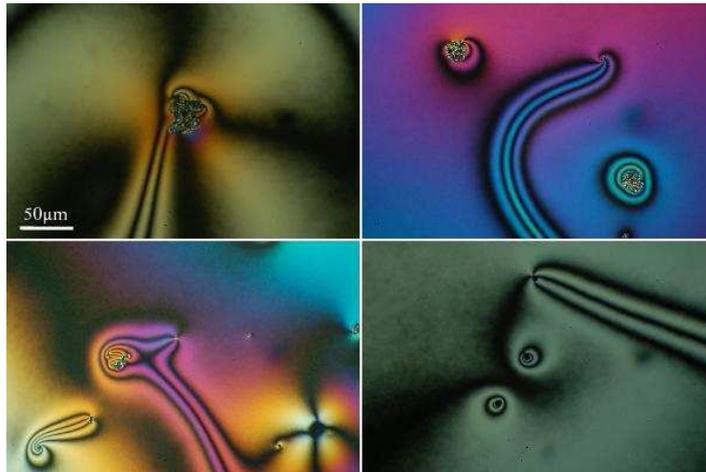


FIGURE 3.25 – Comportement de particules à ancrage homéotrope à l'interface d'une couche fine de nématique déposée sur un film mince de glycérol.

b) Films d'épaisseurs croissantes

En augmentant l'épaisseur de la couche du CLN, les chaînes observées auparavant sont moins bien définies. La distance de séparation entre les colloïdes augmente même si ceux-ci continuent de s'organiser selon des colonnes parallèles (voir Fig. 3.26). Ces colonnes sont de plus en plus lâches et ne sont plus identifiables à partir de $60 \mu\text{m}$ (environ). A partir de $80 \mu\text{m}$, seules des structures bidimensionnelles sont identifiées (voir Fig. 3.27), quelle que soit la nature de l'ancrage à la surface des substrats (planaire orienté ou dégénéré). A ces épaisseurs, le comportement de particules est très sensible à la densité de dépôt. Différentes structures fluides, hexagonales et amorphes sont observées (voir Fig. 3.28). Pour étudier la dépendance avec la densité, des observations systématiques ont été effectuées en contrôlant la quantité de colloïdes déposés.

Lorsque la densité de particules piégées est faible, des structures fluides sont toujours observées. Les colloïdes sont soumis à des mouvements browniens, ils restent cependant isolés et une distance de séparation importante est toujours présente entre deux colloïdes, suggérant la présence d'une répulsion à longue distance (voir Fig. 3.28-a). En augmentant la quantité de particules (quelques milliers de colloïdes/ mm^2), des structures de symétries hexagonales stables sont observées au bout de quelques heures (voir Fig. 3.28-b). Ces structures hexagonales peuvent avoir des dimensions de l'ordre du millimètre. Nous verrons dans le chapitre 4 comment les obtenir en utilisant l'effet de la gravité. Pour des densités beaucoup plus importantes (supérieure à 10000 colloïdes/ mm^2), ces structures hexagonales ne sont plus seules mais coexistent avec des structures amorphes plus denses (voir Fig. 3.28-c et Fig. 3.29). Ces structures

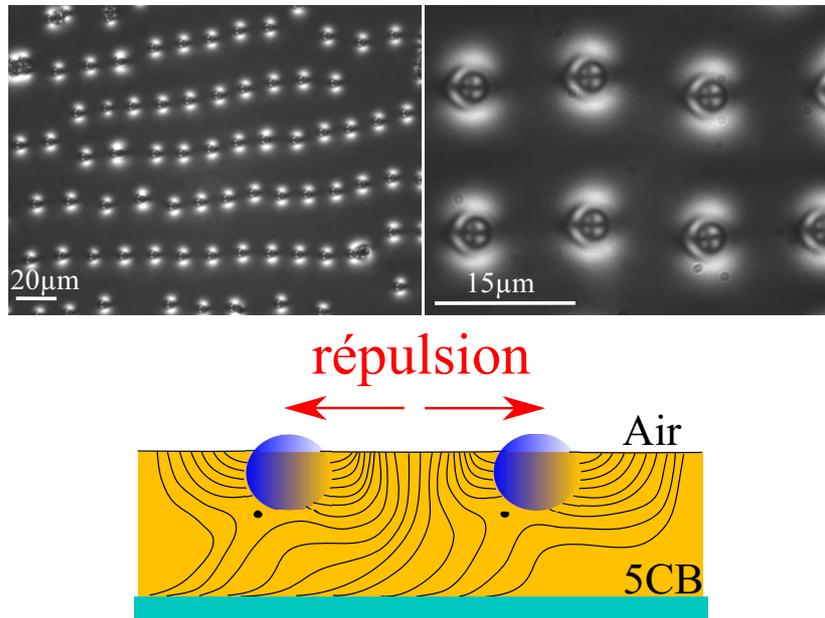


FIGURE 3.26 – Formation de structures bidimensionnelles lorsque les colloïdes à ancrage homéotrope sont piégés à la surface d’une couche d’épaisseur intermédiaire de nématique ($\approx 40\mu\text{m}$).

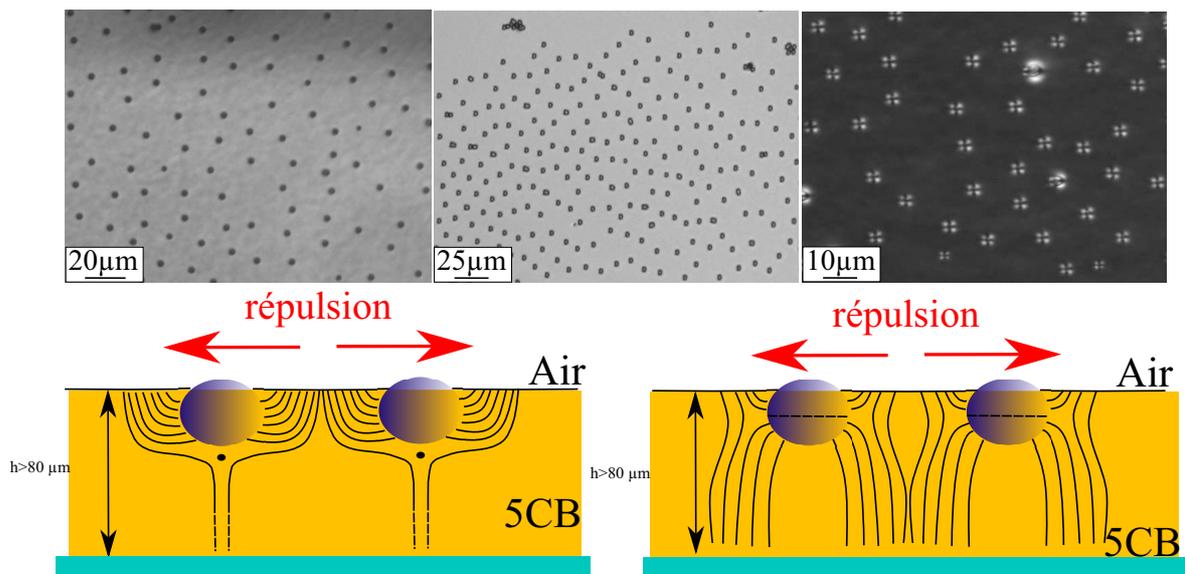
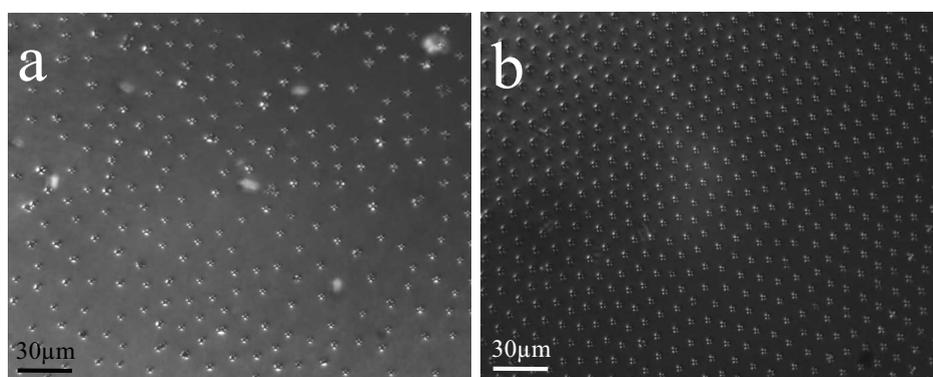
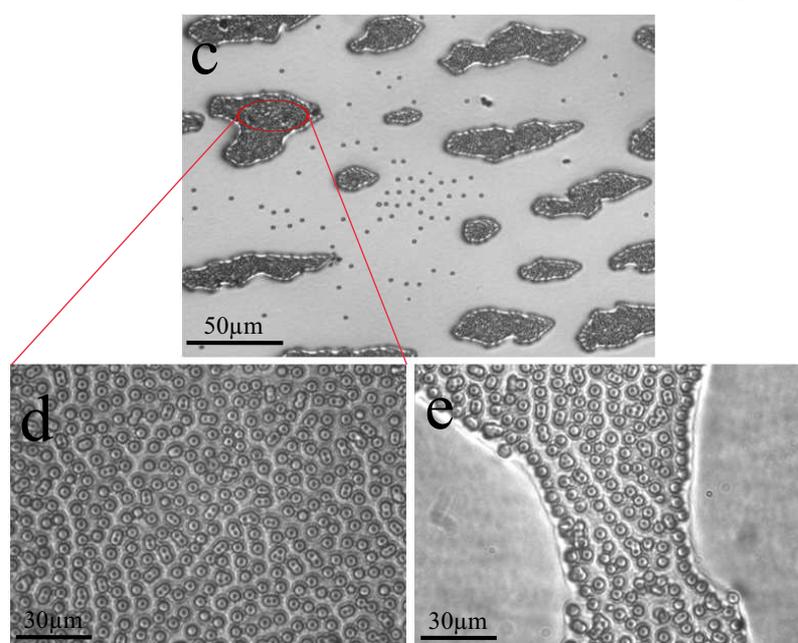


FIGURE 3.27 – Comportement de particules à ancrage homéotrope piégées à la surface d’une couche épaisse de nématique.



Faible densité de particules Densité moyenne de particules



Densité importante de particules

FIGURE 3.28 – Dépendance en densité de colloïdes déposés à l'interface air-nématique. a- Densité faible de colloïdes piégés (autour de $4820 \text{ colloïdes}/\text{mm}^2$) et formation de structures fluides. b- Densité intermédiaire de colloïdes piégés (autour de $9402 \text{ colloïdes}/\text{mm}^2$) et formation de structures quasi-hexagonales. c,d,e- Densité importante de colloïdes piégés et formation de structures amorphes (pour la figure (d) la densité est autour de $43800 \text{ colloïdes}/\text{mm}^2$).

présentent une densité autour de 45000 colloïdes/ mm^2 , donnant ainsi un taux de remplissage 2D ou une compacité de $C = 0.55$. Cette compacité reste faible devant la compacité maximale 2D de disques organisés en réseau hexagonal ($C = 0.9$). Des espaces vides sont donc présents entre les particules d'autant plus que cette valeur reste bien inférieure à 0.84 , la valeur obtenue pour des empilements aléatoires compacts. Il faut noter qu'une transition de phase réversible n'est pas observée et que les aspects dynamiques et cinétiques jouent un rôle important. La Fig. 3.29 montre ainsi l'évolution (juste après le dépôt) d'un système à densité importante de colloïdes (au delà de la densité moyenne représentée dans la Fig. 3.28-a). Après le dépôt, des agrégats se forment instantanément indiquant la présence d'une attraction à courte portée. Les colloïdes s'attirent mais ils n'entrent pas en contact, une distance de séparation de l'ordre de $5\mu\text{m}$ en moyenne entre les centres des particules est observée. Ces agrégats collectent les particules individuelles les plus proches, et au bout de quelques heures, ces structures coexistent avec des zones de symétries quasi-hexagonales. A plus long terme les agrégats continuent de grandir en dépeuplant en colloïdes les zones qui les entourent qui donc finissent pour avoir une structure liquide.

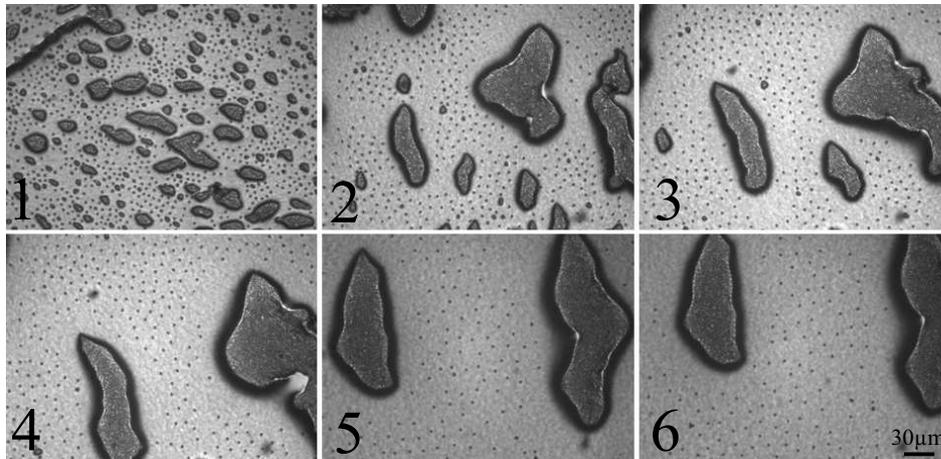


FIGURE 3.29 – Evolution au cours du temps d'un système de densité importante de particules à ancrage homéotrope à la surface d'un film épais de nématique. La photo n°1 est prise juste après le dépôt de colloïdes. Les autres photos sont prises toutes les 30 minutes.

La séquence de phase de colloïdes piégés à la surface d'un film épais de nématique montre que leur comportement est gouverné par deux types d'interactions, en fonction de la densité des particules déposées (ou en fonction de la distance d'approche entre deux particules). La première est répulsive à longue distance, responsable de la présence de structures fluides et hexagonales, elle change brutalement à partir d'une certaine

distance d'approche pour devenir attractive à courte portée (formation de structures amorphes). Il faut signaler aussi que les colloïdes s'attirent mais ils ne se touchent jamais, un petite distance de séparation est toujours présente.

3.3.2 Couche de nématique à ancrage homéotrope

Lorsque des colloïdes sont piégés à la surface d'un film nématique homéotrope, les observations expérimentales montrent que le comportement de particules est peu dépendant de l'épaisseur de la couche. Des structures bidimensionnelles similaires à celles observées dans le cas d'un nématique hybride d'épaisseur importante sont toujours présentes dans le cas homéotrope (voir Fig. 3.30). Ces structures évoluent également en fonction de la densité des particules déposées; nous observons ainsi des structures fluides, des structures cristallines hexagonales ainsi que des structures amorphes. Nous pouvons conclure que le comportement des colloïdes à la surface d'un film nématique homéotrope (quelque soit son épaisseur) est équivalent à leur comportement lorsqu'ils sont piégés à la surface d'une couche épaisse de nématique hybride.

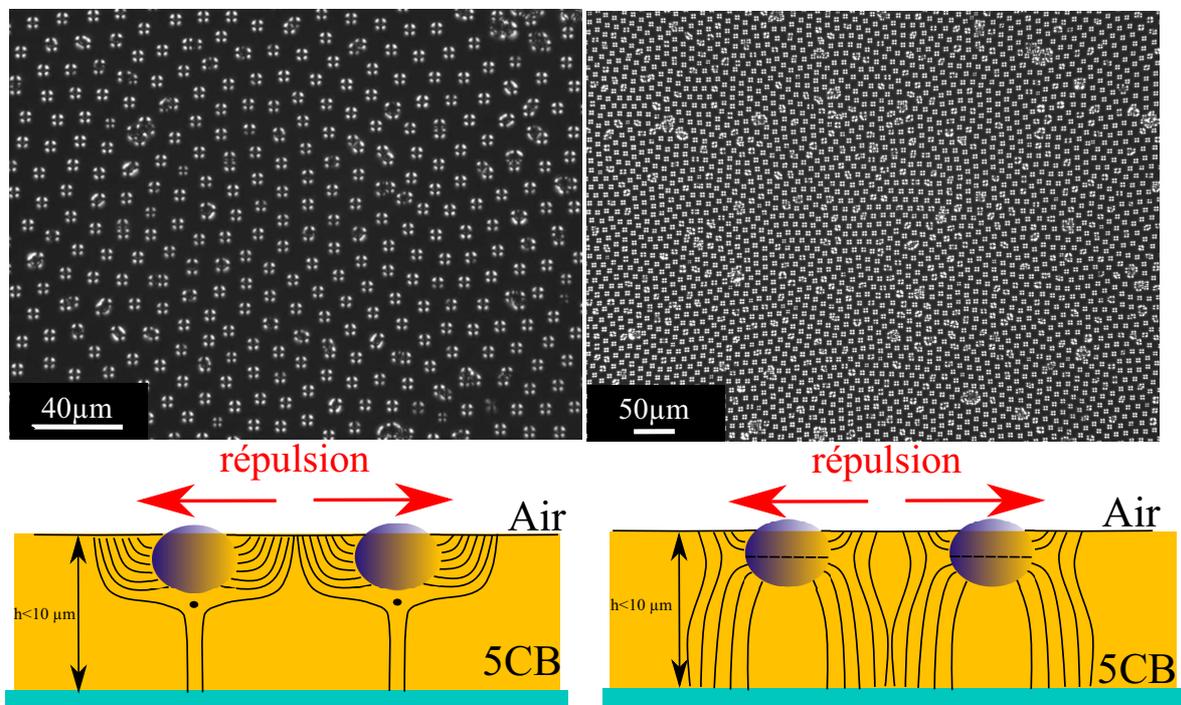


FIGURE 3.30 – Piégeage de colloïdes à ancrage homéotrope à la surface d'une couche fine de nématique à ancrage homéotrope ($\approx 10 \mu\text{m}$).

3.3.3 Rôle de l'élasticité dans le comportement de particules à l'interface air-nématique

Toutes les observations effectuées précédemment se sont déroulées à température ambiante où le 5CB présente une phase nématique. Pour préciser l'influence de l'élasticité nématique, nous avons également réalisé ces expériences en phase isotrope (en piégeant des particules à la surface d'une couche nématique tout en chauffant l'échantillon). Après plusieurs heures d'observation nous avons constaté l'absence de formation de chaînes pour des épaisseurs fines et l'absence de formation de structures hexagonales (comme dans le cas précédent) pour les épaisseurs plus importantes (voir Fig. 3.31). Contrairement aux observations précédentes, le comportement des colloïdes en phase isotrope ne met pas en évidence de tendances répulsives à grandes distances. Sur des temps longs, le mouvement Brownien des particules conduit à des rapprochements et des éloignements successifs. Ce n'est qu'à très courte distance (quasiment au contact) que deux colloïdes vont spontanément s'attirer jusqu'au contact et former ensuite des agrégats indissociables. Très lentement, au cours du temps, ces agrégats grossissent.

Le comportement et la dynamique des colloïdes sont donc très différents en phase isotrope et en phase nématique. Ceci met en évidence le rôle primordial du nématique et des interactions élastiques pour les colloïdes piégés à la surface d'un nématique.

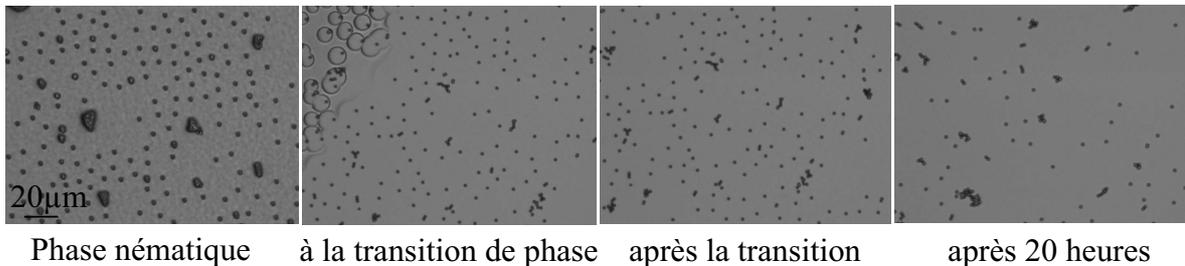


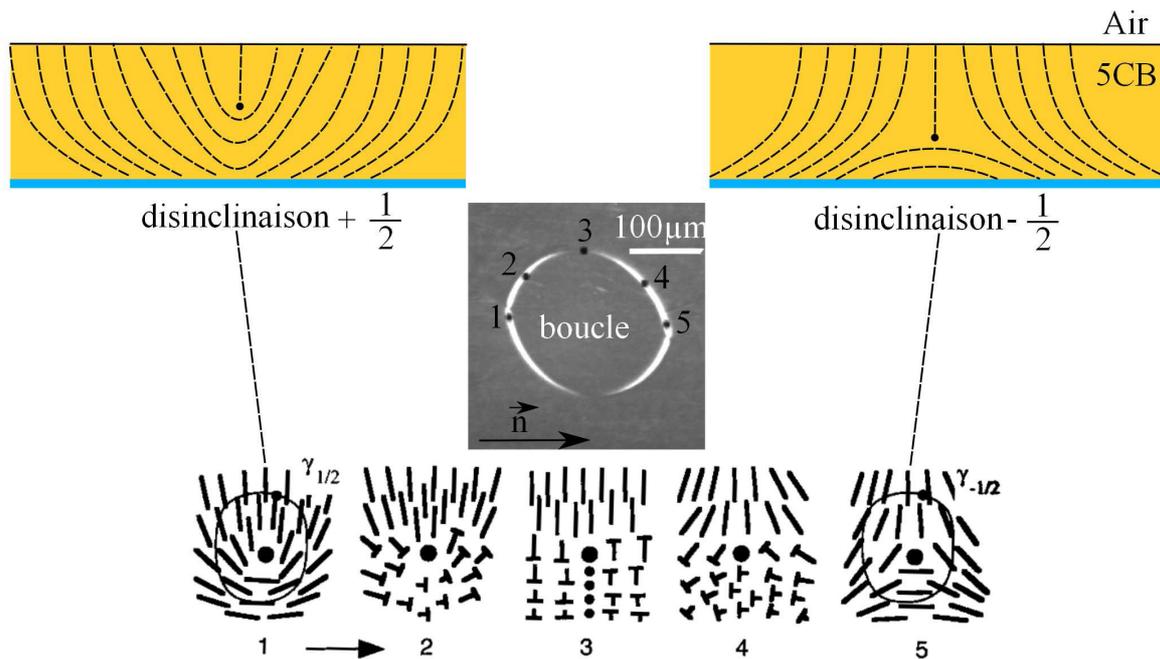
FIGURE 3.31 – Comportement de colloïdes piégés à l'interface air-nématique à la transition nématique-isotrope.

3.4 Rôle des zones de retournement

Lorsque le film de nématique est de texture hybride, nous avons constaté la présence de zones de retournement. Ces zones jouent un rôle important dans l'évolution à long terme des structures colloïdales.

La texture hybride du nématique est donnée par deux organisations possibles, symétriques l'une de l'autre. Les zones de retournement séparent deux domaines de

textures différentes (voir Fig. 3.32). Elles sont construites autour de lignes de disinclinaison. Ces lignes peuvent former des boucles qui séparent un domaine intérieur de l'extérieur. La nature de la disinclinaison évolue le long de la boucle, selon son orientation allant d'une disinclinaison « splay-bend » de type $+\frac{1}{2}$ vers une disinclinaison de type $-\frac{1}{2}$ [4] (voir l'évolution schématisée dans la Fig. 3.32). En l'absence de colloïdes, ces boucles relaxent au cours du temps. En présence des colloïdes, leur comportement est différent en raison des interactions colloïdes/disinclinaison.



Transformation d'une disinclinaison $+1/2$ vers une disinclinaison $-1/2$ dans une boucle.

FIGURE 3.32 – Photo d'une boucle (disinclinaison) séparant deux régions hybrides de textures différentes. La disinclinaison évolue continument d'une $+\frac{1}{2}$ vers $-\frac{1}{2}$.

3.4.1 Interactions colloïdes/disinclinaison

Pour des couches inférieures à $60 \mu\text{m}$, la texture du nématique autour d'un colloïde est fortement anisotrope, reflétant la position (à droite ou à gauche) du défaut hyperbolique. A l'approche d'une disinclinaison, les colloïdes sont toujours piégés formant ainsi des colliers de colloïdes (voir Fig. 3.33-a et Fig. 3.33-b). Ces lignes évoluent au cours du temps et se déplacent en transportant les colloïdes et en collectant les particules qui les entourent. Une fois ces disinclinaisons remplies, elles sont stabilisées. En augmentant l'épaisseur des films nématiques, pour des couches comprises entre 80 et $100 \mu\text{m}$, la texture du nématique autour des particules devient plus radiale, les colloïdes sont toujours attirés par les zones de retournement, mais une répulsion entre les particules

le long de la disinclinaison est observée (voir Fig. 3.33-c et Fig. 3.33-d). Au-delà de $120\ \mu\text{m}$ ces disinclinaisons n'ont plus d'effet sur les colloïdes (voir Fig. 3.33-e et Fig. 3.33-f).

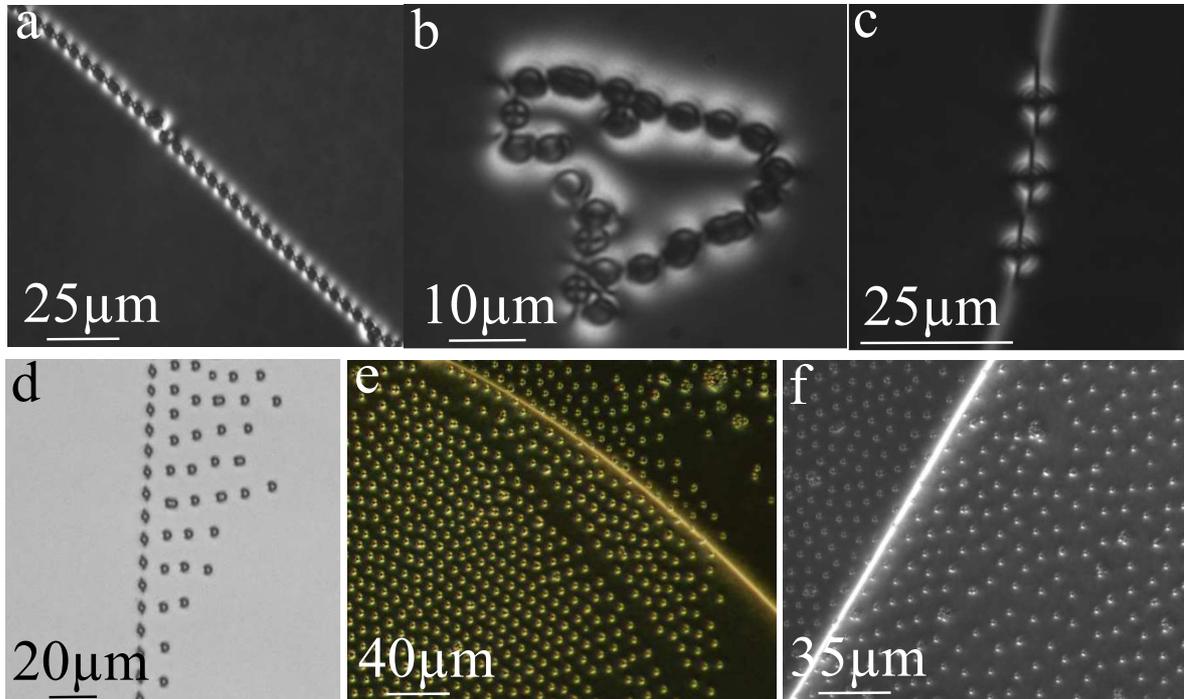


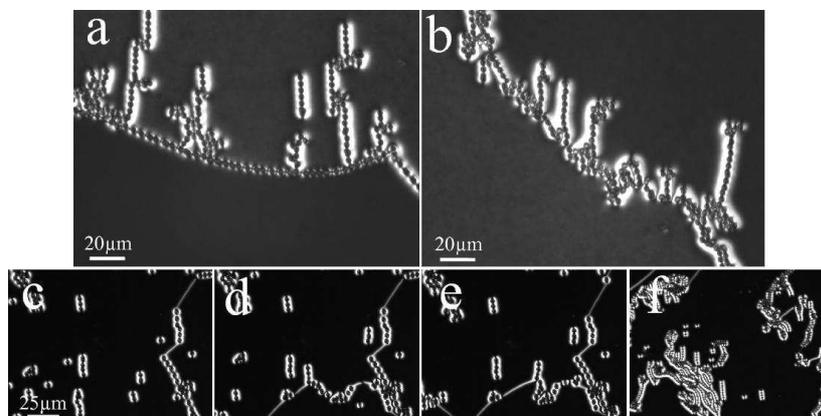
FIGURE 3.33 – Comportement de colloïdes à ancrage homéotrope aux voisinages des zones de retournements en fonction de l'épaisseur du film nématique. a, b- Formation de colliers de colloïdes piégés par des disinclinaisons pour des films minces de nématique (épaisseur inférieure à $60\ \mu\text{m}$). c, d- Piégeage des particules par les disinclinaisons pour des films épais de nématique (épaisseur inférieure à $100\ \mu\text{m}$). e, f- Les lignes de disinclinaison ne piègent plus les particules lorsque les films nématiques sont très épais (épaisseur supérieure à $120\ \mu\text{m}$).

3.4.2 Contrôle de la densité par les zones de retournements

Il est possible par chauffage en phase isotrope et refroidissement brutal de nucléer des boucles. Ces boucles ont ensuite tendance à diminuer de surface et collecter les colloïdes, augmentant ainsi les densités progressivement. Nous avons retrouvé ici les comportements décrits précédemment. En se déplaçant, les boucles collectent les particules et modifient localement la densité. Ce phénomène nous a permis de suivre l'évolution temporelle lente des structures colloïdales en fonction de la densité des particules.

Lorsque la couche de nématique est fine, des chaînes se forment le long du directeur et sont collectées par les zones de retournement, pour former ainsi des structures anisotropes au cours du temps (voir Fig. 3.34). Pour des épaisseurs plus importantes

(intermédiaires et épaisses inférieures à $100\mu\text{m}$), les boucles en confinant les colloïdes, donnent lentement naissance à des structures hexagonales (voir Fig. 3.35-d).



Séquence au cours du temps (image chaque 2 heures) du comportement de chaînes de particules aux voisinages des zones de retournement.

FIGURE 3.34 – Comportement collectif de colloïdes aux voisinages des zones de retournement lorsque la couche de nématique est fine.

Pour conclure, dans ce chapitre nous avons décrit qualitativement les comportements observés de colloïdes à l'interface air-nématique. Dans le chapitre suivant, la description sera plus quantitative afin d'expliquer les séquences de phases observées précédemment.

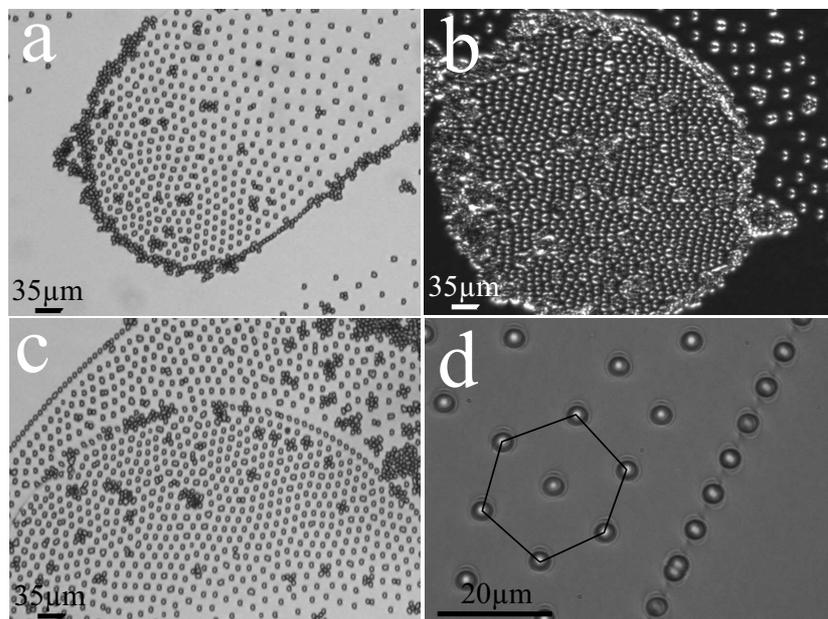


FIGURE 3.35 – Comportement collectif de colloïdes aux voisinages des zones de retournement lorsque la couche de nématique est épaisse.

Chapitre 4

Étude de l'interaction colloïdale à l'interface air-nématique

Lorsque des colloïdes sphériques à ancrage homéotrope sont piégés à l'interface air-nématique, ils commencent à s'auto-organiser spontanément pour former différentes structures bidimensionnelles. Des interactions latérales sont à l'origine de la formation de ces motifs. La variété des structures observées nous a amenés à nous intéresser aux potentiels d'interactions colloïdales. Dans ce chapitre, nous nous focalisons donc sur le rôle du CLN dans l'interaction colloïdale. Pour cela, nous mesurons dans un premier temps le potentiel de paire en utilisant des pièges optiques et des procédures informatiques de suivi de particules. Dans un second temps, nous montrons que ce potentiel de paire permet d'expliquer les structures observées. Nous discutons finalement la nature des potentiels mesurés.

4.1 Diagrammes de phases et interaction colloïdale

Les observations précédentes ont montré que les particules colloïdales micrométriques à ancrage homéotrope sont piégées à l'interface air-nématique avec un angle de contact autour de 30° et sans perturber sa topographie. Après leurs dépôts, les colloïdes s'auto-organisent spontanément pour former différentes structures 2D. Les motifs obtenus aux interfaces sont très sensibles aux conditions d'ancrage sur le substrat de verre, à l'épaisseur du film nématique, ainsi qu'à la densité de particules piégées à l'interface. La séquence de phases obtenue pour un film nématique de texture hybride illustre l'ensemble des motifs observés (voir Fig. 4.1).

Pour des films minces, quelle que soit la densité de colloïdes déposés, les particules

forment au cours du temps des chaînes parallèles à l'axe facile du CLN. Au bout de quelques heures, ces chaînes collectent tous les colloïdes qui les entourent. Ces structures sont propres à l'ancrage planaire et ne sont pas observées en ancrage homéotrope. En augmentant l'épaisseur de la couche nématique, l'effet de l'ancrage planaire à la surface du verre s'affaiblit, les chaînes observées dans le cas précédent sont moins définies. Pour des épaisseurs beaucoup plus importantes, à partir de $80\mu\text{m}$, les chaînes disparaissent complètement pour laisser place à des structures bidimensionnelles. A ces épaisseurs du film, lorsque la densité des particules déposées est faible, une phase colloïdale liquide est observée. Au dessus d'une fraction surfacique de 1.2%, des domaines cristallins hexagonaux apparaissent. Si la fraction est plus importante (à partir de 12%), des agrégats bidimensionnels denses apparaissent au milieu de structures hexagonales. La Fig. 4.1 résume ces comportements.

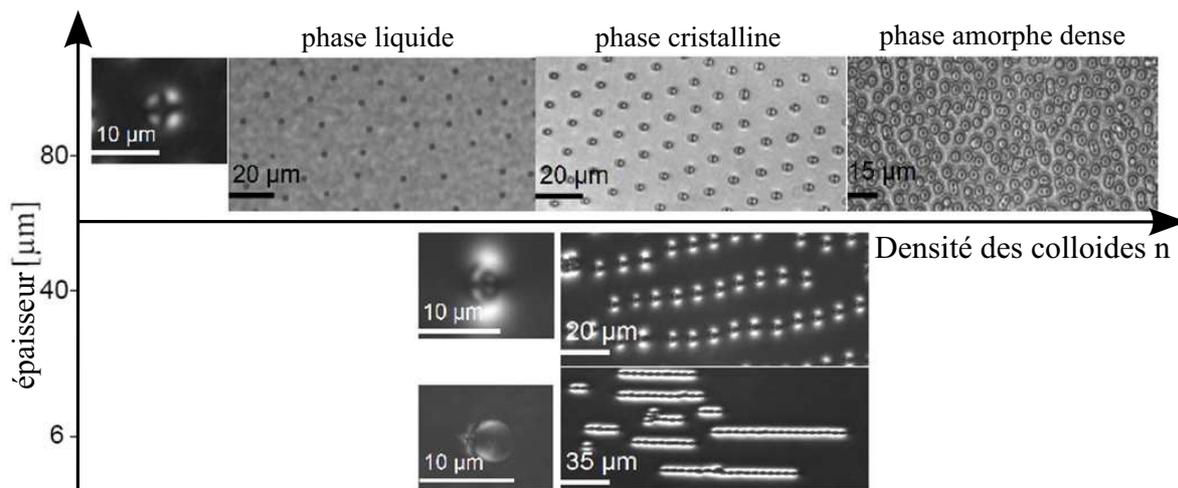


FIGURE 4.1 – Structures bidimensionnelles formées par des colloïdes à ancrage homéotrope de diamètre $4\mu\text{m}$ à l'interface air-nématique hybride. Pour des épaisseurs importantes (à partir de $d \approx 80\mu\text{m}$) les motifs dépendent principalement de la densité des colloïdes. Les colloïdes présentent (en haut en allant de gauche à droite) une structure fluide, une structure cristalline et finalement une structure amorphe dense. Pour des couches fines, des chaînes alignées selon l'axe facile du nématique collectent les colloïdes. Lorsque l'épaisseur ($d \approx 40\mu\text{m}$), des structures intermédiaires sont présentes.

Les motifs hexagonaux obtenus ressemblent aux structures formées par les gouttes de glycérine à l'interface air-nématique [65–67]. Cependant les structures liquides ainsi que les agrégats amorphes n'ont pas été observés dans les travaux précédents. Deux différences principales peuvent expliquer ceci, la première est l'utilisation de colloïdes solides non déformables et la deuxième porte sur les conditions d'ancrage

fort homéotrope à la surface des billes (pour les gouttes de glycérine l'ancrage est planaire dégénéré). L'étude détaillée de la dynamique des particules individuelles et des interactions de paires nous permettra de comprendre ce comportement de phase.

4.2 Dynamique des colloïdes et potentiel de paire

4.2.1 Techniques expérimentales :

Nous avons utilisé des techniques de microscopie optique permettant de déplacer et suivre quantitativement le mouvement de particules colloïdales.

a) Microscopie optique et suivi de particules

La procédure de suivi de particules constitue une méthode importante dans notre travail. La connaissance précise de la dynamique des particules est généralement réalisée à partir de l'analyse des enregistrements vidéos numériques obtenus en microscopie optique.

De nombreux algorithmes ont été développés ces dernières années afin de permettre une analyse optimale des trajectoires de particules [75–78]. Un des programmes les plus utilisés a été développé par Crocker et Grier en 1996 [79], il a été amélioré par la suite par Weeks [80] et Smith [81]. C'est un programme sous IDL (Interactive Data Language), dont le principe est basé sur la localisation précise des colloïdes via les niveaux de gris des images. Ce programme permet ensuite de calculer divers paramètres de la dynamique comme le coefficient de diffusion des particules.

Pour des colloïdes à l'interface air-nématique, des effets optiques de biréfringence dus à la phase nématique sont observés en microscopie optique, ce qui complique donc le traitement d'images basée sur la reconnaissance de formes simples. Pour dépasser ce problème, nous avons préféré suivre les colloïdes par reconnaissance d'une image modèle. Un programme sous LabView : « Stat St Andrews Tracker » développé par Graham Milne au cours de sa thèse [82], nous a permis de réaliser cette tâche. Ce programme n'exige aucune condition sur la forme géométrique des colloïdes à étudier et permet de suivre leurs translations. Il est capable de traiter des vidéos ou des séquences d'images 8-bit. Le modèle à reconnaître peut être modifié dynamiquement au cours du temps.

Une fois que la source vidéo contenant les particules à étudier est sélectionnée et la première image est ouverte, l'utilisateur est invité à choisir une région d'intérêt qui

servira de modèle à détecter. Si l'éclairage de l'image est uniforme et les colloïdes sont confinés dans le même plan de focalisation, un seul modèle est nécessaire. Pour chaque image le programme détermine les coordonnées de la position de chaque région détectée (centre de masse de la région d'intérêt sélectionnée) tout en la suivant. Les différentes étapes de suivi sont représentées dans la Fig. 4.2. A fort grossissement (x100), la résolution spatiale est de l'ordre de 50nm [82].

Les trajectoires sont ensuite exploitées à l'aide des programmes sous IDL de Grier [79] pour dégager des informations statistiques de la dynamique des particules.

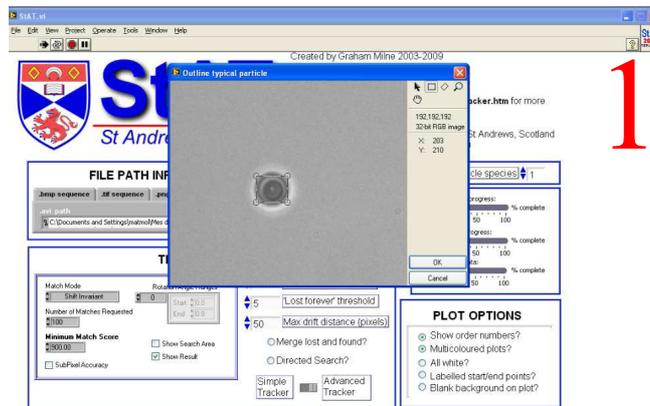
b) Technique des pinces optiques

Les pinces optiques utilisent la lumière pour piéger des objets micrométriques [83], afin de contrôler leurs positions et mesurer leurs forces d'interaction. Au cours de ma thèse j'ai contribué à développer un montage de pince optique pour pouvoir étudier les interactions colloïdales à l'interface air-nématique.

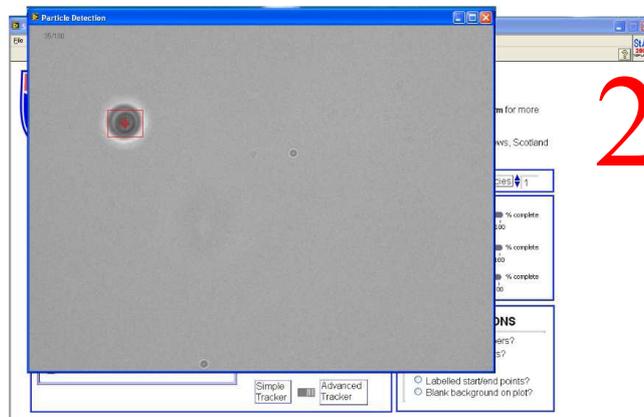
Le principe des pinces optiques repose sur le fait qu'un faisceau laser, fortement focalisé par un objectif de microscope, piège les objets dont l'indice de réfraction est supérieur au milieu qui l'entoure. L'objet étudié, qui est à la fois suffisamment petit et relativement transparent à la lumière laser, réfracte le faisceau. Lors de cette réfraction, la quantité de mouvement du faisceau est modifiée, de sorte que la quantité de mouvement de la cible l'est aussi. Ainsi la quantité de mouvement transférée repousse la cible vers le point focal. Si l'objet s'éloigne du point focal, avec un déplacement inférieur au rayon du piège, une force le ramène au centre du piège (voir Fig. 4.3).

Les pinces sont généralement basées sur des faisceaux laser continus de faible énergie. La cible (colloïde) doit être peu absorbante à la longueur d'onde du faisceau laser pour qu'il n'y ait ni production de chaleur, ni déclenchement de réactions photochimiques. La longueur d'onde des faisceaux des pinces optiques est généralement comprise entre 500 et 1100nm (rouge lointain et infrarouge), la puissance est inférieure à 5 Watts et le diamètre du point de focalisation est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ (limite de diffraction de focalisation du faisceau laser). De tels faisceaux engendrent des forces de l'ordre du pico au nano Newton, suffisantes pour piéger des colloïdes micrométriques et les déplacer.

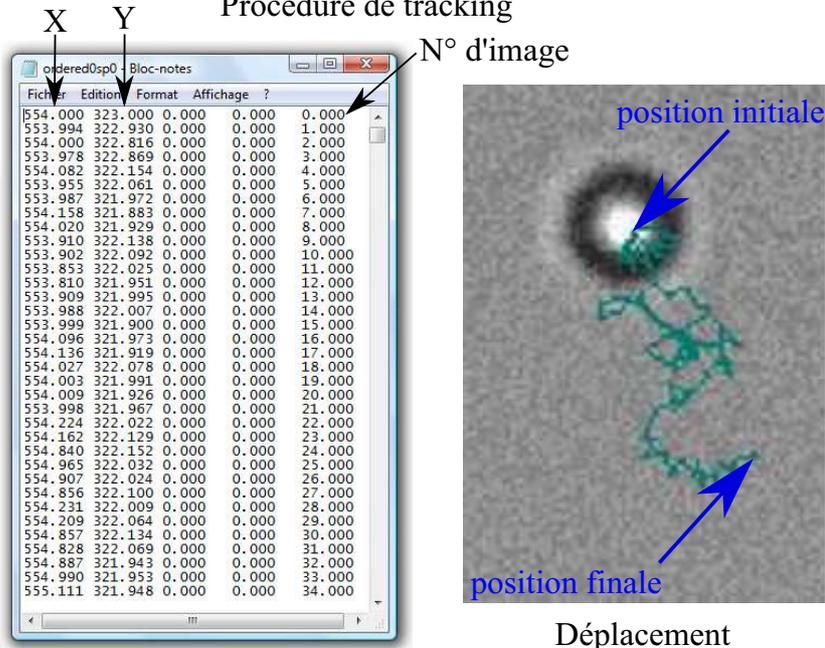
La Fig. 4.4 représente le dispositif expérimental développé dans notre laboratoire. Le montage est basé sur un microscope inversé de type LEICA DMI 3000B équipé d'un objectif à immersion huile x100. La source LASER est à fibre optique et de longueur d'onde $\lambda = 1064\text{nm}$, dans le domaine de l'infra-rouge, avec une puissance



Choix de la particule à suivre



Procédure de tracking



Les datas

Déplacement au cours du temps

FIGURE 4.2 – Les différentes étapes de suivi d'une particule à l'aide du programme Stat St Andrews Tracker.

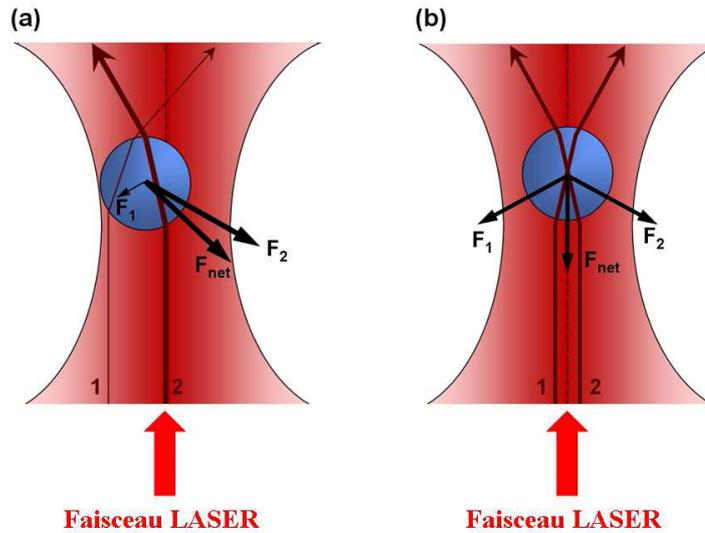


FIGURE 4.3 – Principe de la technique des pinces optiques.

qui peut aller jusqu'à 5 Watts. Dans une version minimale, utilisée au cours de ce travail, un faisceau de diamètre 6mm traverse une lame demi-onde et un polariseur (ce qui permet de contrôler finement l'intensité). A la sortie du polariseur, le faisceau est envoyé à l'aide d'un filtre dichroïque passe-bas à l'arrière d'un objectif x100 de forte ouverture numérique (1.4) qui condense le faisceau dans le plan focal. Dans une version plus complexe le déplacement de la position du piège (voire la réalisation des multi-pièges), est rendu possible à l'aide de déflecteurs acousto-optique (AOD) dont la sortie est conjuguée avec l'arrière de l'objectif. L'illumination de l'échantillon se fait en lumière blanche et l'image est formée sur la caméra CCD en passant à travers le filtre dichroïque. Un filtre supplémentaire passe-bas ($\lambda < 800\text{nm}$) permet d'éliminer les réflexions du faisceau laser à l'entrée de la caméra. Le déplacement de l'échantillon se fait soit manuellement soit à l'aide d'une platine piézoélectrique XY (MCL).

Dans un fluide isotrope, une particule d'indice plus élevé que celui du milieu qui l'entoure est facilement piégée par un faisceau laser. L'utilisation des cristaux liquides soulève plusieurs problèmes de piégeage des colloïdes, en raison de l'anisotropie de leur indice optique et du fait que les cristaux liquides peuvent s'orienter selon la polarisation du champ électrique du laser. Notons également que les indices de réfraction des cristaux liquides thermotropes sont généralement élevés et un piégeage direct est rarement possible (Yada et ses collaborateurs [84] ont cependant pu piéger des particules de polystyrène dans des cristaux liquides de faible indice).

Le 5CB présente un indice moyen élevé $n=1.57$ à température ambiante, ce qui interdit le piégeage direct des billes de silice d'indice moyen $n \approx 1.5$. Musevic et

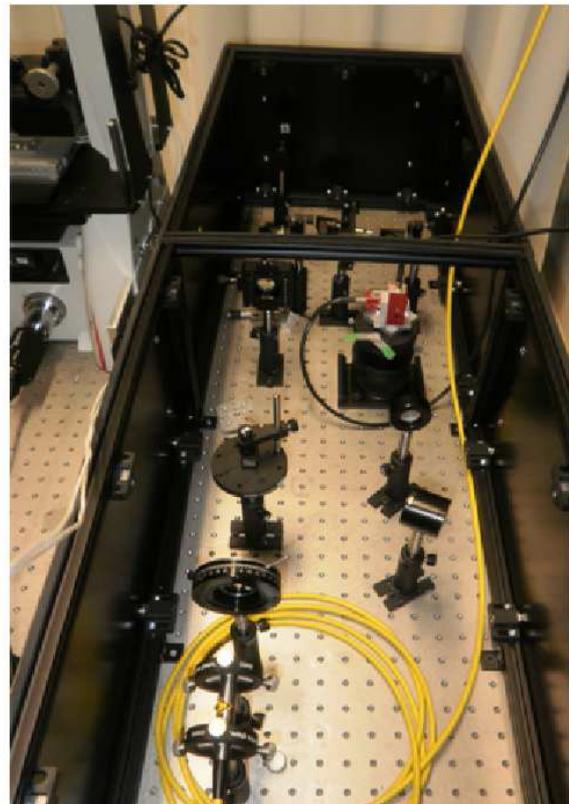
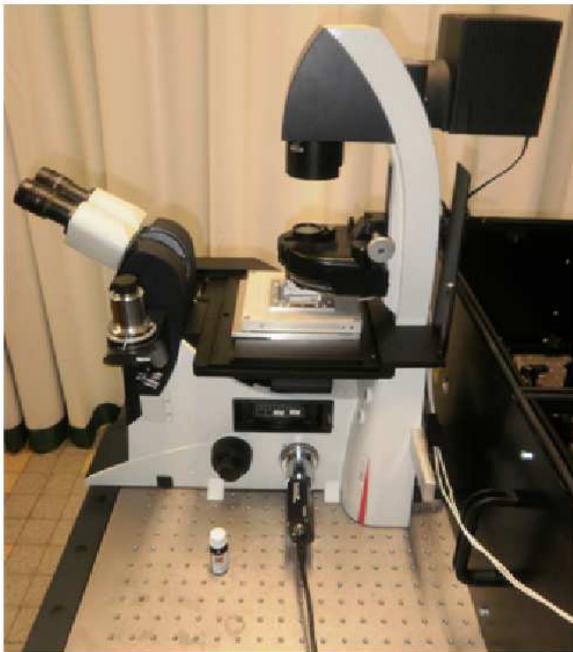
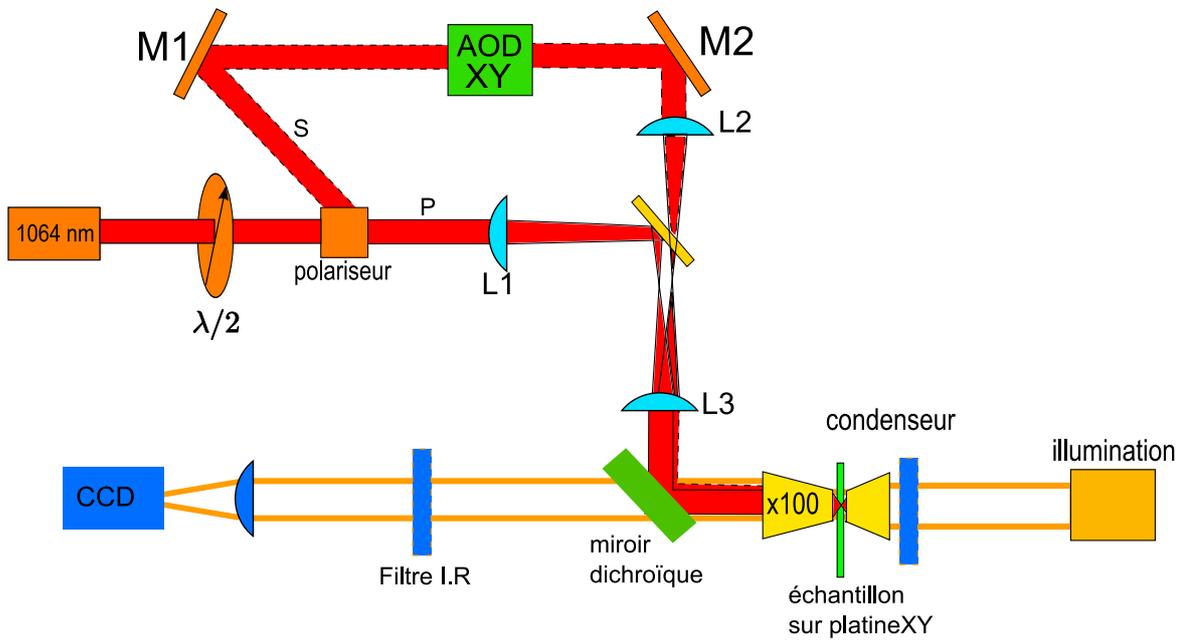


FIGURE 4.4 – Schéma du principe des pinces optiques et photos du dispositif expérimental.

ses collaborateurs [85] ont cependant montré qu'un piégeage indirect est observé. Deux mécanismes liés à l'élasticité du CL et à son orientation sont à l'origine de ce phénomène : premièrement, l'ancrage à la surface des billes induit une orientation du nématique qui peut renforcer l'indice autour du colloïde. La particule se comporte donc comme une particule à indice de réfraction plus grand que le milieu nématique. Ce phénomène est appelé effet « cloud ». Le deuxième phénomène de piégeage est due à une distorsion locale du directeur induite par le champ électrique du laser. La distorsion ainsi obtenue s'apparente à celle d'un colloïde « virtuel », qui interagit par des forces structurelles avec le colloïde réel, c'est ce qu'on appelle effet « ghost ». Ce dernier phénomène nous a permis de déplacer à volonté des billes de silice à l'interface air-nématique (voir Fig. 4.5).

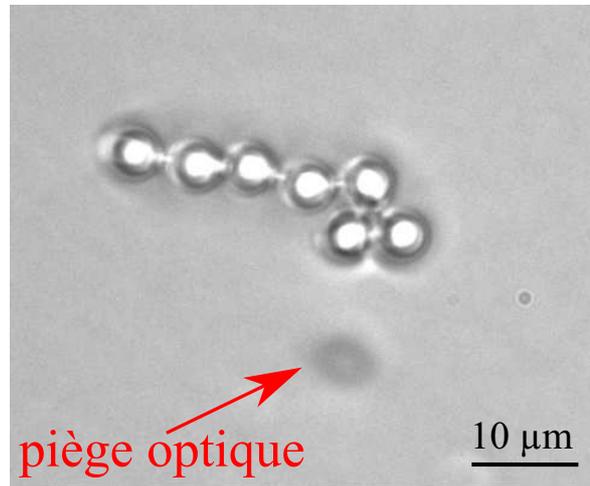


FIGURE 4.5 – Exemple de manipulation de colloïdes à l'interface air-nématique à l'aide d'un piège optique : effet « ghost ».

4.2.2 Étude de la diffusion de particules individuelles

Lorsque des colloïdes micrométriques sont dispersés dans un fluide, ils effectuent des mouvements aléatoires, ce déplacement est appelé mouvement Brownien. Rappelons que le mouvement Brownien des particules est dû aux chocs aléatoires des molécules du liquide et des fluctuations de la force totale qui en résulte. Ce phénomène permet de décrire par la suite la diffusion des colloïdes et mesurer les forces de friction ressenties.

a) Données générales sur la diffusion

Lorsqu'une particule sphérique de rayon R effectue des déplacements aléatoires dans un fluide de viscosité η , elle dissipe de l'énergie sous forme de frottement visqueux

correspondant au travail de la force de Stokes :

$$f_d = \gamma v = 6\pi\eta Rv \quad (4.1)$$

avec γ le coefficient de traînée et v la vitesse de la particule. Le mouvement Brownien est à l'origine des phénomènes de diffusion et le déplacement carré moyen (MSD) d'une particule dans la direction d'une coordonnée X , est donné par :

$$\langle \Delta X(\tau)^2 \rangle = \langle [X(t + \tau) - X(t)]^2 \rangle = \langle [X(\tau) - X(0)]^2 \rangle \quad (4.2)$$

avec $X(t)$ la position de la particule à un instant t , τ « le lag time » entre deux positions de la particule prises pour calculer $\Delta X(\tau)$ et $\langle \rangle$ le symbol désignant une moyenne temporelle (sur l'ensemble de la trajectoire). Le déplacement carré moyen $\langle \Delta X(\tau)^2 \rangle$ est lié au coefficient de diffusion D_X dans la direction considérée par la relation :

$$\langle \Delta X(\tau)^2 \rangle = 2D_X\tau. \quad (4.3)$$

Lorsque le milieu est isotrope, on a :

$$D_X = D_Y = D_Z = D_v \quad (4.4)$$

où D_Y et D_Z sont respectivement les coefficients de diffusion dans les directions Y et Z d'un système cartésien XYZ . D_v est le coefficient de diffusion en volume, il peut être exprimé par la relation d'Einstein :

$$D_v = \frac{k_B T}{\gamma} = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}. \quad (4.5)$$

Ce coefficient peut être déterminé par suivi du mouvement Brownien des particules. Lorsque les colloïdes sont piégés aux interfaces entre deux phases non miscibles isotropes, ils continuent à effectuer des mouvements Browniens. A deux dimensions, la diffusion des colloïdes peut se traduire par la relation :

$$\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle = 4D_s\tau \quad (4.6)$$

où $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ est le déplacement carré moyen de la particule, D_s son coefficient de diffusion en surface et τ le temps. La relation $D_s = k_B T / \gamma$ reste valable aux interfaces [86, 87] mais avec un coefficient de traînée γ qui dépend des viscosités dynamiques des deux fluides et de l'angle de contact entre l'interface et le colloïde piégé. Les coefficients de diffusion des colloïdes à l'interface air-fluide sont généralement plus grands que ceux obtenus en volume, car la friction à l'air est négligeable (dans le volume la

particule est complètement entourée par le fluide contrairement au cas de l'interface). Le rapport entre D_v et D_s en fonction de la variation de l'angle de contact, a été étudié théoriquement et numériquement [88–90] à travers différents modèles, mais une étude expérimentale complète de cette variation n'a pas encore été réalisée.

Dans ce paragraphe, nous étudions la dynamique des colloïdes à l'interface air-nématique et nous vérifions l'existence d'une diffusion surfacique. La détermination de D_s nous permettra par la suite de déduire le coefficient de traînée γ agissant sur des colloïdes en mouvement.

b) Mesures expérimentales

L'étude de la dynamique a été effectuée sur trois types d'échantillons : des échantillons de texture hybride, d'épaisseur voisines de $100\mu\text{m}$ où les colloïdes sont déposés en surface, et pour comparaison, des échantillons planaire et homéotrope d'épaisseur $18\mu\text{m}$ dans lesquels les colloïdes sont dispersés en volume. Dans tous les cas, nous travaillons avec une faible densité pour avoir des colloïdes individuels en les isolant si nécessaire à l'aide des pinces optiques. Les interfaces libres air-nématique sont protégées par des lames de verre afin d'éviter les perturbations (principalement écoulements d'air). Les échantillons sont observés en microscopie optique à fort agrandissement ($\times 100$). L'analyse du mouvement Brownien est effectuée sur des séquences vidéos numériques de durée 10 minutes enregistrées à 30 images par seconde. Dans certains cas il est nécessaire de laisser reposer l'échantillon pour réduire la dérive induite par des effets de gravité lorsque l'interface est légèrement inclinée par rapport à l'horizontale. La Fig. 4.6 représente un exemple de trajectoire Brownienne d'un colloïde isolé piégé à l'interface air-nématique.

Dans un fluide isotrope, la probabilité pour qu'une particule à l'interface diffuse d'une distance δ dans un temps τ obéit à une distribution Gaussienne [91] :

$$P(\delta | \tau) = P_0(\tau) \exp\left(-\frac{\delta^2}{\Delta(\tau)^2}\right) \quad (4.7)$$

avec $P_0(\tau)$ la constante de normalisation et $\Delta(\tau)$ la largeur de distribution qui dépend du temps. Expérimentalement l'analyse du mouvement Brownien d'une particule conduit à des histogrammes de déplacement qui suivent une distribution gaussienne (à un temps donné) et la mesure du déplacement carré moyen au cours du temps permet de déduire le coefficient de diffusion via la relation 4.3. Dans le cas d'un cristal liquide orienté, on s'attend à un coefficient de diffusion anisotrope d'orientations principales, les directions parallèles ou perpendiculaires au directeur. Nous noterons D_X et D_Y la diffusion selon

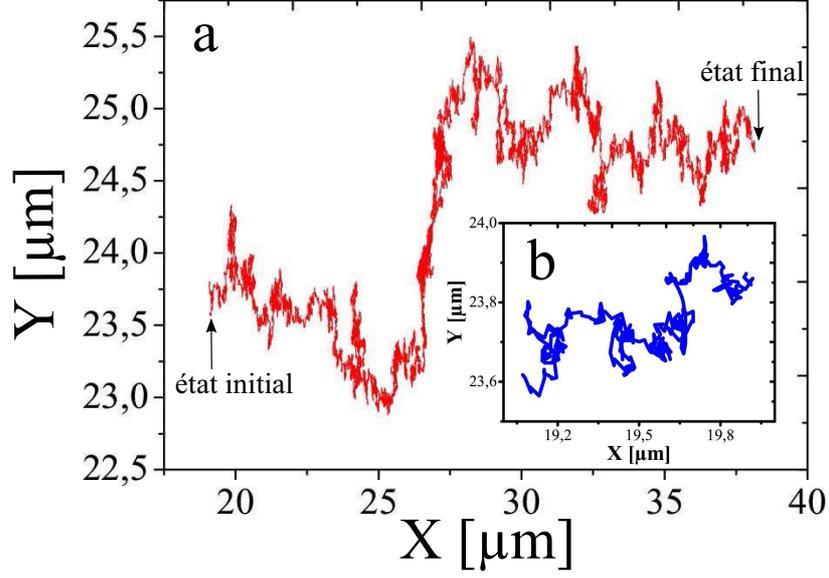


FIGURE 4.6 – a- Trajectoire Brownienne d'une particule de diamètre $4\mu\text{m}$ piégée à l'interface air-nématique pendant une durée de 10 minutes. Le « lag time » τ est de 0.033 seconde. b- Zoom sur la trajectoire de la même particules pour une durée de 10 secondes.

les axes cartésiens X et Y dans les plans parallèles aux substrats. Dans le cas d'une cellule à ancrage planaire la direction X coïncide avec l'orientation du directeur.

Nous avons vérifié que la diffusion à l'interface air-nématique obéit à un mouvement Brownien. Ainsi les histogrammes de déplacements pour un temps donné sont bien Gaussiens dans les directions X et Y . Les histogrammes correspondants ainsi à la trajectoire représentée dans la Fig. 4.6 sont donnés dans la Fig. 4.7.

A partir du déplacement carré moyen de la particule dans chaque direction au cours du temps, on déduit les coefficients D_X et D_Y qui s'écrivent :

$$\langle \Delta X(\tau)^2 \rangle = 2D_X\tau; \quad \langle \Delta Y(\tau)^2 \rangle = 2D_Y\tau. \quad (4.8)$$

La Fig. 4.8 représente les MSD dans les deux directions en fonction du « lag time » correspondants à la trajectoire représentée dans la Fig. 4.6. En mesurant la pente de chaque droite à l'origine, nous déduisons D_X et D_Y pour les trois types d'échantillon (diffusion 3D dans une cellule planaire, dans une cellule homéotrope et diffusion 2D à l'interface). Les valeurs mesurées sont données dans la table. 4.1 :

La diffusion est isotrope $D_X = D_Y$ pour des colloïdes piégés à l'interface et dans le volume pour des cellules homéotropes. Cependant, elle est anisotrope dans le cas d'une diffusion 3D dans une cellule planaire. Cette anisotropie se traduit par une diffusion plus importante dans la direction parallèle au directeur que dans la direction perpendiculaire. Ce résultat a été prédit par des simulations numériques [92, 93] et justifié

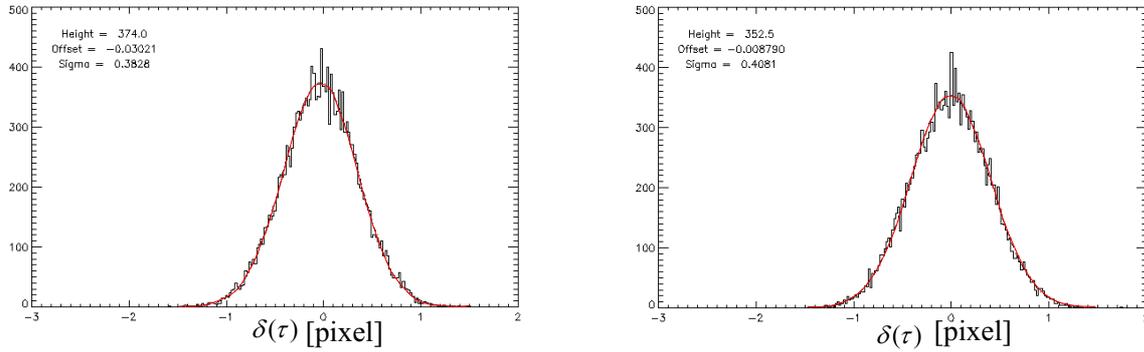


FIGURE 4.7 – Histogrammes des déplacements (en pixel) entre deux images successives (le « lag time » $\tau = 0.03$ seconde) d'une particule à l'interface air-nématique suivant les directions X et Y (ligne continue). Ils sont ajustés par des distributions Gaussiennes (ligne en rouge). Ces histogrammes correspondent à la trajectoire donnée dans la Fig. 4.6.

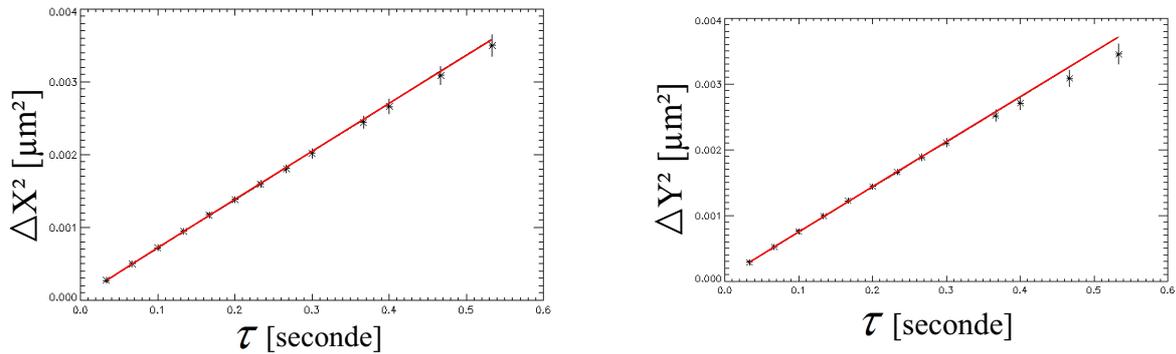


FIGURE 4.8 – Mesure de la variation du déplacement carré moyen en fonction du « lag time » de colloïdes piégés à l'interface air-nématique suivant les directions X (parallèle au directeur) et Y (perpendiculaire au directeur). La ligne rouge représente l'ajustement linéaire des points expérimentaux.

Mesure	$D_X^{moy} (10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s})$	$D_Y^{moy} (10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s})$	D_X/D_Y
3D : Cellule planaire (épaisseur $18\mu\text{m}$)	1.50 ± 0.1	1.24 ± 0.1	1.2
3D : Cellule homéotrope (épaisseur $18\mu\text{m}$)	0.89 ± 0.1	0.88 ± 0.1	1.01
2D : Film hybride (épaisseur $100\mu\text{m}$)	3.48 ± 0.1	3.58 ± 0.1	0.97

TABLE 4.1 – Mesure des coefficients de diffusion des colloïdes en 3D et 2D.

expérimentalement par des mesures quantitatives du coefficient de diffusion de particules à ancrage homéotrope (de type dipolaires ou quadripolaires) dans des cellules planaires [32,91]. Ces mesures et ces simulations sont en bon accord avec les résultats obtenus dans notre cas.

L'isotropie obtenue dans les cellules homéotropes et à l'interface de films nématiques épais peut être expliquée par la symétrie cylindrique du champ directeur autour des particules. Cependant, le coefficient de diffusion en 2D est quatre fois plus élevé que celui en volume (dans les cellules homéotropes). Ceci peut être en partie dû aux forces de friction qui sont plus importantes en volume qu'à l'interface en contact avec de l'air. Par contre, ce facteur trouvé est deux fois plus élevé que celui prédit par la théorie pour les interfaces entre l'air et des fluides isotropes [88–90]. Pour des films nématiques épais (épaisseur de $100\mu\text{m}$), le coefficient de diffusion surfacique est égal à $D_s = (3.35 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$. Il varie en fonction de l'épaisseur de la couche du nématique parallèlement à l'évolution de la texture. Ce coefficient nous permettra de calibrer le potentiel d'interaction de paire via la force de traînée que le colloïde subit lorsqu'il est en mouvement, dont le coefficient est donné par $\gamma_{\text{moy}} = k_B T / D_s \approx 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ kg/s}$.

4.2.3 Mesure du potentiel de paire

La détermination de l'interaction colloïdale effective à l'interface air-nématique est nécessaire à la compréhension de la séquence de phase observée lorsque le film de nématique est épais. Contrairement au cas des gouttes de glycérol, la présence de structures liquides dispersées et d'agrégats amorphes sont incompatibles avec un potentiel d'interaction qui présente un minimum d'énergie pour une distance d'équilibre stable, bien définie. Pour clarifier cet aspect, nous avons étudié en détail le potentiel de paire des colloïdes.

a) Principe de la mesure

La mesure de l'interaction de paire a été effectuée sur des échantillons de texture hybride et d'épaisseur voisine de $100\mu\text{m}$ où les colloïdes sont déposés en surface. Nous travaillons toujours à faible densité pour avoir des colloïdes individuels. Comme dans le cas de l'étude de la diffusion, l'interface air-nématique est protégée par des lames de verre. L'observation se fait en microscopie optique inversée à fort agrandissement ($\times 100$). Pour effectuer la mesure, deux colloïdes sont isolés à l'aide des pinces optiques et sont approchés à une distance initiale de r_0 . Le piège est ensuite brutalement arrêté, et

l'analyse des trajectoires est effectuée à partir de séquences vidéos numériques. Les mesures se sont déroulées à température ambiante (21°C) et ont été répétées plusieurs fois pour améliorer la statistique. La méthode que nous avons suivie est dérivée d'une approche utilisée dans les références [31,32,94,95] pour déterminer l'interaction colloïdale dans des cellules planaires.

b) Résultats expérimentaux

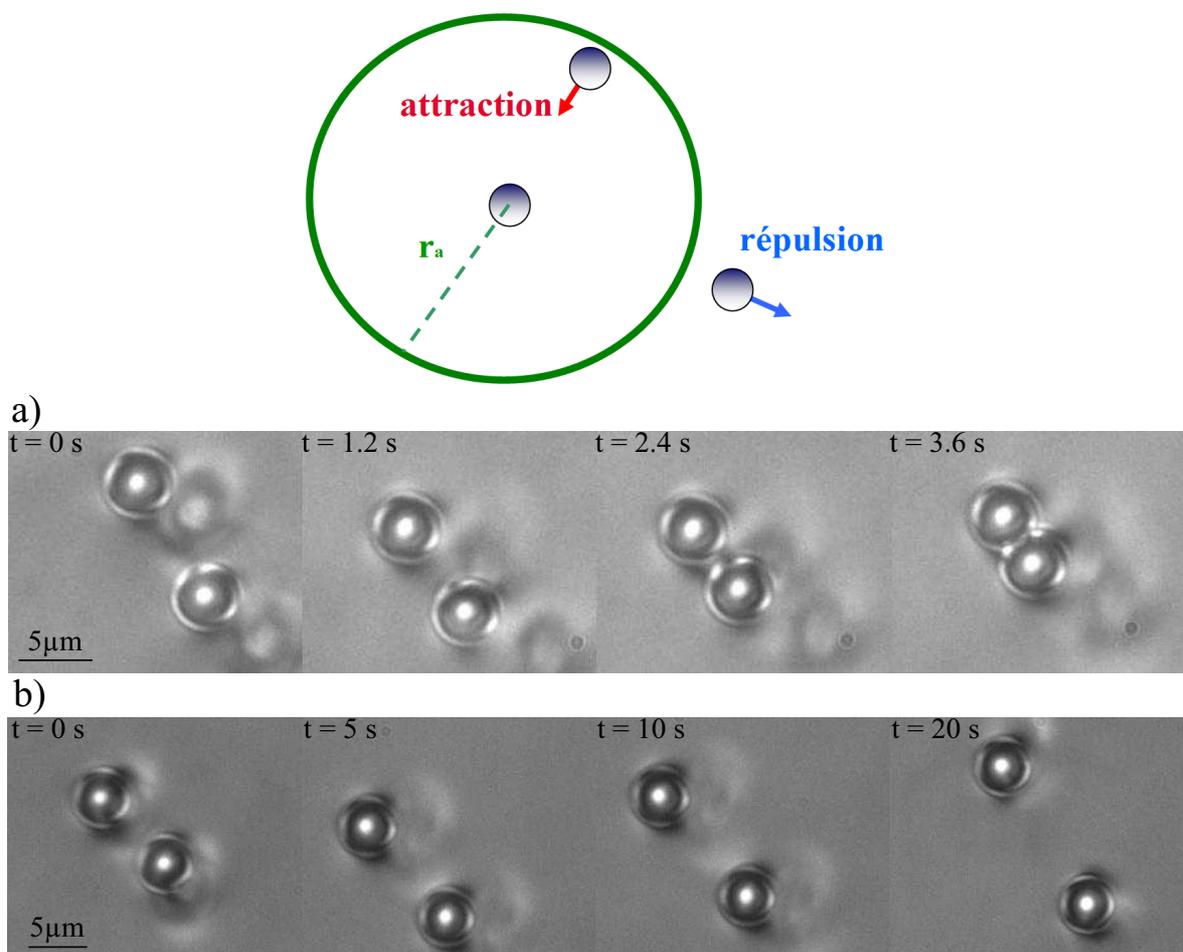


FIGURE 4.9 – Caractérisation des différents types d'interaction. a- Séquence d'attraction entre deux colloïdes initialement approchés à une distance inférieure à r_a . b- Séquence de répulsion entre deux colloïdes initialement approchés à une distance supérieure à r_a .

Au cours des expériences nous avons constaté l'existence de deux régions de comportements différents (voir Fig. 4.9) : une région où l'interaction est attractive et une région où elle est répulsive. Lorsque deux colloïdes sont initialement approchés à une

distance supérieure à $r_a = 10.5 \pm 0.5 \mu\text{m}$, ils se repoussent. Ils s'attirent lorsque la distance initiale est inférieure à r_a . Ces interactions sont radiales et ne dépendent pas de l'orientation planaire du nématique sur les lames de verre pour l'ancrage hybride. Les deux exemples de comportements observés sont représentés dans la Fig. 4.10.

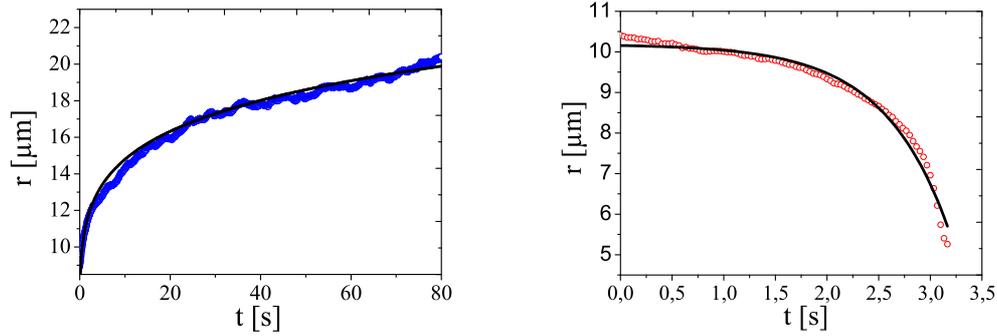


FIGURE 4.10 – Exemples de mesures de la distance de séparation $r(t)$ au cours du temps entre deux particules qui se repoussent (à gauche) et deux particules qui s'attirent (à droite) au cours du temps. Les lignes noires continues représentent les ajustements empiriques des trajectoires avec des fonctions biexponentielles.

L'allure du potentiel d'interaction peut être obtenue à partir de la distance entre les colloïdes $r(t)$. La vitesse de chaque particule $v(t)$ dans le fluide immobile est en effet donnée par (on vérifie que la vitesse des deux particules est la même) :

$$v(t) = \frac{1}{2} \frac{dr}{dt}. \quad (4.9)$$

Le bilan des forces sur une particule individuelle, dans l'approximation de terme inertiel négligeable, nous permet de déduire la force d'interaction $f_p(r)$ entre deux particules à partir de la loi de Stokes tel que $f_p(r) = -f_a(r) = -\gamma v(r)$. Elle est liée au potentiel d'interaction par la relation :

$$f_p(r) = -\frac{dE_p}{dr}. \quad (4.10)$$

Le potentiel d'interaction E_p peut être déterminé donc par une simple intégration de f_p (donc de la vitesse) en fonction de la position.

c) Allure du potentiel d'interaction

En pratique, les trajectoires $r(t)$ mesurées sont ajustées empiriquement (voir les lignes noires dans la Fig. 4.10 pour les parties répulsive et attractive) dans un premier temps par les fonctions suivantes :

$$r(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{a_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{a_2}\right) + B. \quad (4.11)$$

La fonction obtenue est ensuite utilisée pour déterminer $v(t)$ par dérivation et déduire la force d'interaction $f_p(r) = -\gamma v(r)$. Par intégration de $f_p(r)$ nous pouvons reconstruire $E_p(r)$. L'allure typique du potentiel d'interaction est représentée dans la Fig. 4.11. Ce potentiel présente une distance d'équilibre instable bien définie autour de r_a qui sépare une région d'attraction à courte portée d'une région de répulsion à longue portée. Pour vérifier la dépendance de r_a en fonction de l'épaisseur du film nématique, nous avons effectué plusieurs mesures du potentiel de paire pour différentes épaisseurs. Nous avons constaté que cette distance d'équilibre instable r_a proche de $10\mu\text{m}$ reste la même au dessus de $40\mu\text{m}$.

Notons que les barrières d'énergie sont importantes avec une attraction de plusieurs milliers de $k_B T$. Cet ordre de grandeur des énergies est déterminé en multipliant l'intégrale de la vitesse de séparation entre deux particules par l'inverse du coefficient de diffusion surfacique D_s mesuré tel que :

$$E_p = - \int f_p(r).dr = \gamma \int v(r).dr = \frac{k_B T}{D_s} \int v(r).dr \quad (4.12)$$

$$\frac{E_p}{k_B T} = \frac{1}{D_s} \int v(r).dr. \quad (4.13)$$

Les valeurs trouvées sont donc exprimées en $k_B T$ et sont de l'ordre de plusieurs milliers pour l'attraction.

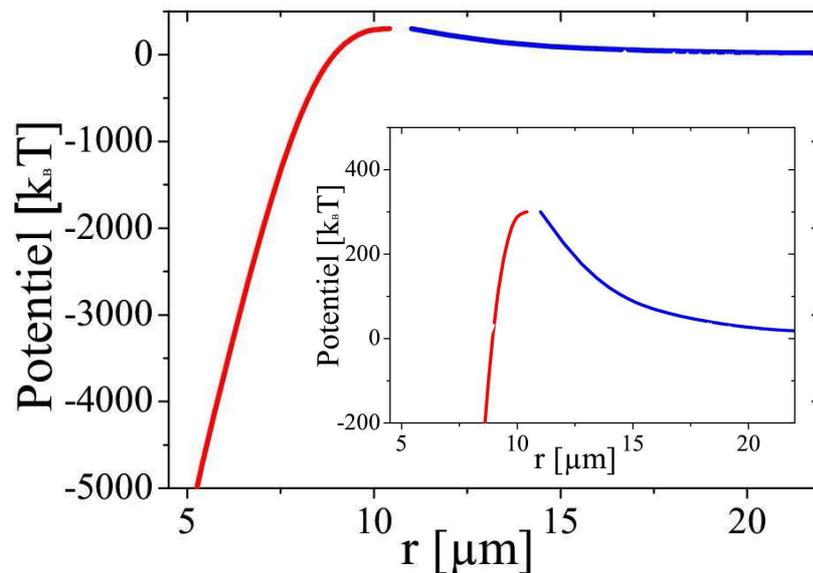


FIGURE 4.11 – Allure du potentiel de paire en fonction de la distance de séparation entre deux colloïdes isolés. Le potentiel d'interaction est fixé arbitrairement à $k_B T$ pour $20\mu\text{m}$.

d) Potentiel de paire et diagramme de phase

Le potentiel de paire permet-il d'expliquer la séquence de phase observée avec la densité des colloïdes, aux épaisseurs importantes (voir Fig. 4.1) ?

Lorsque la densité des particules déposées à l'interface est faible, toutes les paires de colloïdes sont dans le régime répulsif ce qui favorisera la formation d'un réseau hexagonal. Cependant, pour des distances entre colloïdes de l'ordre de $25\mu\text{m}$, les fluctuations Browniennes détruisent le réseau hexagonal pour donner un fluide répulsif, le potentiel est donc de l'ordre de $k_B T$. Entre 10 et $20\mu\text{m}$, des réseaux hexagonaux stables se forment et le potentiel de paire devient très grand devant $k_B T$. En augmentant la densité, la distance moyenne entre colloïdes diminue. En dessous de r_a , comme l'interaction est attractive, les colloïdes proches s'agrègent pour donner des zones d'agrégats amorphes. Cette agrégation est irréversible avec une barrière de potentiel de l'ordre de quelques centaines de $k_B T$. Le potentiel de paire permet donc d'expliquer simplement la séquence de phases observée aux grandes épaisseurs. Ce potentiel isotrope ne permet cependant pas d'expliquer les arrangements observés dans la phase amorphe.

4.2.4 Origine physique du potentiel de paire

Le potentiel de paire mesuré est de forme opposée à celui proposé dans la référence [66] pour les gouttes de glycérol (voir chapitre 2). Ce dernier avait été interprété comme la combinaison entre une partie attractive à longue portée d'origine capillaire et une partie répulsive d'origine élastique. Le rôle des interactions capillaires dans un nématique a été cependant récemment discuté par Oettel [71] et Pergamenschchik [72] et une série de questions a été soulevée. Est ce que l'élasticité nématique donne naissance à une interaction capillaire à longue portée ? Peut on décrire simplement avec un potentiel de paire les interactions élastiques pour des billes piégées à l'interface ? Dans ce paragraphe nous discutons des réponses apportées dans ces publications vis à vis du système que nous avons étudié.

a) Analyse de l'interaction colloïdale à longue distance

Dans ce paragraphe nous considérons des colloïdes à ancrage homéotrope piégés à l'interface air-nématique. Le film CL est de texture homéotrope et d'épaisseur infinie. Nous discutons ici de l'existence d'une interaction capillaire à longue distance due à l'élasticité du nématique en se basant fortement sur l'approche décrite dans la référence [71].

Dans un premier temps, nous considérons un seul colloïde piégé à l'interface. La présence du colloïde à l'interface donne naissance à une déformation du champ directeur. A l'échelle mésoscopique, l'énergie libre de Frank en volume qui décrit cette déformation dans l'approximation isotrope est donnée par :

$$\mathcal{F}_n^v = \int_v d^3r f^v(r) = \frac{K}{2} \int_v d^3r [(\nabla \cdot n)^2 + (\nabla \wedge n)^2]. \quad (4.14)$$

A cette énergie est associé un tenseur des contraintes (tenseur d'Ericksen) donné par :

$$\pi_{ij} = \frac{\partial f^v}{\partial n_{k,j}} n_{k,i} - \delta_{ij} f^v \quad (4.15)$$

avec $n_{k,i} = \sum_k \frac{\partial n_k}{\partial x_i}$. Le tenseur total des contraintes s'écrit alors :

$$\Pi_{ij} = \pi_{ij} - \delta_{ij} p \quad (4.16)$$

avec p la pression isotrope.

La présence d'un colloïde à l'interface air-nématique engendre a priori une distorsion de l'interface $u(r)$ autour des particules et un déplacement vertical Δh du colloïde par rapport à la configuration de référence (surface plane). Le colloïde subit une force nette verticale F définie par l'intégrale du tenseur des contraintes sur la surface du colloïde en contact avec le nématique. La différence de l'énergie libre associée à la distorsion de l'interface $u(r)$ et au déplacement vertical Δh du colloïde est donnée par [96] :

$$\mathcal{F}_0 = \mathcal{F}_{cont} + \mathcal{F}_{men} + \mathcal{F}_{vol} + \mathcal{F}_{inter} + \mathcal{F}_{col} \quad (4.17)$$

où les cinq énergies libres sont respectivement :

- \mathcal{F}_{cont} la variation de l'énergie libre de surface du colloïde en contact avec le nématique et l'air par rapport à la configuration de référence :

$$\mathcal{F}_{cont} = \gamma_1 S'_1 + \gamma_2 S'_2 - (\gamma_1 S_1 + \gamma_2 S_2) \simeq \pi\gamma [u(r_{c,ref}) - \Delta h]^2 + \pi\gamma (r_c^2 - r_{c,ref}^2) \quad (4.18)$$

où γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions de surface colloïde-air et colloïde-nématique. S'_1 et S'_2 sont respectivement les surfaces du colloïde en contact avec l'air et le nématique après le déplacement. S_1 et S_2 sont respectivement les surfaces du colloïde en contact avec l'air et le nématique dans la configuration de référence. Les rayons $r_{c,ref}$ et r_c sont respectivement ceux de la ligne de contact dans l'état de référence et après le changement de la surface du ménisque.

- \mathcal{F}_{men} représente la variation de l'énergie libre due au changement de la surface du ménisque lors du déplacement vertical :

$$\mathcal{F}_{men} \simeq \pi\gamma (r_{c,ref}^2 - r_c^2) + \frac{1}{2}\gamma \int_{S_{men,ref}} dS |\nabla u|^2 = \pi\gamma (r_{c,ref}^2 - r_c^2) + \frac{1}{2}\gamma \int_{r_{c,ref}} 2\pi r dr \left(\frac{du}{dr}\right)^2 \quad (4.19)$$

avec γ la tension de surface air-nématique.

- \mathcal{F}_{vol} représente la variation de l'énergie libre due aux forces de volume dans le nématique (ici on ne considère que les forces de gravité) :

$$\mathcal{F}_{vol} = \pi\gamma \int_{r_{c,ref}}^{\infty} dr r \frac{u(r)^2}{\lambda^2} \quad (4.20)$$

avec $\lambda = \sqrt{\gamma/\rho g}$ la longueur capillaire, avec ρ la densité du nématique.

- \mathcal{F}_{int} est la variation de l'énergie libre à l'interface due au tenseur des contraintes π_{zz} :

$$\mathcal{F}_{inter} \simeq -2\pi \int_{r_{c,ref}}^{\infty} dr r \pi_{zz} u(r). \quad (4.21)$$

- \mathcal{F}_{col} est la variation de l'énergie libre du colloïde due au déplacement vertical Δh :

$$\mathcal{F}_{col} \simeq -F\Delta h. \quad (4.22)$$

La différence de l'énergie libre associée à la distorsion de l'interface et au déplacement est donc donnée par la relation :

$$\mathcal{F}_0 \simeq 2\pi\gamma \int_{r_{c,ref}}^{\infty} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{du}{dr} \right)^2 + \frac{u^2}{2\lambda^2} + \frac{1}{\gamma} \pi_{zz} u \right] r dr + \pi\gamma [u(r_c) - \Delta h]^2 - F\Delta h. \quad (4.23)$$

La minimisation de \mathcal{F}_0 par rapport à u et Δh donne [71] :

$$u(r) \simeq r_c (\epsilon_\pi - \epsilon_F) \ln\left(\frac{\beta\lambda}{r}\right) + \frac{1}{\gamma} \int_r^{\infty} d\sigma \sigma \pi_{zz} \ln\left(\frac{\sigma}{r}\right) \quad (4.24)$$

avec $\epsilon_F = -F/(2\pi r_{c,ref}\gamma)$ et $\epsilon_\pi = -F_\pi/(2\pi r_{c,ref}\gamma)$ les paramètres sans dimension associés aux forces F et F_π et qui mesurent la déformation de l'interface. F_π est la force verticale totale qui agit sur l'interface air-nématique et définie par l'intégrale du tenseur des contraintes sur la surface du nématique en contact avec l'air.

Le système formé par un colloïde à la surface d'une couche nématique d'épaisseur infinie est isolé mécaniquement (pas de force extérieure qui agit sur le système) [71]. La force verticale F est équilibrée par F_π et $\epsilon_F = \epsilon_\pi$. La déformation de l'interface se réduit alors à :

$$u(r) \simeq \frac{1}{\gamma} \int_r^{\infty} d\sigma \sigma \pi_{zz} \ln\left(\frac{\sigma}{r}\right). \quad (4.25)$$

Ceci montre que la partie logarithmique de la déformation disparaît. Si $\pi_{zz} \propto r^{-n}$ on obtient $u(r \rightarrow \infty) \propto r^{-n+2}$. Pour déduire le potentiel d'interaction de paire associé à cette déformation il est donc nécessaire de déterminer le comportement asymptotique de π_{zz} à grande distance.

Il est connu que lorsque un colloïde à ancrage homéotrope est dispersé dans une cellule plane de nématique, la déformation du champ directeur à l'infini peut être de type dipolaire (dans le cas d'un défaut hedgehog hyperbolique) ou quadripolaire (dans le cas d'un anneau de Saturne). Dans la référence [71], Oettel a montré que l'emplacement d'un colloïde à l'interface avec de l'air ainsi que les conditions d'ancrage fort imposent un comportement asymptotique quadripolaire du champ directeur quelque soit la nature de l'ancrage à la surface des billes. Cette symétrie quadripolaire est due aux conditions d'ancrage fort qui se traduisent par la présence d'un couple virtuel colloïde/défaut image par rapport à l'interface du couple colloïde/défaut réel (voir Fig. 4.12).

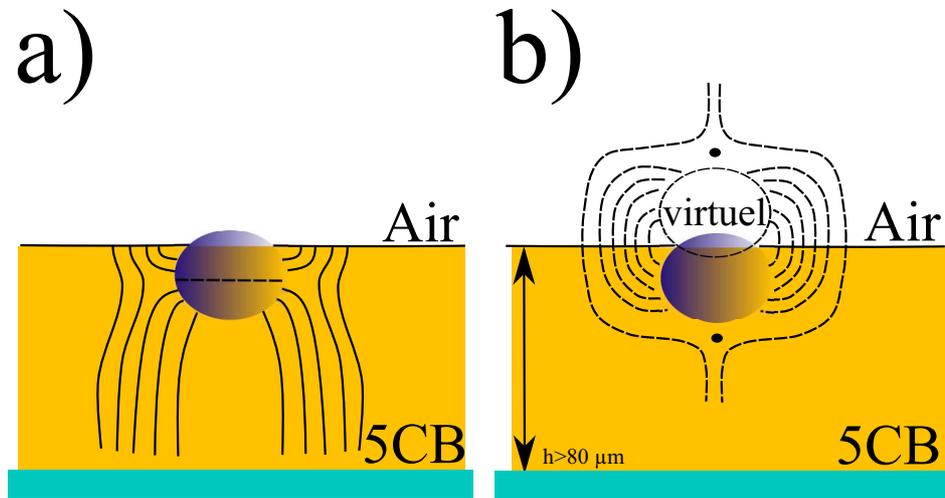


FIGURE 4.12 – Déformation quadripolaire du champ directeur autour d'un colloïde à ancrage homéotrope à l'interface air-nématique en présence a- d'un anneau de Saturne et b- dans le cas d'un défaut de type hedgehog hyperbolique (les conditions d'ancrage fort à l'interface imposent la présence d'un colloïde virtuel accompagné de son défaut et une déformation quadripolaire du champ directeur).

Macroscopiquement, loin du colloïde, le directeur est donné par $\vec{n}(\mathbf{r}) \approx (n_1, n_2, 1)$ puisqu'il est perpendiculaire à l'interface. Chaque composante n_i ($i=1,2$) suit l'équation de Laplace :

$$\Delta n_i = 0 \quad (4.26)$$

à grande distance ($r \gg R$). Le premier terme du développement multi-polaire non nul qui respecte les conditions aux limites est quadripolaire, il est donné par :

$$n_i = Q \frac{z r_i}{r^5} + \dots \quad (z \equiv r_3 \text{ et } i = 1, 2) \quad (4.27)$$

avec Q l'amplitude du moment quadripolaire. L'analyse dimensionnelle donne $Q \sim R^3$ [37].

Le comportement asymptotique de la composante π_{zz} s'écrit alors sous la forme :

$$\pi_{zz} = \frac{K}{2} \sum_{i=1}^2 (n_{i,z}^2 - n_{i,r_1}^2 - n_{i,r_2}^2)_{z=0} \longrightarrow \frac{K}{2} Q^2 \frac{1}{r^8} \quad (4.28)$$

avec $r^2 = r_1^2 + r_2^2$. La déformation de l'interface loin de la particule varie donc d'après 4.25 en $u(r \rightarrow \infty) \propto r^{-6}$, ce qui justifie l'hypothèse des faibles déformations.

L'interaction asymptotique élastique entre deux colloïdes dispersés dans une cellule nématique, séparés par une distance r et accompagnés d'une déformation quadripolaire du directeur, a été analysée dans les références [36, 37]. Ces résultats sont applicables lorsque les colloïdes sont piégés à l'interface air-nématique [71]. Le potentiel est proportionnel donc à :

$$U_{\text{élastique}} \propto \frac{KQ^2}{r^5} \propto \gamma r_c^2 \epsilon_F \left(\frac{r_c}{r}\right)^5. \quad (4.29)$$

C'est un potentiel élastique répulsif à longue portée. L'interaction d'origine capillaire, peut être obtenue à partir de l'approximation de superposition [71] :

$$U_{\text{capillaire}} \propto \gamma r_c^2 \epsilon_F^2 \left(\frac{r_c}{r}\right)^5. \quad (4.30)$$

Cette interaction est répulsive également, et varie en r^{-5} , mais est très faible devant la répulsion élastique dans l'approximation quadripolaire, puisque $U_{\text{capillaire}} \propto \epsilon_F^2$ et $U_{\text{élastique}} \propto |\epsilon_F|$ (avec $\epsilon_F \propto 10^{-3}$ [71]).

Ainsi, une interaction capillaire à longue portée, dans le cas d'un système isolé mécaniquement ne peut pas expliquer la formation de structures hexagonales (pour les gouttes de glycérol) puisqu'elle est répulsive et dominée par une répulsion élastique. Ce résultat théorique est par contre compatible avec nos observations expérimentales d'une phase fluide de colloïdes. Le modèle d'Oettel invalide donc l'hypothèse d'une distance d'équilibre stable qui sépare une région d'attraction capillaire à longue distance d'une région de répulsion à courte distance pour des gouttes de glycérol. Plus quantitativement, dans la configuration d'une déformation quadripolaire du directeur, le potentiel d'interaction élastique de paire s'écrit sous la forme [37] :

$$E_p = \frac{36\pi K \beta^2 R^6}{r^5} \quad (4.31)$$

avec $K \sim 10^{-11}\text{N}$ la constante élastique du 5CB dans l'approximation isotrope et β un coefficient de l'ordre de l'unité. Ce potentiel d'interaction conduit à une force entre particules :

$$f_p = -\frac{dE_p}{dr} = \frac{180\pi K \beta^2 R^6}{r^6}. \quad (4.32)$$

A partir de la relation :

$$f_p = -\gamma v \quad (4.33)$$

on déduit :

$$v(r) = \frac{180\pi K \beta^2 R^6}{\gamma r^6}. \quad (4.34)$$

On obtient ainsi :

$$\frac{dr(t)}{dt} r^6(t) = \frac{180\pi K \beta^2 R^6}{\gamma}. \quad (4.35)$$

L'expression trouvée de la trajectoire est donnée par la relation :

$$r(t) = \left(\frac{2520\pi K \beta^2 R^6 t}{\gamma} + r_0^7 \right)^{\frac{1}{7}}. \quad (4.36)$$

Cette expression ajuste correctement la trajectoire expérimentale de la partie répulsive de l'interaction (voir exemple dans la Fig. 4.13), avec un coefficient $\beta=1.5\pm 0.1$. Notre conclusion de cette analyse est que les résultats expérimentaux sont compatibles avec une interaction répulsive d'origine élastique quadripolaire à longue distance.

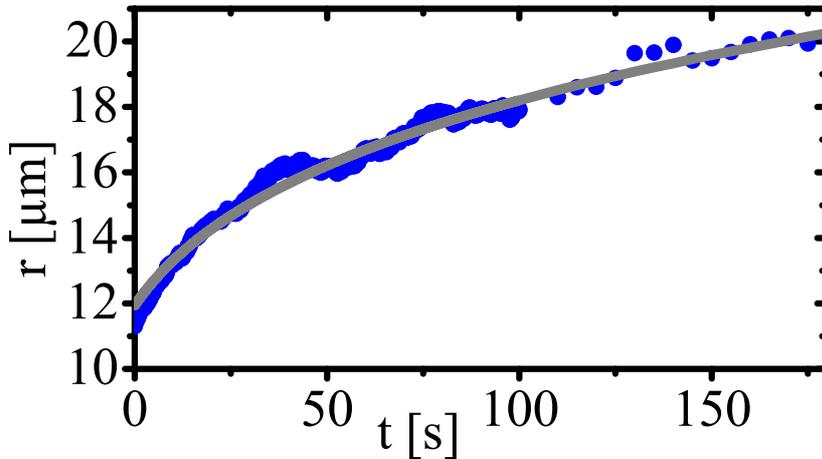


FIGURE 4.13 – Variation de la distance entre une paire de colloïdes en fonction du temps dans le régime répulsif. La ligne continue correspond à un ajustement avec l'équation 4.36 correspondant à une interaction quadripolaire élastique entre colloïdes.

b) Analyse de l'interaction colloïdale à courte distance

Dans ce paragraphe, nous discutons l'existence d'une interaction capillaire et l'origine du passage de la répulsion vers l'attraction dans le potentiel de paire.

Pour expliquer le changement de régime, nous avons commencé par examiner l'approche décrite dans la référence [66], qui consiste à ajouter un terme d'interaction capillaire logarithmique attractif dans le potentiel de paire. Une série d'arguments ne

permet cependant pas d'interpréter l'attraction observée en termes capillaires. En cas de système isolé, l'analyse d'Oettel a montré que cette interaction capillaire n'est plus logarithmique, elle est répulsive à longue portée et dominée par l'interaction élastique. Si le système n'est pas isolé, l'attraction capillaire a bien une composante logarithmique, mais elle ne peut dominer qu'à longue portée la répulsion d'origine quadrupolaire élastique, et ne permet pas d'expliquer la forme du potentiel observée. Dans toutes les situations examinées (épaisseur nématique fine...), le terme capillaire semble négligeable [71].

Une piste plus prometteuse concerne l'analyse des distorsions élastiques à courtes distances. En effet l'analyse multi-polaire précédente n'est valable qu'à grande distance $r \gg R$. L'ancrage homéotrope fort sur la bille conduit nécessairement à des distorsions importantes du directeur à courte distance. L'approche linéaire n'est plus suffisante et l'interaction résultante peut éventuellement changer de répulsive en attractive. Une approche numérique lourde est nécessaire pour déterminer cette interaction. Rappelons que les méthodes les plus efficaces reposent sur une description du nématique à l'aide du paramètre d'ordre tensoriel Q_{ij} (voir chapitre 1) et la minimisation numérique de l'énergie libre totale composée d'un terme Landau-De Gennes (Eq. 1.5) et de l'énergie élastique (Eq. 1.8) associées avec des conditions au bord éventuelles. Ces méthodes permettent de surmonter la présence éventuelle de défauts topologiques et ont permis de déterminer des structures topologiques complexes autour de colloïdes [97]. L'analyse complète n'a pas été menée durant ce travail de thèse, mais nous proposons le programme de recherche suivant : simuler la texture du nématique autour d'une particule à ancrage homéotrope piégée à l'interface plane d'un nématique. Il s'agirait de vérifier dans un premier temps la validité des textures proposées dans la Fig. 4.12. Dans un second temps, il conviendrait de simuler la texture de nématique en présence de deux particules piégées sur une interface plane, puis de calculer l'évolution de l'énergie totale en fonction de leur distance de séparation r .

Une démarche voisine a été utilisée par Andrienko et ses collaborateurs pour modéliser le comportement de cylindres infinies piégés à l'interface nématique-isotrope (voir Fig. 4.14) [70]. Contrairement au cas que nous étudions, l'interface n'est pas parfaitement plane, mais le calcul numérique du potentiel de paire prédit un changement brutal entre un régime de répulsion à longue portée et un régime attractif lorsque les cylindres se rapprochent, en donnant lieu à une réorganisation importante du directeur. D'autres études expérimentales de particules dispersées dans des cellules planaires ont montré récemment, que pour une distance donnée entre deux particules,

différentes configurations instables du directeur autour des colloïdes peuvent avoir lieu [97]. Ces études expérimentales et numériques nous amènent à conclure que le passage de la répulsion vers l'attraction à courte distance, ainsi que la formation de motifs désordonnés, peuvent être liés à la structure du directeur autour des colloïdes lorsqu'ils s'approchent. Seule une étude numérique complète permettra cependant de valider cette hypothèse.

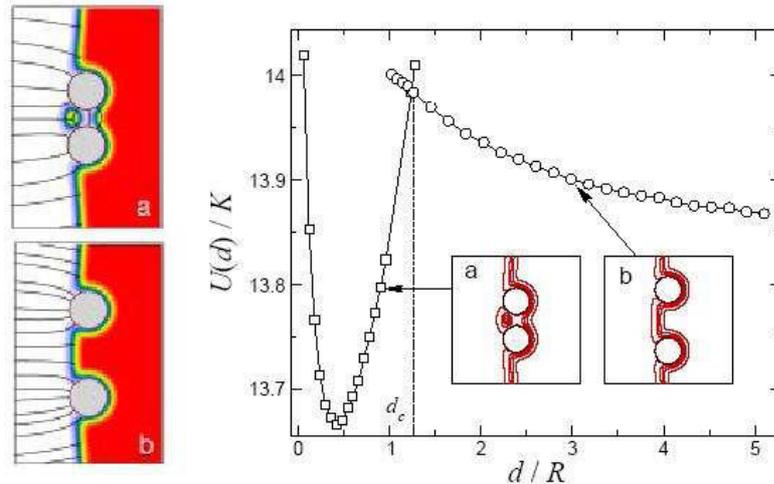


FIGURE 4.14 – Schémas du directeur et du paramètre d'ordre pour des cylindres infinis piégés à l'interface nématique-isotrope (à gauche). À droite, allure du potentiel d'interaction construit à partir des simulations numériques [70].

4.3 Un rôle des effets multi-corps ?

L'analyse précédente montre que le potentiel d'interaction de paire d'origine élastique permet de décrire les interactions entre deux particules à longue distance. Une question pertinente se pose : en présence de plusieurs particules, y-a-t-il un effet multi-corps ? Cette question a été soulevée récemment dans le cas des gouttes de glycérol [72] par Pergamenschik où il présente des arguments théoriques pour démontrer l'importance des effets multi-corps dans la formation de structures hexagonales. Dans une réponse à l'article d'Oettel qui soulignait l'impossibilité d'expliquer les pas des réseaux par les effets capillaires trop faibles dans les interactions de paire, Pergamenschik a proposé qu'ils redevenaient pertinents dans une approche multi-corps. Pour tester la validité du potentiel de paire mesuré précédemment dans la formation des structures hexagonales, nous avons étudié la cristallisation des colloïdes sous l'effet d'un confinement par la gravité.

4.3.1 Observations

Pour confiner les colloïdes, nous avons déposés une densité faible de particules à la surface d'une couche de nématique courbée à ancrage homéotrope, sur un substrat silanisé avec du DMOAP. Pour éviter le démouillage du 5CB en contact avec le silane, le substrat est entouré par des anneaux de verre qui provoquent une légère déformation de l'interface air-nématique, puisque l'angle de contact du 5CB avec le verre n'est pas de 90° (voir Fig. 4.15). Le système est ensuite mis au repos.

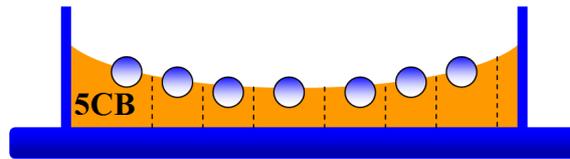


FIGURE 4.15 – Dispositif expérimental de l'étude des effets multi-corps.

En raison de la gravité, les colloïdes convergent vers le fond de la cuvette au cours du temps. Après plusieurs semaines (entre 3 et 4 semaines), le système est à l'équilibre. Les particules forment ainsi de larges cristaux de symétrie hexagonale avec un pas variable du réseau r en fonction de la distance x par rapport au centre (voir Fig. 4.16). Le centre de la cuvette est principalement composé de larges agrégats. Au voisinage des agrégats, dans la partie centrale, le cristal présente une période proche de la distance r_a d'équilibre instable, mais en s'éloignant du centre de la cuvette, la période augmente. En ajoutant d'autres particules, l'état d'équilibre du système change, et les zones d'agrégats s'élargissent due à la pression causée par les nouveaux colloïdes. Un exemple de variation du pas du réseau r en fonction de la distance au centre x est donné par Fig. 4.17.

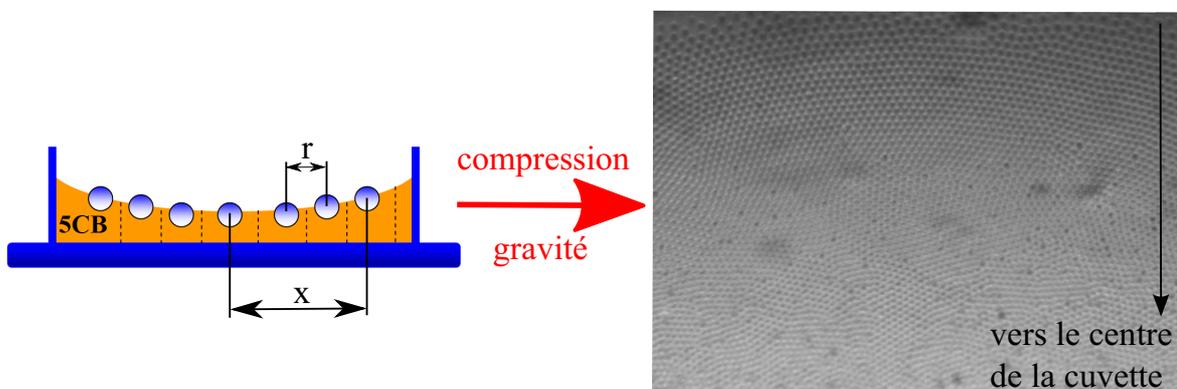


FIGURE 4.16 – Rôle de la force de gravité dans la formation des cristaux.

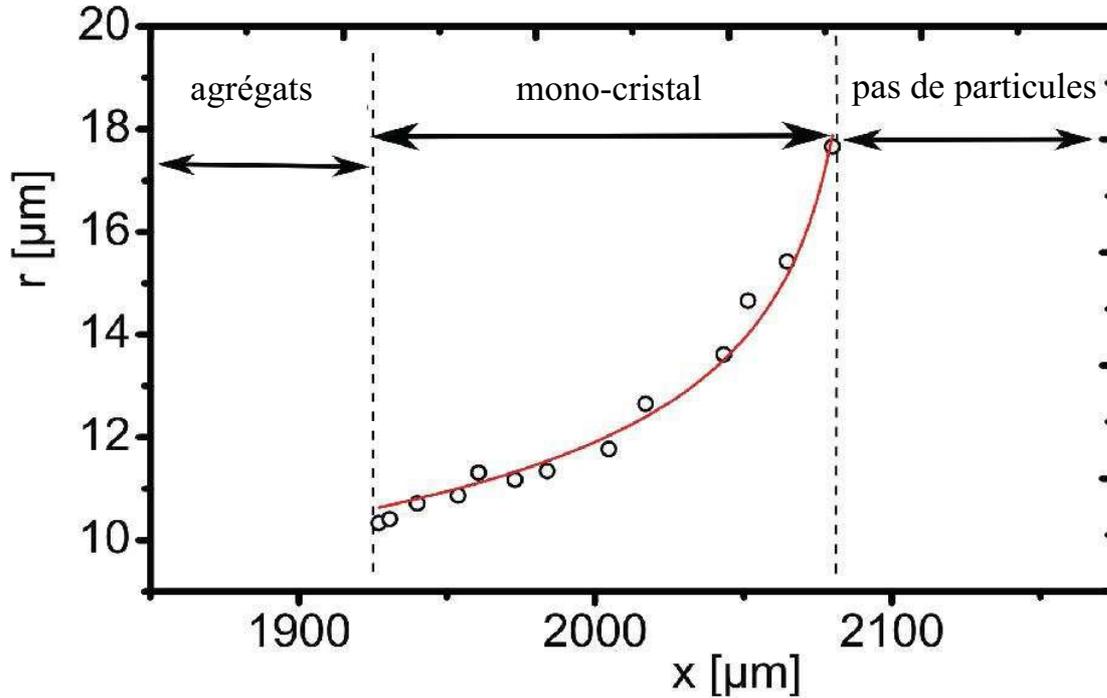


FIGURE 4.17 – Variation du pas du réseau en fonction de la distance par rapport au centre. La ligne rouge représente l'ajustement de la courbe expérimentale par le modèle théorique de la variation du pas du réseau.

4.3.2 Modèle de la variation du pas du réseau

Le potentiel de paire permet d'expliquer qualitativement la présence d'agrégats au centre de l'échantillon et l'évolution du pas du réseau. En effet la gravité tend à collecter les particules au centre de l'échantillon. L'existence du potentiel répulsif repousse cependant les particules entre elles, à travers l'existence d'une pression 2D Π . Ce n'est qu'au centre où le poids cumulé de tous les colloïdes est suffisant pour qu'ils s'approchent en-deçà de r_a et forment donc des agrégats. Plus on s'éloigne du centre, plus le poids cumulé des colloïdes diminue et la distance entre particules augmente sous l'effet de la répulsion élastique.

L'état d'équilibre d'une bande de particules de densité $n(x)$, située entre x et $x + dx$ (voir Fig. 4.18), est ainsi dû à la compétition entre la force de gravité ($\Delta m g \sin(\theta) n(x) dx$) projetée sur l'interface inclinée d'un angle θ par rapport à l'horizontale, et la variation de pression ($\Pi(x + dx) - \Pi(x)$) induite par la répulsion élastique. On obtient alors :

$$\Delta m g \sin(\theta) n(x) = -\frac{d\Pi(x)}{dx} \quad (4.37)$$

avec Δm la masse effective des particules piégées (en tenant compte des forces d'Archimède), $\theta \approx \alpha x \ll 1$ la pente de l'interface parabolique (déduite à partir de la mesure

de sa topographie).

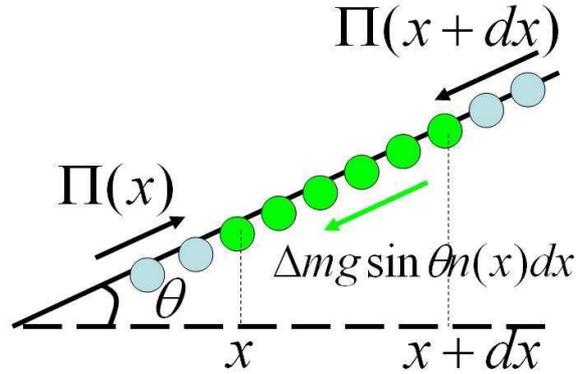


FIGURE 4.18 – Bilan des forces sur une bande de particules de densité $n(x)$, située entre x et $x + dx$ et piégées à une interface air-nématique inclinée.

Dans un arrangement de symétrie hexagonale, de pas r , la densité $n(x)$ des particules est donnée par :

$$n(x) = \frac{2}{\sqrt{3}r^2}. \quad (4.38)$$

Dans l'hypothèse où la pression Π répulsive est reflétée principalement par l'interaction de paire, la variation de l'énergie de paire totale dE_T induite par la pression Π sur un élément de surface dS est donnée par :

$$dE_T = -\Pi dS. \quad (4.39)$$

Dans le cas d'une symétrie hexagonale de pas r , la surface occupée par une particule est :

$$S = \frac{\sqrt{3}r^2}{2} \quad (4.40)$$

donc, pour cet élément de surface, on a :

$$dS = \sqrt{3}r dr \quad (4.41)$$

soit :

$$dE_T = -\Pi\sqrt{3}r dr. \quad (4.42)$$

D'un autre côté, la variation de l'énergie totale associée à une particule est donnée par la somme de la variation des énergies de paire E_p tel que :

$$dE_T = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 dE_p = 3dE_p. \quad (4.43)$$

A partir des Eq. 4.42 et Eq. 4.43, on peut écrire :

$$3dE_p = -\Pi\sqrt{3}r dr \quad (4.44)$$

soit :

$$\Pi = -\frac{\sqrt{3}}{r} \frac{dE_p}{dr}. \quad (4.45)$$

Les Eq. 4.31, Eq. 4.37 et Eq. 4.38 conduisent alors à :

$$r = (A - Bx^2)^{\frac{1}{5}} \quad (4.46)$$

avec A une constante d'intégration et B donnée par :

$$B = \frac{\Delta mg \alpha}{756 \pi K \beta^2 R^6} \quad (4.47)$$

Nous avons testé cette approche simple en ajustant la courbe de la dans la Fig. 4.17 avec l'expression obtenue. On trouve un excellent accord avec $B \approx 1.1 \cdot 10^{31} \text{ m}^{-7}$, pour une valeur de $\alpha=92.2\text{m}^{-1}$ (mesurée à partir du profil de l'interface), ce qui conduit à $\beta \approx 1.4$ pour une masse volumique $\rho_{bille} \approx 2\text{g.cm}^{-3}$ (donnée par le fournisseur des colloïdes Bangslabs) et une masse volumique du CLN $\rho_{5CB} \approx 1 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette valeur est en accord avec celle mesurée directement dans le potentiel de paire entre deux colloïdes.

Pour conclure, nous avons montré dans ce paragraphe que le potentiel d'interaction de paire dans la partie répulsive est suffisant pour décrire la cristallisation des colloïdes à l'interface air-nématique. Il n'est donc pas utile de faire appel à un potentiel d'origine multi-corps pour obtenir le pas du réseau. Il est par contre évident qu'à courte distance (principalement dans la zone attractive du potentiel de paire) que des effets multi-corps sont présents. Des études complémentaires sont nécessaires pour caractériser la nature exacte de la formation des agrégats amorphes, mais pour le moment ce régime est probablement lié à une reconfiguration locale du directeur autour des colloïdes lorsqu'ils sont très proches.

4.4 Conclusion

En conclusion, nous avons décrit le comportement de colloïdes micrométriques à ancrage homéotrope, à l'interface air-cristal liquide nématique. Nous avons déterminé le potentiel de paire par méthodes optiques. Il est formé d'une partie attractive à courte distance et d'une partie répulsive à longue portée séparées par une région d'équilibre instable. Ce potentiel permet d'expliquer quantitativement le diagramme observé et la formation de structures hexagonales. La partie répulsive est de nature purement élastique mais l'origine de la partie attractive reste encore une question ouverte.

Troisième partie

Vers des Géométries Complexes : Utilisation de la Microfluidique

Chapitre 5

Colloïdes aux interfaces de coques nématiques

Nous avons vu dans les chapitres précédents qu'une organisation bidimensionnelle de colloïdes pouvait être observée à l'interface air-nématique. L'obtention de réseaux hexagonaux, différents des chaînes de colloïdes habituellement observées en volume, résulte de l'élasticité du nématique au voisinage de la surface qui permet de structurer les colloïdes dans le plan. Un autre type de structuration colloïdale à l'aide d'un nématique a été largement discutée au cours de ces dernières années. Il s'agit de la capture contrôlée et l'organisation de colloïdes par les défauts topologiques d'un nématique. Différentes expériences ont été menées en étudiant l'interaction entre une inclusion colloïdale et un défaut topologique (une ligne de disinclinaison), capable d'attirer le colloïde et le piéger [98,99].

Nous nous proposons dans cette partie de réexaminer la possibilité de fonctionnaliser les défauts topologiques présents à la surface d'une couche fine de nématique, pour imiter le comportement de certains éléments chimiques (colloïde univalent, bivalent, trivalent...) [100]. Nous étudions donc le comportement de particules colloïdales à la surface d'une coque fine de nématique. Dans un premier temps, nous présentons la technique expérimentale de microfluidique qui a permis de réaliser les doubles émulsions et contrôler leurs épaisseurs. Dans un second temps, nous étudions la capture des particules à ancrage homéotrope à la surface des coques de nématiques, de textures planaires et d'épaisseurs variables. Nous décrivons enfin les différentes configurations topologiques des coques en présence des particules et nous discutons le rôle respectif de l'épaisseur des coques, l'élasticité du nématique ainsi que le poids des colloïdes dans leur localisation à l'équilibre.

5.1 Présentation des coques nématiques

La richesse des structures des défauts topologiques et leurs transformations dans le cas des gouttes simples de CL, s'élargit lorsque le nématique est confiné entre deux surfaces sphériques : une goutte d'eau piégée à l'intérieur d'une goutte de nématique par exemple. Cette structure est appelée coque ou double émulsion. Les conditions aux limites concernant le directeur \vec{n} dans le cas des coques de nématique peuvent être contrôlées d'une façon indépendante pour chacune des deux surfaces courbées [26]. La coque peut donc présenter une texture homéotrope, planaire ou hybride. Dans ce qui suit, nous nous focalisons au cas des coques dont les conditions d'ancrage sont planaires (sur les deux surfaces intérieure et extérieure).

5.1.1 Configurations topologiques des coques

Comme nous l'avons signalé dans le chapitre 1, les textures d'équilibre résultent de la compétition entre l'ancrage du directeur aux interfaces, l'élasticité du CL ainsi que les contraintes topologiques. Dans le cas d'une coque nématique de texture planaire, le théorème de Poincaré-Hopf impose une charge topologique totale $s = +2$ à la surface de chaque sphère (intérieure et extérieure). La conservation de cette charge conduit à la présence de défauts à la surface du nématique, dont la configuration dépend essentiellement de la taille de la goutte extérieure (de rayon R_1) relativement à la taille de la goutte intérieure (de rayon R_2) [27, 102]. Pour $R_2/R_1 < 0.5$, la coque est caractérisée par la présence de deux paires de « boojums », une paire pour chaque surface sphérique, alignées le long d'un diamètre de la goutte la plus large. Lorsque la masse volumique du fluide intérieur ρ_{int} est différente de celle du 5CB (ρ_{5CB}), la goutte intérieure se déplace vers le haut (si $\rho_{int} < \rho_{5CB}$) ou bien vers le bas (si $\rho_{int} > \rho_{5CB}$). A densités égales ($\rho_{int} \approx \rho_{5CB}$), la goutte intérieure localisée au centre de la goutte extérieure présente un état d'équilibre instable, elle peut donc se déplacer dans n'importe quelle direction, pour minimiser l'énergie élastique du CL [27]. Ceci donne naissance à une inhomogénéité de la couche nématique (voir Fig. 5.1 à droite).

Lorsque R_1 et R_2 sont de même ordre ($R_1 \approx R_2$), de nouvelles configurations topologiques apparaissent avec la présence d'autres types de défauts [27]. Ces nouvelles configurations doivent toujours conserver la condition d'une charge topologique totale $s = +2$, à la surface de chaque sphère. Pour satisfaire ces conditions, trois cas distincts ont été observés expérimentalement [27] :

- une première configuration avec quatre lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$

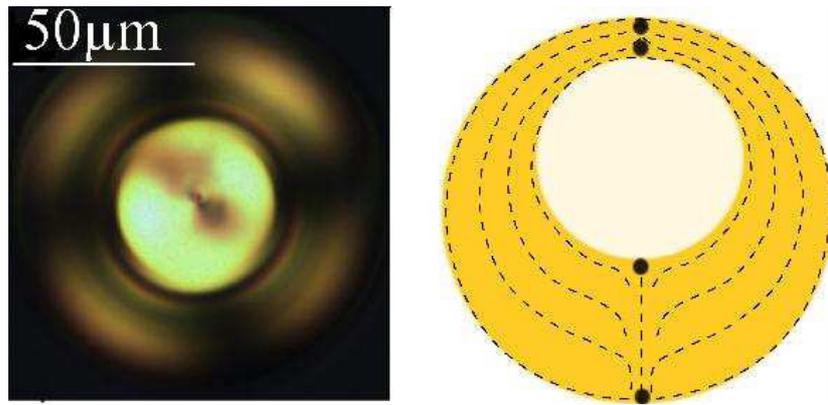


FIGURE 5.1 – Coque épaisse de nématique avec une structure bipolaire en présence de deux défauts $+1$ localisés le long d'un diamètre de la goutte la plus large [26].

reliant les deux sphères intérieure et extérieure (voir Fig. 5.2-a).

- une deuxième configuration avec une paire de boojums de charge $s = +1$ (un défaut sur chaque sphère) et deux lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$ reliant les deux sphères intérieure et extérieure (voir Fig. 5.2-b).
- une troisième configuration avec deux paires de boojums $s = +1$, une paire sur chaque sphère (voir Fig. 5.2-c).

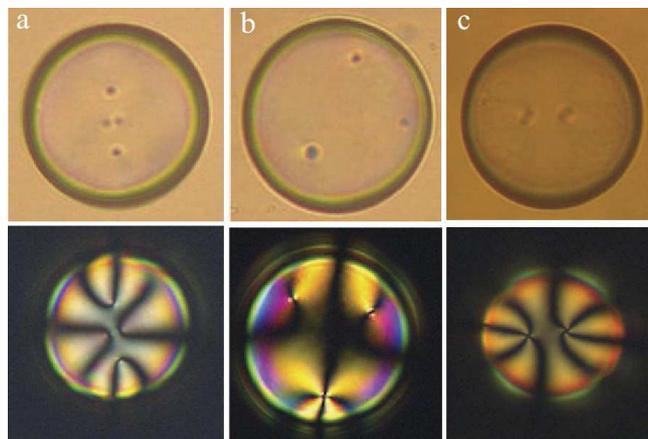


FIGURE 5.2 – Différentes structures topologiques dans la configuration planaire des coques de nématique : a- en présence de 4 lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$ reliant les deux sphères de la coque. b- En présence d'une paire de boojums de charge $s = +1$ (un défaut sur chaque sphère) et deux lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$ reliant les deux sphères de la coque. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$, une paire sur chaque sphère [27].

Tous ces défauts topologiques sont localisés dans la partie mince de la couche nématique où l'énergie élastique est minimale.

5.1.2 Coques nématiques très fines

La perspective d'imiter le comportement de quelques éléments chimiques avec un nombre différent de liaisons chimiques (univalent, bivalent, trivalent...), en utilisant des objets micrométriques, peut permettre un contrôle sans précédent des propriétés des matériaux micro-structurés [103]. Une possibilité théorique pour réaliser ceci est d'enrober des particules sphériques par une couche fine de nématique [100] et fonctionnaliser les défauts topologiques induits par le confinement sphérique. Le nombre et l'arrangement de ces défauts peuvent varier d'une structure à l'autre, fournissant une flexibilité du contrôle des interactions entre les particules ainsi enrobées.

Dans une étude expérimentale récente, Lopez-Leon et ses collaborateurs [101] ont montré qu'en variant l'épaisseur de la couche nématique d'une coque planaire, il est possible de contrôler l'orientation et le nombre des défauts topologiques, comme ce qui est prédit par la théorie. Ces défauts peuvent être conçus pour générer les géométries : linéaire (sp), trigonale (sp^2) et tétraédrale (sp^3) des liaisons de carbone. Ceci donne la possibilité de fabriquer des objets avec des capacités de liaisons directionnelles.

Lorsque les coques de nématiques sont très fines (bidimensionnelles), une nouvelle organisation des défauts topologiques est observée [101]. Pour les structures caractérisées par 4 lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$, la structure tétraédrale prédite par la théorie est observée expérimentalement (voir Fig. 5.3-a). Lorsque la configuration topologique est caractérisée par deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ et une paire de boojums de charge $s = +1$, ces défauts forment un triangle isocèle (voir Fig. 5.3-b). Finalement lorsque la coque présente deux paires de boojums de charge $s = +1$, ces derniers maximisent leur distance de séparation et s'alignent le long du diamètre de la double émulsion (voir Fig. 5.3-c).

Ces nouvelles organisations de défauts topologiques ouvrent des perspectives pour induire de nouvelles interactions directionnelles entre particules dans le cas où elles sont piégées par les défauts topologiques, comme par exemple la formation d'une structure diamant par les coques nématiques (formation de molécules géantes) par auto-assemblage, due aux interactions entre les colloïdes piégés par les défauts, arrangés d'une façon tétraédrique (voir Fig. 5.4).

Ce chapitre est centré sur l'exploration de l'utilisation des coques nématiques pour localiser des particules sur une sphère. Dans un premier temps, nous avons reproduit les dispositifs millifluidiques pour créer des coques nématiques. Dans un second temps, nous avons exploré le piégeage et le confinement des colloïdes sur leurs interfaces.

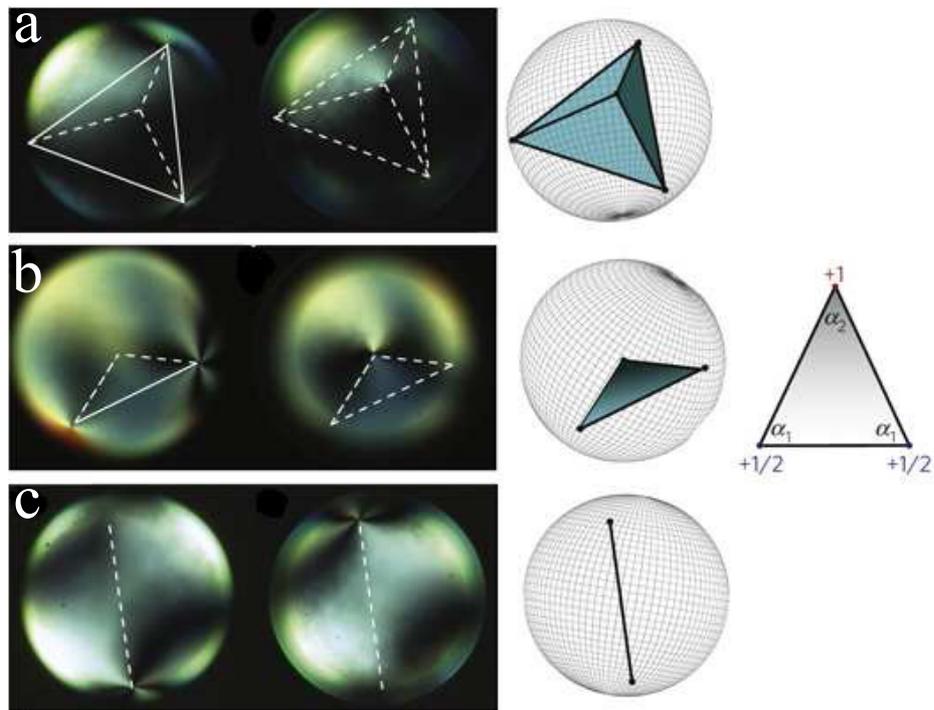


FIGURE 5.3 – Arrangement des défauts topologiques dans les coques nématiques bidimensionnelles : a- en présence de 4 lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$, b- en présence de 3 défauts, deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ et une paire de boojums de charge $s = +1$. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$ [101].

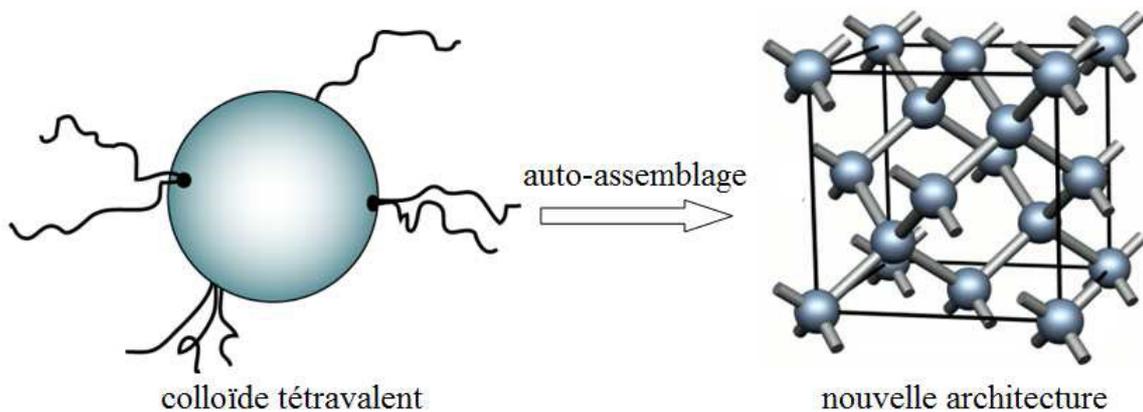


FIGURE 5.4 – Formation de nouvelles architectures à partir du phénomène d'auto-assemblage des colloïdes tétravalents.

5.2 Réalisation des coques : Technique de microfluidique

La microfluidique est la science et la technologie des systèmes manipulant des petits volumes de fluides en utilisant des canaux de la dimension de quelques dizaines de micromètres. C'est une discipline portant sur les écoulements de fluides simples ou complexes dans des microsystèmes fabriqués à l'aide de nouvelles techniques de microfabrication héritées de la micro-électronique par exemple ou bien en utilisant des systèmes axisymétriques à l'aide de micro-capillaires en verre. En tant que science, la microfluidique englobe l'étude des phénomènes et la mécanique des fluides à l'échelle micrométrique.

Le système expérimental étudié dans cette partie permet la fabrication des coques nématiques de texture planaire. La réalisation des doubles émulsions se fait en utilisant un dispositif expérimental de micro-capillaires axisymétriques.

5.2.1 Dispositif expérimental axisymétrique

Le mélange de deux fluides non miscibles est à l'origine de la formation d'une émulsion, définie par la dispersion d'une goutte d'un fluide dans un autre. Lorsqu'un troisième fluide est introduit à l'intérieur de cette émulsion, une double émulsion ou une coque se forme. Plusieurs techniques de microfluidique sont disponibles pour fabriquer les coques, une de ces techniques est l'utilisation de micro-capillaires axisymétriques. C'est une méthode permettant la fabrication de doubles émulsions en une seule étape et le contrôle des tailles des gouttes intérieures et extérieures [104].

Le principe de la technique repose sur l'injection de trois fluides formant la double émulsion au même moment. Le dispositif expérimental est formé de deux capillaires cylindriques imbriqués dans un capillaire carré dont le diamètre extérieur des capillaires cylindriques est égal au diamètre intérieur du capillaire carré. Ceci assure un bon alignement des capillaires et forme une géométrie coaxiale (voir Fig. 5.5). Le fluide intérieur est injecté à travers le premier tube cylindrique, appelé tube d'injection (représenté à droite dans la Fig. 5.5). Le fluide intermédiaire est injecté à travers la région extérieure du tube d'injection et forme un flux coaxial à sa sortie (fluide représenté en jaune dans la Fig. 5.5). Le fluide extérieur est injecté à travers la région extérieure du capillaire cylindrique dans la direction opposée appelé tube de collection (représenté à gauche dans la Fig. 5.5). Les trois fluides sont forcés de passer dans l'orifice de sortie du tube de

collection. Cette géométrie permet de former un flux hydrodynamique coaxial responsable de la formation des coques nématiques si le système est bien centré. Il est aussi possible de générer des émulsions simples en arrêtant l'injection du fluide intérieur.

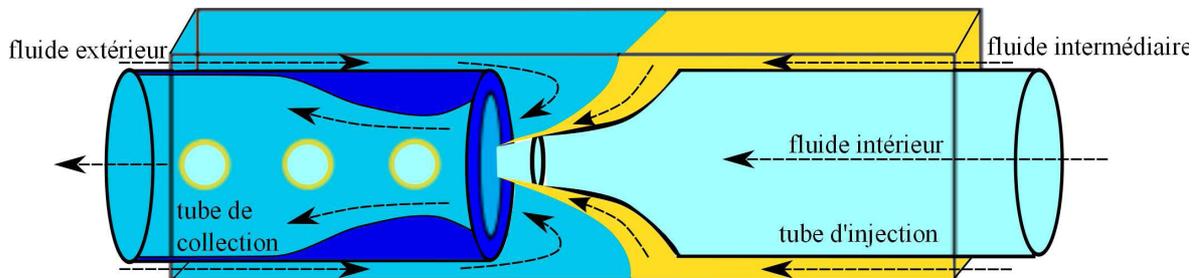


FIGURE 5.5 – Schéma du dispositif micro-capillaires coaxial utilisé pour fabriquer les coques nématiques.

La réalisation expérimentale des dispositifs de micro-capillaires est généralement très délicate et doit être effectuée avec une très bonne précision, puisque les écoulements sont très sensibles au centrage des deux tubes d'injection et de collection. Pour réaliser ces dispositifs, nous avons utilisé des capillaires carrés de verre dont le diamètre intérieur est de 1mm et des capillaires cylindriques de même diamètre extérieur (on s'assure tout d'abord que ces capillaires cylindriques peuvent être introduits dans le capillaire carré). Ils sont ensuite lavés avec l'éthanol et de l'eau pure pour enlever la plupart des poussières. A l'aide d'une étireuse de micro-pipettes (modèle P-97 Sutter Instrument Co.), les capillaires cylindriques sont étirés et coupés en deux. Les paramètres de l'étireuse (température de chauffage, force d'étirement, vitesse d'étirement, durée et pression) sont ajustés pour obtenir une sortie conique, qui fait un angle de 15° avec l'axe du capillaire. Nous utilisons ensuite une micro-forge pour contrôler la taille et la géométrie des orifices des deux tubes. Les diamètres des orifices varient entre 40 et $200\mu\text{m}$. Pour améliorer la forme des orifices (éliminer les défauts suite à l'utilisation de la micro-forge), nous utilisons du papier abrasif très fin ou bien une flamme. Nous silanisons ensuite le tube d'injection à l'aide du Triméthoxy(octadécyl)silane. Cette étape de silanisation est très importante pour le processus de fabrication des coques. Elle aide le nématique à former un flux coaxial autour de l'orifice qui injecte le fluide intérieur (le 5CB préfère s'écouler sur le verre silanisé que d'être en contact avec l'eau). Les capillaires sont ensuite introduits à l'intérieur du capillaire carré (fixé sur une plaque de verre), de telle sorte que les deux tubes soient bien centrés et que la distance qui les sépare soit à peu près égale au $2/3$ du diamètre de l'orifice de collection (voir Fig. 5.6). Ce réglage doit être très fin et doit se faire sous microscope optique. A

l'aide de la colle optique, le système est fixé (on vérifie toujours qu'il reste centré et coaxial). Les extrémités des capillaires sont connectés par des aiguilles de seringues et des tubes en teflon pour avoir les trois entrées d'injection (fluides intérieur, intermédiaire et extérieur) et la sortie de collection. Le système est entouré enfin par la colle Epoxy pour éviter les fuites au cours des expériences. Une fois que le dispositif expérimental est solide, on le nettoie en injectant de l'eau pure à l'intérieur plusieurs fois, pour éliminer les poussières restantes. Les trois fluides sont ensuite injectés à l'aide des pousse-seringues (PHD2000 Infusion Harvard Apparatus) qui permettent de contrôler leurs débits avec une précision de l'ordre du microlitre par heure ($\mu\text{L}/\text{h}$). Tous les fluides sont filtrés avant utilisation pour éviter les poussières. Au cours de nos expériences, on se limite à des dispositifs dont les diamètres des orifices des tubes d'injection et de collection sont respectivement proches de 40 et $80\mu\text{m}$, afin d'éviter les problèmes de bouchage avec les colloïdes (voir Fig. 5.6).

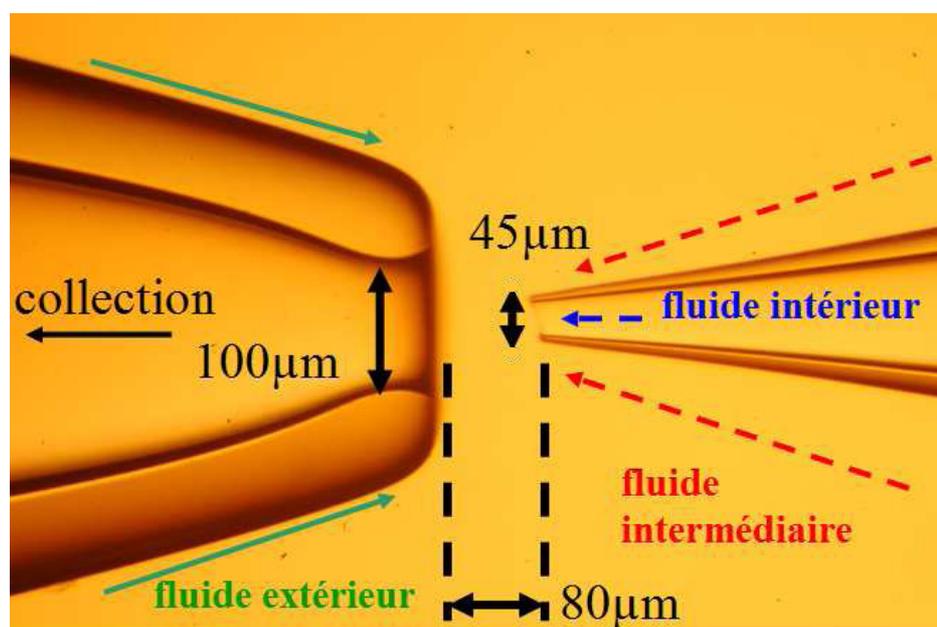


FIGURE 5.6 – Photo du dispositif micro-capillaire coaxiale utilisé pour fabriquer des coques nématiques.

Le système est placé sous microscope optique polarisant équipé d'une caméra rapide Phantom, permettant de visualiser le processus de fabrication des coques en direct (voir Fig. 5.7).

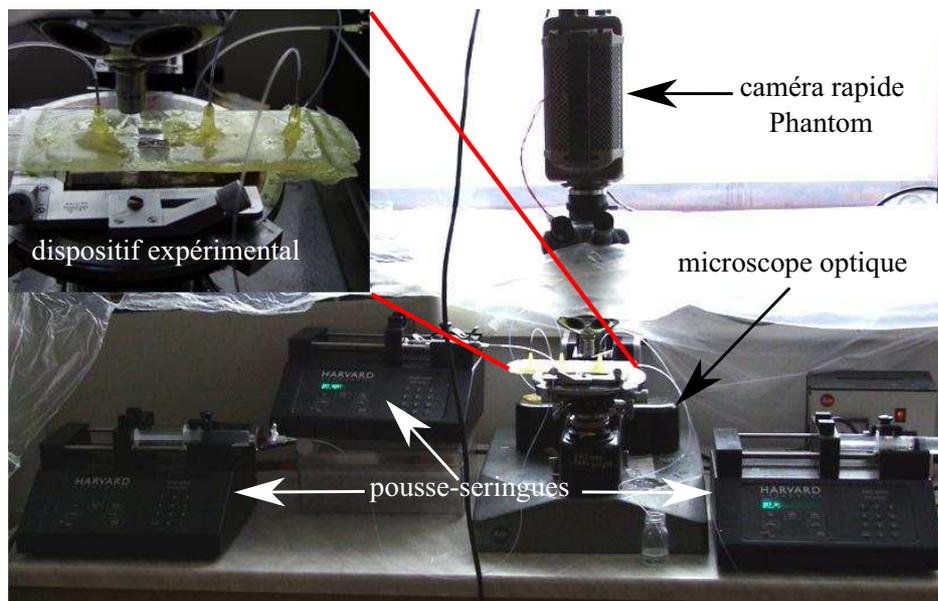


FIGURE 5.7 – Photo du système expérimental de microfluidique utilisé pour fabriquer des coques nématiques.

5.2.2 Fabrication des coques planaires

Pour fabriquer des coques nématiques planaires, nous utilisons généralement comme fluide intérieur une solution aqueuse d'eau pure contenant 1% d'alcool polyvinylique (PVA), le 5CB comme fluide intermédiaire et un mélange de 75mL d'eau pure, 150mL de glycérol et 25mL d'une solution aqueuse d'eau pure contenant 10% de PVA, comme fluide extérieur. L'utilisation du PVA à l'intérieur et à l'extérieur de la coque assure la stabilité de la double émulsion et force le nématique à adopter un ancrage planaire. Le choix du PVA est très important pour la fabrication des coques et aussi pour le dispositif expérimental, car s'il est de trop grand poids moléculaire, il peut former des filaments qui bouchent le dispositif et le rendent inutilisable après quelques heures d'utilisation. L'ajout du glycérol est nécessaire pour augmenter la viscosité de la solution extérieure (condition importante pour fabriquer les coques [104]). Ces solutions sont ensuite filtrées et injectées simultanément par des seringues à l'aide des pousse-seringues. Plusieurs régimes sont possibles en fonction des débits des différents fluides. Pour chaque dispositif, les débits sont modifiés jusqu'à l'obtention d'un régime stable de fabrication des coques nématiques. Ainsi pour le dispositif principalement utilisé, les débits varient entre 0.4 et 1mL/h pour le fluide intérieur, entre 0.1 et 0.3mL/h pour le fluide intermédiaire et entre 5 et 25mL/h pour le fluide extérieur. Ces intervalles varient d'un dispositif expérimental à un autre, à chaque fois il faut effectuer le réglage pour trouver les bons paramètres de fabrication des coques.

Deux régimes permettent la fabrication des coques nématiques en fonction des débits [104], le premier est dit « dripping » produisant des coques très monodisperses à l'entrée du tube de collection (voir Fig. 5.8 à droite). Ce régime est obtenu pour un débit de fluide extérieur variant entre 5 et 15 mL/h. Le deuxième régime est dit « jetting » produisant un long jet à l'intérieur du tube et qui forme des coques irrégulières en se cassant (voir Fig. 5.8 à gauche). Il est obtenu pour un débit de fluide extérieur variant entre 15 et 25 mL/h. Ces deux mécanismes sont reliés et la transition de l'un vers l'autre peut se faire en variant le débit du fluide extérieur Q_{ext} . Le régime « dripping » est généralement obtenu pour Q_{ext} faible et le « jetting » pour Q_{ext} élevé. Notant aussi que la taille des coques peut être contrôlée en variant les débits des fluides intermédiaire Q_{intm} et intérieur Q_{intr} . Au cours de ces expériences nous avons travaillé en régime « dripping » afin d'obtenir des coques monodisperses.

25 ml de eau +10% PVA

+ 150 ml de glycérol

+ 75 ml d'eau purc

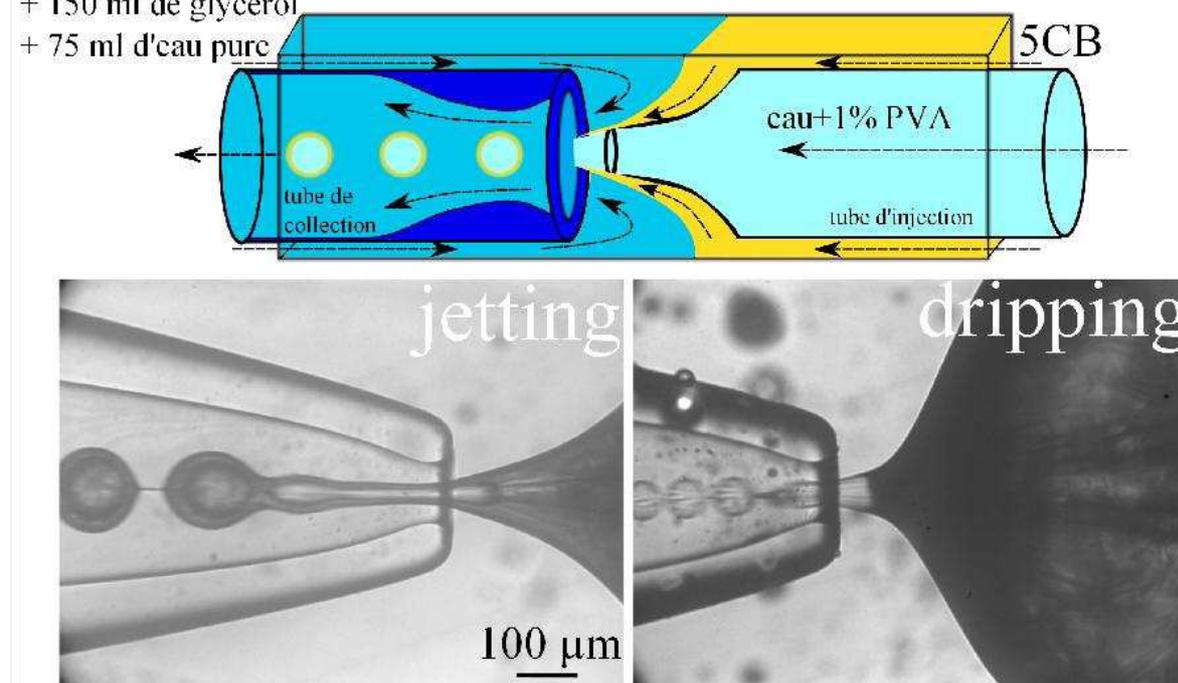


FIGURE 5.8 – Photos des deux régimes de fabrication des coques nématiques, à gauche le régime « jetting » et à droite le régime « dripping ». Dans le régime « jetting » les débits des fluides sont $Q_{intr}=1\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.28\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=25\text{mL/h}$. Dans le régime « dripping » les débits des fluides sont $Q_{intr}=1\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.28\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=10\text{mL/h}$.

L'injection des trois fluides simultanément, le bon centrage du dispositif expérimental et le réglage des débits permettent la fabrication des coques planaires monodisperses de nématique. Avec ces paramètres, le diamètre typique des coques fabriquées est de

100 μm pour une épaisseur de 12 μm (voir Fig. 5.9). En augmentant le débit du fluide extérieur Q_{ext} et en diminuant le débit du 5CB nous arrivons à fabriquer des coques plus petites de diamètres 60 μm et d'épaisseur voisine de 7 μm . Ce sont les tailles les plus petites qu'on arrive à fabriquer directement à l'aide du dispositif. C'est la limite expérimentale de la fabrication des doubles émulsions, car en augmentant encore Q_{ext} , on passe d'un régime stable de fabrication des doubles émulsions vers un régime instable. La mesure des épaisseurs des coques se fait en déterminant la différence entre les diamètres des gouttes intérieures et extérieures de la coque, par focalisation à l'aide d'un microscope optique, ou bien en mesurant la différence du chemin optique due à la biréfringence pour les coques les plus fines à l'aide d'un compensateur basculant.

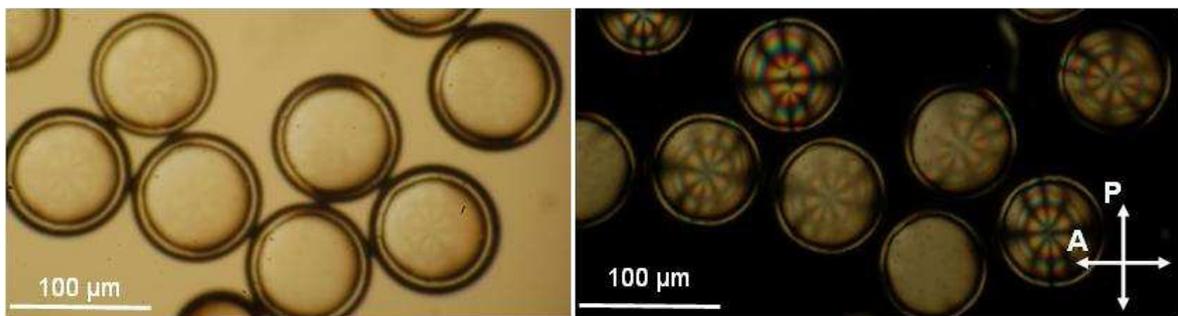


FIGURE 5.9 – Photos de coques nématiques fabriquées en régime « dripping » ($Q_{intr}=0.4\text{mL/h}$, $Q_{intm}=0.1\text{mL/h}$ et $Q_{ext}=5\text{mL/h}$). Les coques sont de diamètres 70 μm et d'épaisseur 12 μm . Image en fond clair à gauche et entre polariseurs croisés à droite.

5.2.3 Variation de l'épaisseur des coques

En pratique, la méthode de microfluidique coaxiale permet de fabriquer des coques dont l'épaisseur est supérieure ou égale à 7 μm comme nous l'avons signalé précédemment. Cependant, il est possible de diminuer cette épaisseur en augmentant le volume de la goutte intérieure par gonflement une fois que la coque est fabriquée (passage de l'eau du milieu extérieur vers l'intérieur). Cette méthode repose sur la création d'une différence de pression osmotique entre les deux phases aqueuses à l'intérieur et à l'extérieur de la coque, en introduisant du sel CaCl_2 à l'intérieur de la coque [101]. Pour équilibrer cette différence de pression, l'eau passe de l'extérieur vers l'intérieur de la coque. En contrôlant la concentration de CaCl_2 , on peut faire varier l'épaisseur de la coque nématique (voir séquence représentée dans la Fig. 5.10). Notons aussi que ce processus est réversible, c'est à dire qu'il est possible de dégonfler les coques en inversant le fluide intérieur (contenant du sel) avec le fluide extérieur.

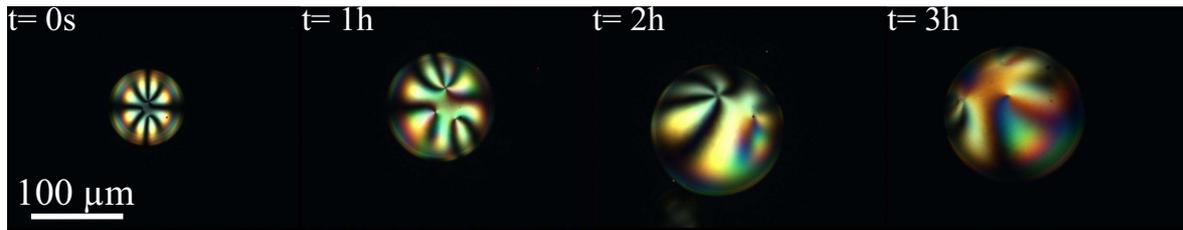


FIGURE 5.10 – Séquence de gonflement d'une coque nématique due à la différence de pression osmotique à l'intérieur et à l'extérieur de la double émulsion.

Expérimentalement, pour réaliser la séquence précédente, nous avons remplacé le fluide intérieur par une solution aqueuse contenant 1% de PVA et 40% de CaCl_2 et nous avons gardé le même fluide extérieur. Après leur fabrication, les coques sont introduites dans des solutions aqueuses contenant 1% de PVA. Ces coques de diamètres initiaux autour de $60\mu\text{m}$ et d'épaisseurs de l'ordre de $7\mu\text{m}$ gonflent au cours du temps (l'eau passe de l'extérieur vers l'intérieur pour équilibrer la différence de la pression osmotique) jusqu'à atteindre une taille entre 150 et $200\mu\text{m}$ et une épaisseur autour de $2\mu\text{m}$ (voir Fig. 5.11). Ces coques fines sont stables pendant plusieurs semaines (même quelques mois). Pour effectuer des observations, quelques échantillons sont gardés dans des capillaires en verre fermés des deux côtés pour éviter l'évaporation de l'eau. Ceci assure la stabilité des coques et augmente leur durée de vie.

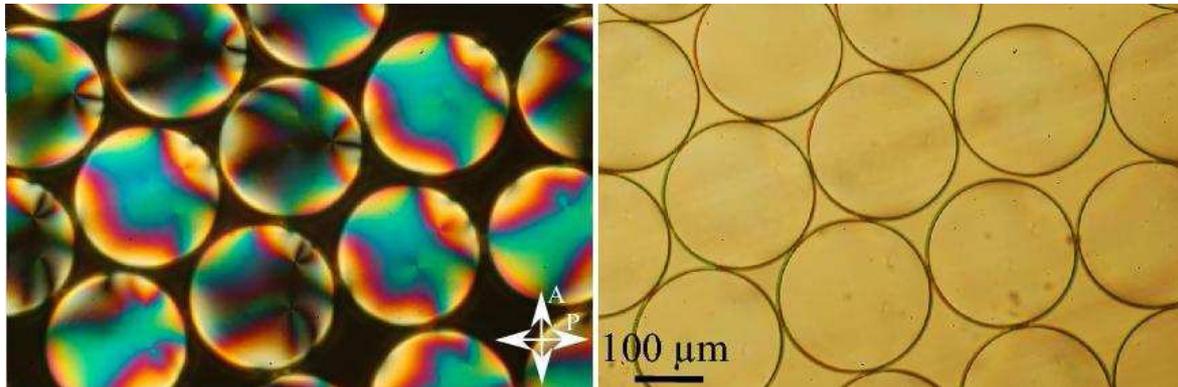


FIGURE 5.11 – Photos typiques de coques nématiques très fines après quelques jours de gonflement. La taille des coques est de l'ordre de $200\mu\text{m}$ et leur épaisseur autour de $2\mu\text{m}$. Image entre polariseurs croisés à gauche et fond clair à droite.

5.2.4 Textures des coques fabriquées

Les coques nématiques planaires que nous avons fabriquées présentent différentes textures en fonction de leurs épaisseurs. Pour des épaisseurs de l'ordre de $3\mu\text{m}$, trois

types de configurations qui ressemblent à celles présentées par Fernandez-Nieves et ses collaborateurs [27] ont été observés (voir Fig. 5.12). La goutte intérieure de la coque n'est pas localisée au centre de la goutte extérieure, elle se déplace vers le bas, étant donné que le fluide intérieur contenant du sel (solution aqueuse contenant 1% de PVA et 40% de CaCl_2 de masse volumique $\rho_{int} \approx 1.21\text{g.cm}^3$) est plus dense que le 5CB ($\rho_{5CB} \approx 1\text{g.cm}^3$) et le fluide extérieur ($\rho_{ext} \approx 1.14\text{g.cm}^3$). Les défauts topologiques migrent donc vers la partie fine de la coque, vers le bas, pour minimiser leurs énergies. Lorsque les coques sont très fines (des épaisseurs inférieures à $1\mu\text{m}$), leur comportement est similaire à celui des coques véritablement bidimensionnelles : la couche de nématique est plus ou moins homogène et les défauts topologiques s'organisent de façons tétraédrique ou triangulaire, identiques à celles décrites dans la référence [101] (voir un exemple de coque bidimensionnelle Fig. 5.13).

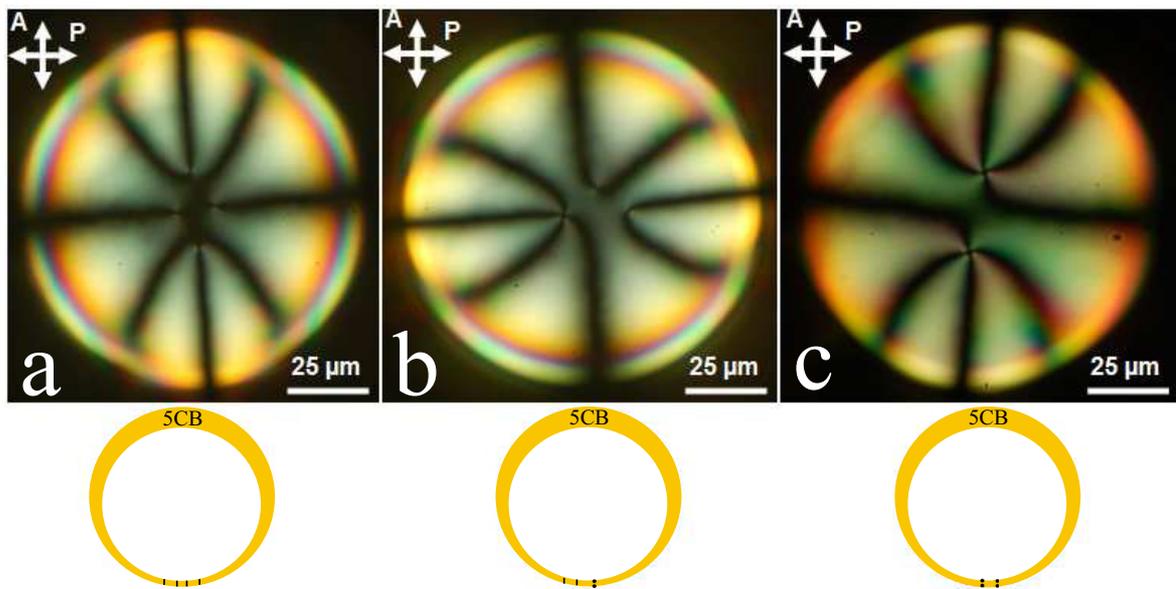


FIGURE 5.12 – Différentes structure topologiques dans la configuration planaire des coques de nématique : a- en présence de 4 lignes de disinclinaisons de charge $s = +\frac{1}{2}$. b- En présence d'un défaut ponctuel de charge $s = +1$ sur chaque sphère et deux lignes de disinclinaison de charge $s = +\frac{1}{2}$. c- En présence de deux paires de boojums de charge $s = +1$, une paire pour chaque sphère. Tous les défauts sont localisés en bas de la coque. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

5.3 Piégeage des colloïdes à la surface des coques

Une fois les techniques de fabrication des doubles émulsions et le contrôle de leurs épaisseurs maîtrisées, nous avons étudié dans un second temps le piégeage des colloïdes

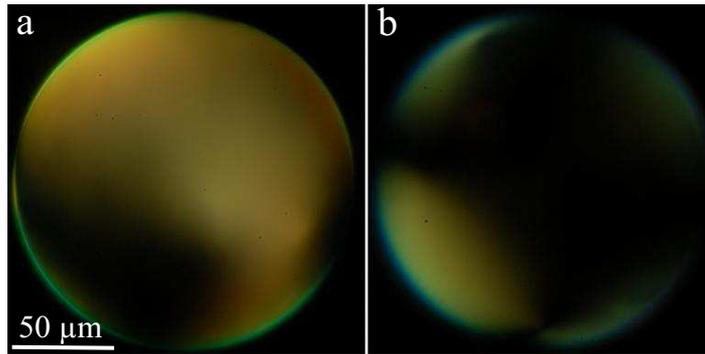


FIGURE 5.13 – Exemple d’une coque fine bidimensionnelle d’épaisseur $0.5\mu\text{m}$, pour une focalisation a- sur l’hémisphère inférieur et b- sur l’hémisphère supérieur de la coque. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

à ancrage homéotrope à la surface des coques nématiques planaires fines.

5.3.1 Réalisation expérimentale

Expérimentalement, nous avons vu qu’il est facile de piéger des colloïdes à la surface d’une goutte simple de nématique tout en les introduisant dans le CL et en les agitant. Cette agitation permet aux particules de passer à la surface des gouttes et d’être capturées à l’interface fluide isotrope-nématique. Cette approche a été utilisée tout en fabriquant des coques avec la méthode décrite dans le paragraphe précédent.

Pour piéger des colloïdes à la surface d’une coque nématique planaire, nous avons dispersé sous ultra-sons des billes de silice à ancrage homéotrope, de diamètre $4\mu\text{m}$ dans le 5CB. Nous travaillons à faible densité de particules (3% de colloïdes dans du 5CB) pour contrôler le nombre de colloïdes piégés. Dans un premier temps, nous avons vérifié qu’il est possible de fabriquer des coques stables contenant des colloïdes piégés dans la couche de nématique, tout en gardant les mêmes fluides extérieur (mélange de 75mL d’eau pure, 150mL de glycérol et 25mL d’une solution aqueuse d’eau pure contenant 10% de PVA) et intérieur (solution aqueuse d’eau pure contenant 1% de PVA). La Fig. 5.14-a montre les premières réalisations de coques avec des colloïdes. Ces particules restent piégées même en diminuant l’épaisseur du nématique (de l’ordre de $7\mu\text{m}$) en augmentant le débit du fluide extérieur et en diminuant le débit du 5CB (voir Fig. 5.14-b).

Dans un second temps, nous avons diminué l’épaisseur des coques en remplaçant le fluide intérieur par une solution aqueuse contenant 1% de PVA et 40% de CaCl_2 . Ces coques gonflent au cours du temps et diminuent leurs épaisseurs, pour donner au bout de quelques heures des coques avec des épaisseurs inférieures à la taille des

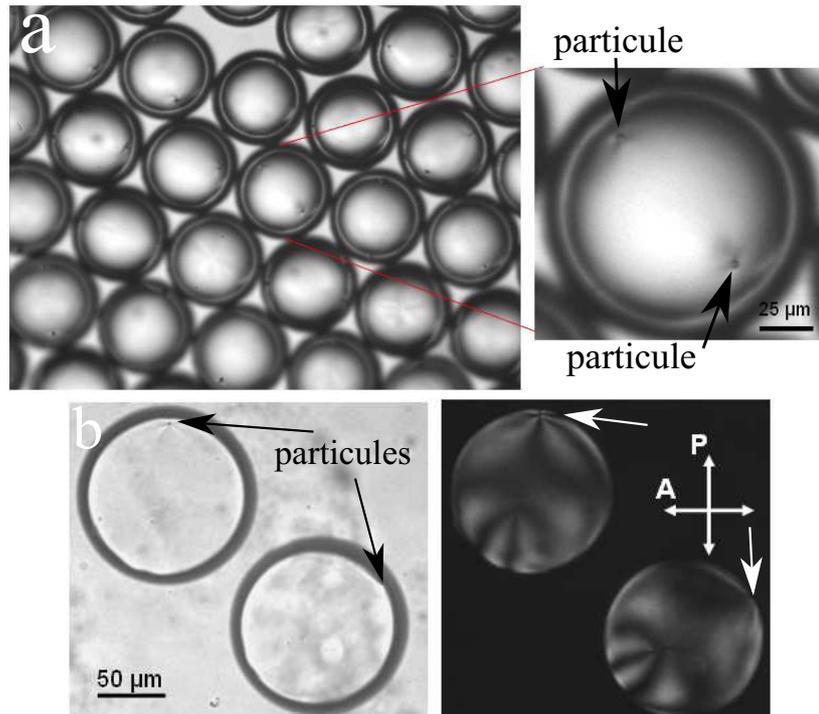


FIGURE 5.14 – a- Des coques nématiques d'épaisseurs $15\mu\text{m}$ avec des colloïdes de diamètres $4\mu\text{m}$ piégés. b- Des coques nématiques plus fines d'épaisseur $7\mu\text{m}$ avec des colloïdes piégés à l'interface fluide isotrope-nématique.

colloïdes piégés (entre 1 et $3\mu\text{m}$). Ces doubles émulsions sont stables pendant plusieurs semaines (un mois). Ceci prouve que les particules sont bien capturées à l'interface fluide isotrope-nématique de la coque puisque leur taille est supérieure à l'épaisseur du film nématique.

Dans ce qui suit nous nous focalisons à l'étude du comportement colloïdale à la surface des coques nématiques planaires fines d'épaisseur entre 3 et $1\mu\text{m}$.

5.3.2 Caractéristiques des coques avec colloïdes

Les systèmes expérimentaux étudiés dans cette partie ont été obtenus en contrôlant la taille des coques de nématique, les conditions d'ancrage ainsi que la densité des colloïdes piégés par la technique de microfluidique et le contrôle des paramètres de pressions osmotiques. Les observations ont été effectuées à l'aide d'un microscope optique polarisant équipé d'une platine de régulation thermique. Les observations se sont déroulées à température ambiante (21°C). Les tailles des coques sont comprises entre 150 et $200\mu\text{m}$ et leurs épaisseurs entre 0.8 et $3\mu\text{m}$ (après gonflement). La densité de colloïdes piégés à la surface des doubles émulsions est très faible, elle est de l'ordre de un ou deux colloïdes par coque.

L'observation des textures entre polariseur et analyseur croisés permet de vérifier que l'ancrage planaire sur les coques est conservé. Néanmoins, la présence de PVA et de glycérol ne modifie pas l'ancrage homéotrope des particules solides assuré par le silane. Les textures analysées correspondent en effet à des textures 2D observées autour d'un colloïde à ancrage homéotrope (voir Fig. 5.15). A l'échelle de la coque, la charge topologique autour d'une particule est variable ($+1/2$, $+1$, 0). A l'échelle locale, l'ancrage homéotrope est cependant respecté sur les particules, ce qui donne une charge locale $+1$. Si la charge totale est différente de $+1$, un défaut associé se retrouve à courte distance du colloïde de manière à obtenir une charge totale $+1/2$ (Fig. 5.15-a et -b) ou 0 (Fig. 5.15-e et -f).

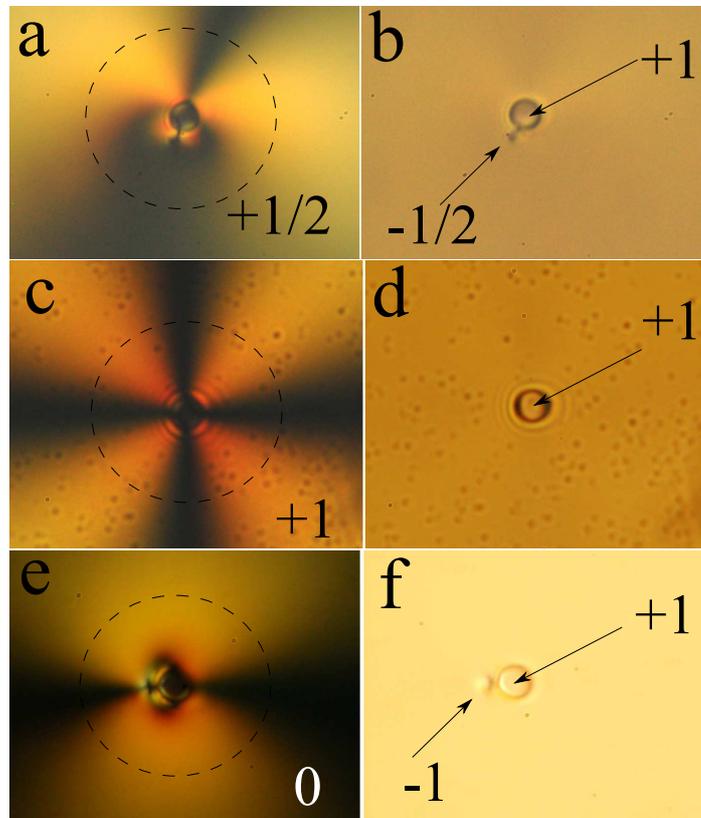


FIGURE 5.15 – Textures 2D autour d'un colloïde individuel à ancrage homéotrope piégé à la surface d'une coque planaire. a, b- Dans le cas d'une charge totale $+1/2$, c, d- dans le cas d'une charge totale $+1$ et e, f- dans le cas d'une charge totale nulle. Les images a, c et e sont prises entre polariseurs croisés. Les images b, d et f sont prises en un fond clair.

En général, le piégeage des colloïdes se traduit par une perturbation des configurations topologiques observées en absence de particules. De nouvelles structures ont été observées, chacune d'entre elles est caractérisée par un nombre de défauts de types bien définis. Nous avons classé ces nouvelles structures en deux catégories, une première

formée par des coques qui présentent des configurations qui n'ont pas été observées dans les études expérimentales précédentes [27, 101]. La deuxième est donnée par de nouvelles géométries liées à l'organisation des défauts. Pour bien décrire l'influence de la présence de colloïdes à la surface des coques, nous nous limiterons dans la suite au cas de très faible densité de particules : un ou deux colloïdes par double émulsion.

a) Nouvelles textures

Dans le cas de nouvelles structures (voir Fig. 5.16-a et Fig. 5.16-b), des configurations par exemple avec des défauts de charge $s = +2$ (voir Fig. 5.16-a) ou $s = +3/2$ (voir Fig. 5.16-b) ont été observées pour la première fois. Ce type de défaut est généralement accompagné de deux ou plusieurs colloïdes agrégés lorsqu'ils sont capturés à la surface d'une coque fine d'épaisseur inférieure à $1\mu\text{m}$. Ces structures sont stables. Comme nous l'avons signalé précédemment, un colloïde individuel à ancrage homéotrope à la surface d'une coque planaire peut donner naissance à une texture de charge $(+1, +1/2, 0)$. Lorsque deux colloïdes qui portent une même charge ou deux charges différentes s'approchent et s'agrègent, les deux défauts qui les accompagnent s'approchent aussi et entrent en contact. Cela veut dire qu'à courte distance, nous avons deux défauts de charges différentes, très proches l'un de l'autre, mais à longue distance, l'ensemble se comporte comme un défaut de charge $+2$ ou $+3/2$. En augmentant encore le nombre de particules, les configurations topologiques des coques deviennent de plus en plus complexes (voir Fig. 5.16-c, -d, -e et -f), puisque les charges s'accumulent et le système total doit satisfaire la contrainte topologique $s = +2$, imposée par le théorème de Poincaré-Hopf.

b) Réorganisation des défauts

L'influence de la présence d'un colloïde à la surface des coques nématiques ne se limite pas à l'apparition de nouvelles configurations. Si les configurations sont celles observées en absence de colloïdes (par exemple celles de la Fig. 5.12), leur géométrie est modifiée lorsqu'un défaut est porté par une particule. Ainsi lorsque 4 défauts de charge $+1/2$ sont visibles, leurs positions dépendent de la présence de colloïdes. La Fig. 5.17-d et la Fig. 5.17-e montrent la texture d'une coque avec la présence de 4 défauts de charge $+1/2$, dont l'un est éloigné des trois autres car il est accompagné d'un colloïde. La Fig. 5.17-a et la Fig. 5.17-b montrent de même une texture avec deux défauts de charge $+1/2$ localisés dans la partie fine et un défaut de charge $+1$ accompagné d'un colloïde situé dans l'hémisphère supérieur. L'organisation des défauts

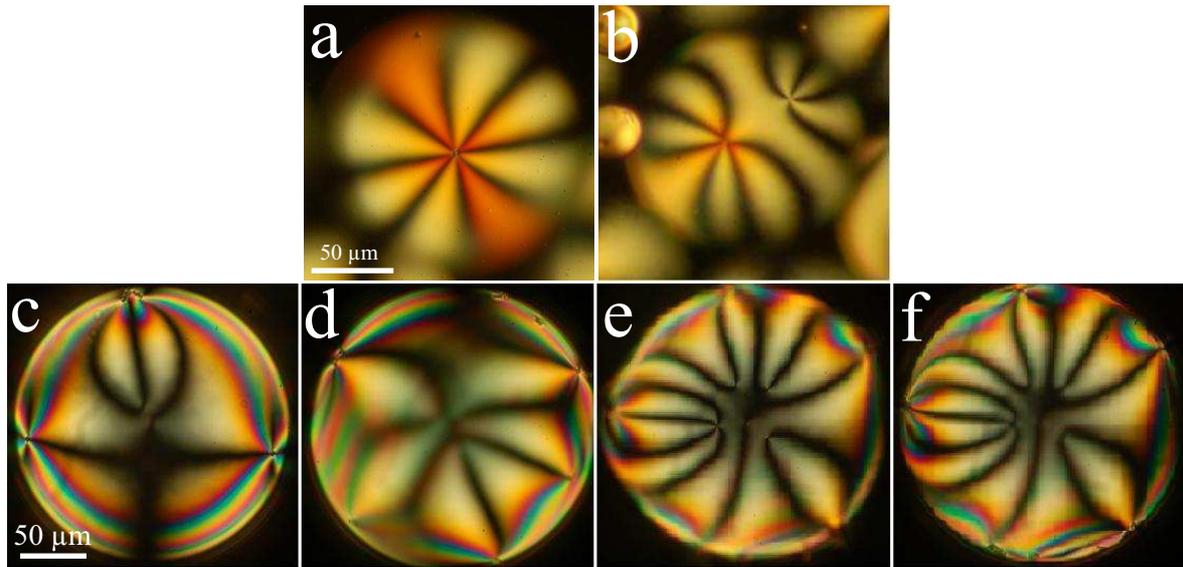


FIGURE 5.16 – Exemple de coques nématiques planaires avec de nouvelles structures topologiques : a- en présence de défaut de charge $s = +2$ et b- en présence de défaut de charge $s = +3/2$. c- d- e- et f- Coques nématiques avec textures complexes en présence de plusieurs colloïdes piégés. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

dans la partie fine de la coque est cependant liée à la position du colloïde (on observe dans la Fig. 5.17-a et -b que les défauts et le colloïde sont tous alignés). En général, les défauts accompagnés de colloïdes ne sont pas localisés dans la partie fine de la coque, ils changent de positions pour accompagner les particules (ce point sera discuté dans le paragraphe suivant). Ceci entraîne l'apparition de nouvelles textures présentant des géométries différentes.

Dans d'autres cas, nous avons constaté que la texture des coques n'est pas perturbée : le colloïde crée localement son défaut associé pour avoir une charge totale nulle. L'ensemble colloïde et contre défaut se comporte donc comme un dipôle élastique. La Fig. 5.18 montre deux exemples de textures de coques non perturbées en présence d'un colloïde créant son contre défaut. Dans tous les cas, colloïdes et défauts associés sont toujours localisés dans l'hémisphère supérieur malgré une masse volumique supérieure à celles du 5CB et des fluides intérieur et extérieur !

5.3.3 Localisation des colloïdes à la surface des coques

Les défauts topologiques à la surface des coques sont toujours localisés dans la partie fine de la couche nématique, c'est à dire dans l'hémisphère inférieur de la coque. Cependant, les observations ont montré qu'à l'équilibre (après quelques jours), les colloïdes sont toujours localisés au-dessus de ces défauts. Ils sont généralement sur

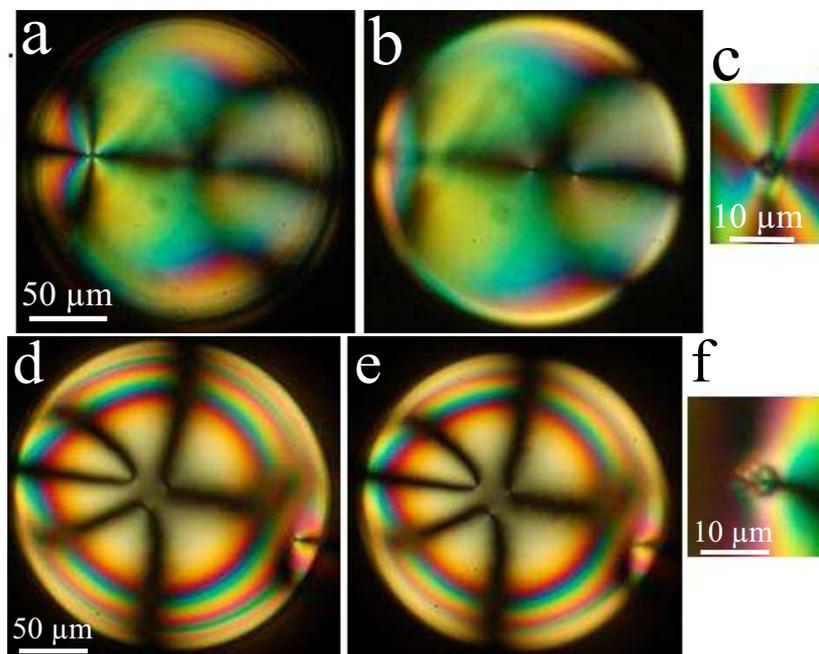


FIGURE 5.17 – En haut : coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde accompagné d'un défaut de charge $s = +1$ (a) au dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ (b). c- zoom sur le colloïde. En bas : Coque nématique planaire avec la présence d'un seul colloïde accompagné d'un défaut de charge $s = +1/2$ (d) en dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ (e). f- zoom sur le colloïde. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

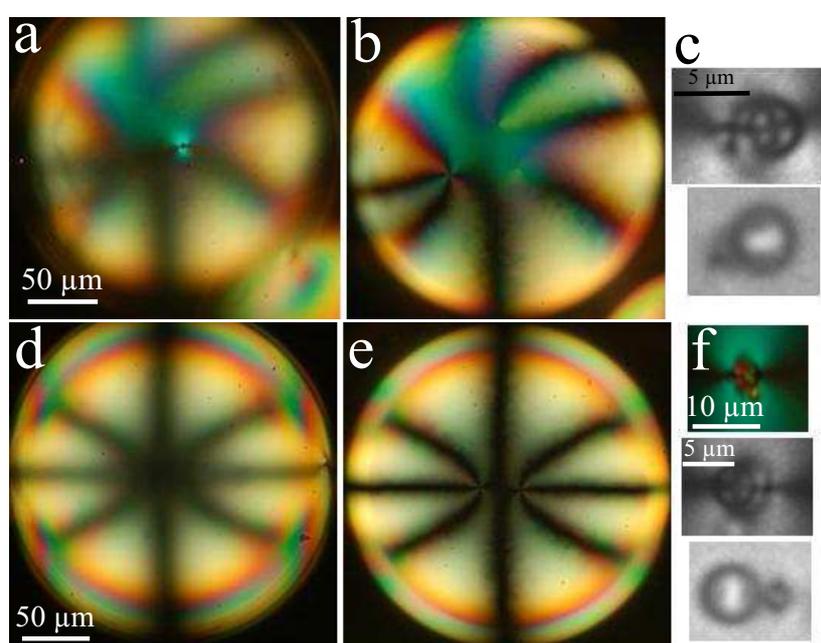


FIGURE 5.18 – En haut : coque nématique planaire avec la présence d’un seul colloïde qui crée son contre défaut (a) en dessus de deux lignes de disinclinaison de charge $s = +1/2$ et une paire de défaut de charge $s = +1$ (b). c- zoom sur le colloïde. En bas : coque nématique planaire avec la présence d’un seul colloïde qui crée son contre défaut (d) en dessus de deux paires de défauts de charge $s = +1$ (e). f- zoom sur le colloïde. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

l'hémisphère supérieur de la coque, malgré une densité supérieure à celles du 5CB et des fluides intérieur et extérieur (masses volumiques $\rho_{coll} \approx 2\text{g.cm}^3$, $\rho_{ext} \approx 1.14\text{g.cm}^3$, $\rho_{int} \approx 1.21\text{g.cm}^3$ et $\rho_{5CB} \approx 1\text{g.cm}^3$). Une série de tests ont permis de préciser ce point :

a) Expérience N°1 :

Pour s'assurer que l'état d'équilibre d'un colloïde localisé au-dessus des défauts topologiques est un état stable, nous avons retourné un capillaire contenant une coque possédant un agrégat de particules piégé à son sommet. Au cours du temps, la goutte intérieure se déplace vers le bas, en raison de la différence de densités entre fluide intérieur et 5CB. Les défauts topologiques migrent vers la partie fine de la couche nématique, en bas. Par contre, l'agrégat se déplace vers le haut jusqu'à retrouver sa position initiale au sommet de la coque. Cette expérience confirme que la localisation des défauts et colloïdes correspond bien à un état d'équilibre stable (voir séquence dans la Fig. 5.19).

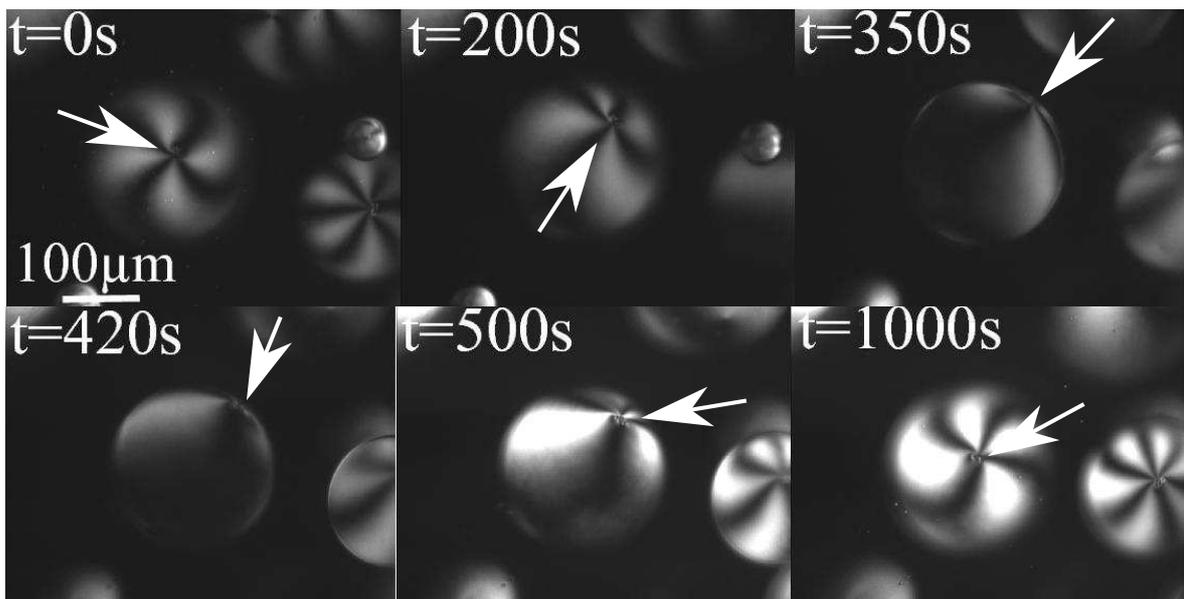


FIGURE 5.19 – Passage d'un agrégat de colloïdes du bas de la coque vers le haut lorsqu'elle est inversée. La flèche indique la position de l'agrégat.

b) Expérience N°2 :

Les observations montrent que lorsque deux colloïdes de même charge topologique sont piégés à la surface d'une coque, ils sont symétriques par rapport à un plan vertical qui passe par le centre de la coque (voir Fig. 5.20) et situés sur un même plan horizontal

dans l'hémisphère supérieur. Ces observations suggèrent que les colloïdes se repoussent via l'élasticité du nématique. Leur position absolue varie cependant d'une coque à l'autre entre l'équateur et le sommet.

Pour vérifier le rôle de l'élasticité du 5CB dans la localisation des colloïdes (la symétrie entre les particules et leurs positions verticales), nous avons placé une coque avec une paire de colloïdes symétriques sur une platine chauffante. La température de l'échantillon a été augmentée lentement (des sauts de 0.5° chaque 10 minutes) jusqu'à atteindre la température de transition nématique-isotrope. Le système est maintenu en phase isotrope pendant plusieurs heures (48 heures), ce qui a permis de suivre la position des particules au cours du temps. Nous avons constaté que les colloïdes ne changent pas de position verticale au cours du temps, ils restent dans le même plan horizontal. En revanche, la symétrie par rapport au plan vertical n'est plus nécessairement respectée.

Cette expérience montre donc que les colloïdes interagissent bien via l'élasticité du nématique. Les particules qui ont une même charge topologique ont tendance à augmenter leur distance de séparation et se localisent d'une manière symétrique. Par contre leur position verticale n'est pas fixée par l'élasticité du CL puisqu'elle est inchangée en phase isotrope.

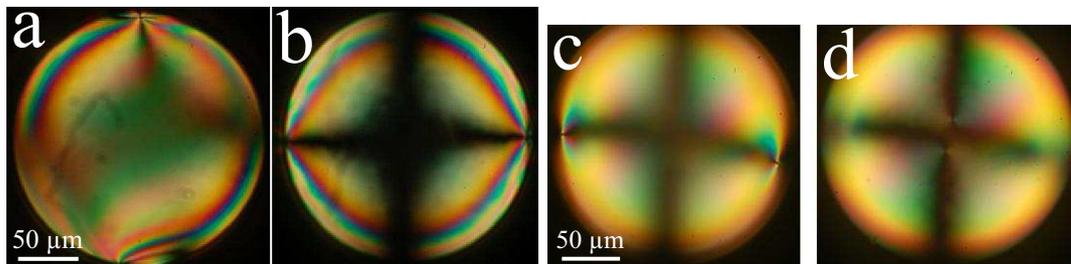


FIGURE 5.20 – a-, b- Quelques exemples de coques nématiques planaires avec deux colloïdes accompagnés de défauts de charge $s = +1$ et localisés à l'équateur. c-, d- Un exemple de coque nématique planaire avec la présence de deux colloïdes accompagnés de défauts de charge $s = +1/2$ et localisés au-dessus de deux défauts de charge $s = +1/2$. Les images sont prises entre polariseurs croisés.

c) Expérience N°3 :

Les observations montrent que la position absolue des particules à la surface des coques varie d'un échantillon à l'autre entre l'équateur et le sommet. Ces positions ne sont pas fixées par l'élasticité du nématique. Pour mieux comprendre le mécanisme à l'origine de la localisation verticale des particules dans l'hémisphère supérieur, nous

avons étudié l'effet du gonflement d'une coque (voir séquence dans la Fig. 5.21). Après leur fabrication, les colloïdes sont localisés initialement à l'équateur des coques. Celles-ci gonflent au cours du temps et les colloïdes se déplacent vers le sommet. En réalisant la même expérience en phase isotrope, nous avons constaté que le comportement est similaire (les colloïdes continuent à monter). Le gonflement des coques se fait à volume constant de CL, donc l'épaisseur de la couche diminue au cours du temps. Ce point nous amène à conclure que la position verticale des particules est liée à l'épaisseur de la coque.

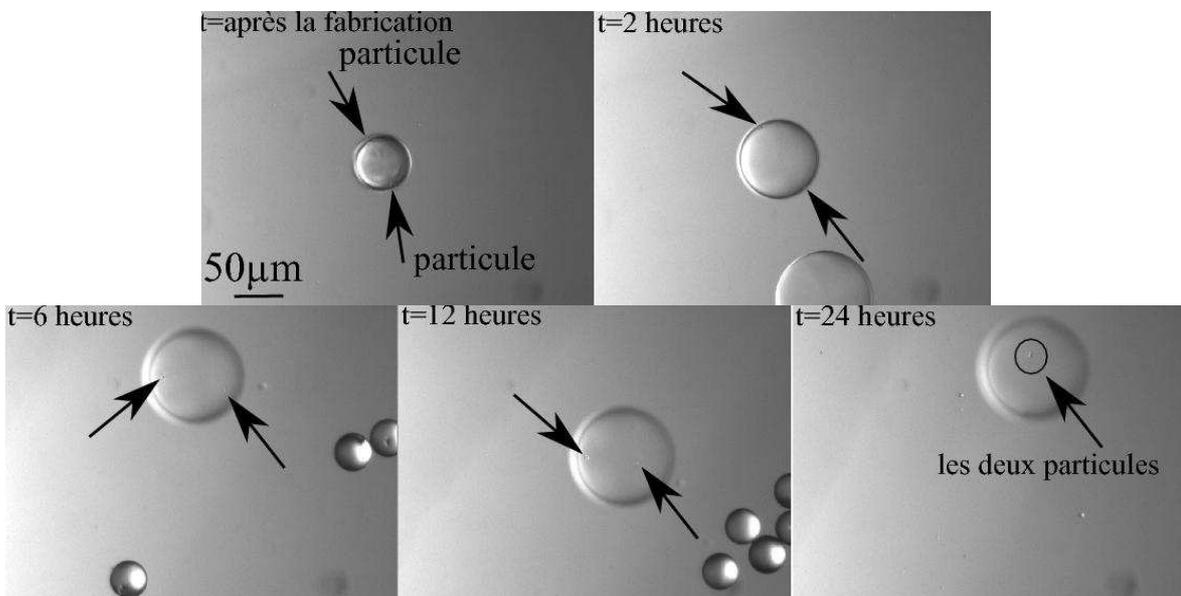


FIGURE 5.21 – Séquence de gonflement d'une coque juste après la fabrication et déplacement des colloïdes vers le sommet lorsque l'épaisseur diminue.

d) Discussion :

Comme nous l'avons indiqué dans la première partie de ce manuscrit, le piégeage d'un colloïde à la surface d'un nématique impose un angle de contact fixe θ , défini par la relation de Young :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_{12}} \quad (5.1)$$

où γ_{12} est la tension de surface nématique-fluide isotrope, γ_1 la tension de surface nématique-particule et γ_2 la tension de surface fluide isotrope-particule.

Nous avons vérifié qu'un colloïde peut être piégé à l'interface nématique-eau+PVA par agitation manuelle d'une émulsion de 5CB+particules dans une solution d'eau+PVA. Au cours du temps, ces colloïdes tombent cependant sous l'effet de gravité. Lorsque le

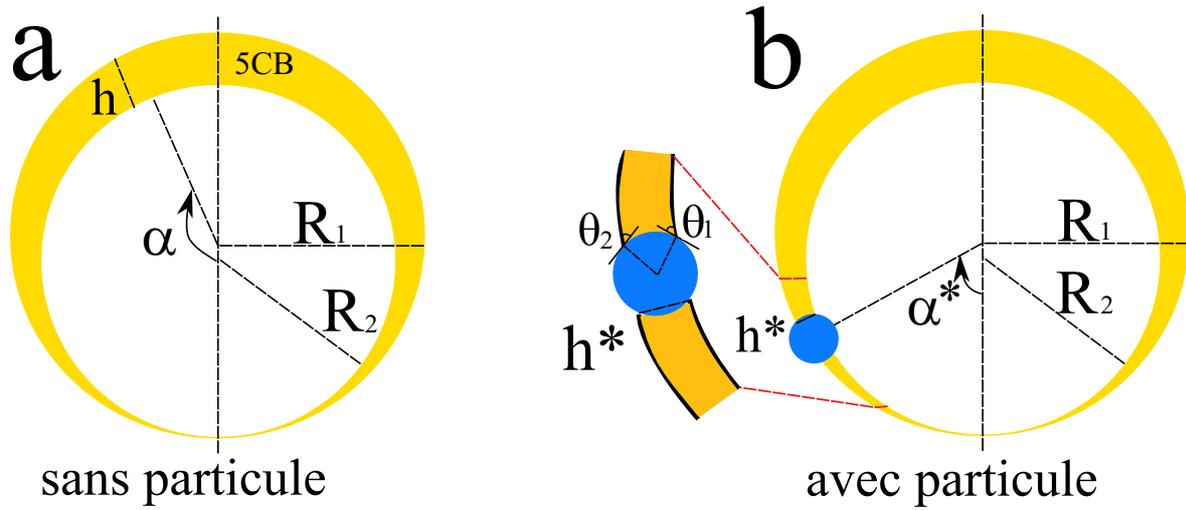


FIGURE 5.22 – Schéma de colloïde piégé aux interfaces d'une coque de nématique avec deux angles de contact fixes.

colloïde est capturé à la surface d'une coque, il reste piégé dans l'hémisphère supérieur des coques d'épaisseur typique $5\mu\text{m}$.

Pour mieux comprendre l'origine de la localisation, il faut rappeler que l'épaisseur de la coque n'est pas homogène en raison des différences de densités des fluides. La goutte intérieure se déplace vers le bas (voir Fig. 5.22-a). En supposant que les gouttes intérieure et extérieure conservent une forme sphérique de rayons voisins R_1 et R_2 , l'épaisseur locale h est donnée par [105] :

$$h \approx (R_1 - R_2)(1 - \cos \alpha) \quad (5.2)$$

avec α , h , R_1 et R_2 définis dans la Fig. 5.22-a.

Nous avons mesuré les épaisseurs des couches h^* aux endroits où les particules sont localisées (voir Fig. 5.22-b). A l'aide du compensateur basculant, on détermine l'épaisseur $2(R_1 - R_2)$ dans la partie épaisse de la coque. L'angle α^* lié à la position du colloïde est déterminé géométriquement à partir des positions X et Y par rapport au centre du colloïde et du rayon $R_1 \approx R_2$. L'épaisseur h^* est donc donnée par :

$$h^* \approx (R_1 - R_2)(1 - \cos \alpha^*) \quad (5.3)$$

Une série de valeurs correspondant à différentes positions entre l'équateur et le sommet sont données dans la Table. 5.1.

Les valeurs trouvées, montrent que les colloïdes sont piégés sur des couches d'épaisseur $h^* \approx 3 \pm 0.4 \mu\text{m}$, inférieures à la taille des particules de rayon R ($h^* < 2R$).

Ce résultat suggère un piégeage du colloïde par les deux interfaces (voir le zoom dans la Fig. 5.22-b) avec deux angles de contact θ_1 et θ_2 . Les deux fluides intérieur et extérieur

N° de la coque	h^* (μm)
1	3.08
2	3.10
3	2.56
4	3.40
5	2.96
6	2.81
7	3.06

TABLE 5.1 – Mesures des épaisseurs des coques dans l’endroit où les colloïdes sont piégés.

étant chimiquement proches, on s’attend alors que $\theta_1 \approx \theta_2 = \theta$. La déformation capillaire est alors minimale lorsque :

$$\theta = \arccos\left(1 - \frac{(2R - h^*)/2}{R}\right) = \arccos\left(\frac{h^*}{2R}\right). \quad (5.4)$$

La valeur mesurée de h^* nous permet d’estimer une valeur de l’angle de contact $\theta \approx 41^\circ$ d’un colloïde à ancrage homéotrope piégé à l’interface fluide isotrope-nématique. Cette valeur est proche de celle mesurée macroscopiquement $\theta \approx 37^\circ$ en déposant une goutte de 5CB sur une lame silanisée (de la même façon que les colloïdes) et en ajoutant la solution de fluide extérieur (ou intérieur).

Il est vraisemblable que seuls les effets capillaires imposent la position verticale d’un colloïde isolé. Ce dernier ira spontanément dans la région d’épaisseur adaptée de manière à minimiser la déformation des deux interfaces. Notons cependant que les colloïdes sont localisés aux sommets des coques très fines, à des épaisseurs inférieures à $1\mu\text{m}$. Dans cette situation, une déformation capillaire est présente.

5.3.4 Interaction colloïde/défaut

Un colloïde à ancrage homéotrope dispersé dans une couche planaire alignée de nématique introduit nécessairement des distorsions du directeur et donne naissance à la formation d’un défaut ponctuel de charge -1 dans son voisinage immédiat de telle sorte que le couple colloïde-défaut se comporte comme un dipôle élastique de charge totale nulle. Dans le cas d’une coque sphérique la contrainte de charge totale nulle est moins forte car des défauts topologiques sont nécessairement présents.

La charge topologique portée par un colloïde isolé $(+1/2, +1, 0)$ est liée à la présence ou l’absence d’un défaut associé. Cette charge n’est pas unique mais imposée lors de

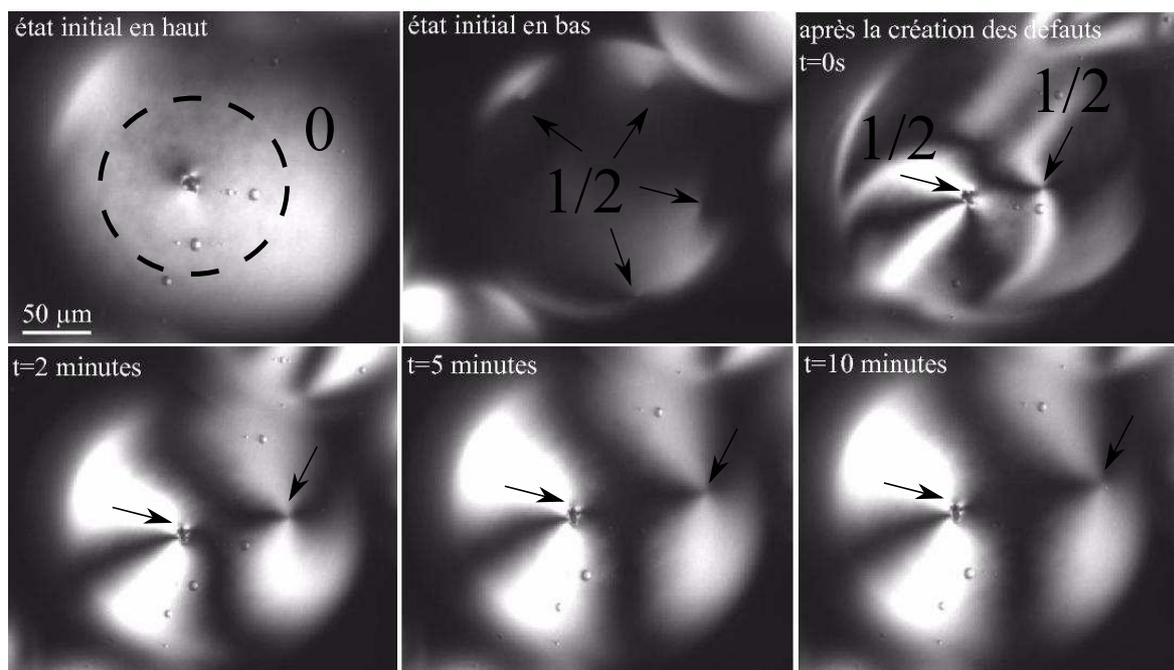


FIGURE 5.23 – Exemple d’une expérience de création de défaut à côté des colloïdes. Après le passage en nématique, deux lignes de disinclinaison apparaissent, une piégée par le colloïde et l’autre se déplace vers la partie fine de la coque.

la fabrication des coques. Elle dépend des autres défauts présents et peut donc être modifiée. En passant en phase isotrope et en refroidissant rapidement, de nombreux défauts topologiques de différents types apparaissent à la surface des coques. Les particules ont tendance à créer spontanément une charge $+1$, mais tout défaut de charge -1 ou $-1/2$ sera piégé, conduisant dans le voisinage immédiat un défaut de charge 0 ou $+1/2$. La séquence représentée dans la Fig. 5.23 montre ainsi qu’à partir d’un dipôle de charge nulle, la transition sous chauffage et refroidissement peut conduire à un défaut de charge $+1/2$ par capture d’un défaut de charge $-1/2$. Les autres défauts passent ainsi dans la partie fine de la coque pour minimiser leur longueur. Un second mécanisme permet d’expliquer la présence de défauts de charges $+2$, $+3/2$ et autres : l’agrégation de particules isolées dans les écoulements microfluidiques. Ce phénomène peut être aussi observé lors du gonflement des coques, deux particules portant une charge $+1$ (voir Fig. 5.24) se déplacent vers le sommet et s’associent pour donner un agrégat qui porte une charge totale $+2$.

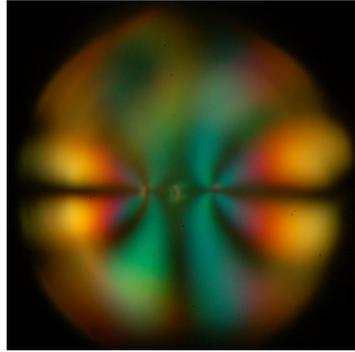


FIGURE 5.24 – Exemple d’une coque avec deux particules qui portent deux défauts de charges $+1$. En diminuant l’épaisseur de la coque, ces deux défauts vont se rapprocher pour donner un défaut de charge total $+2$. L’image est prise entre polariseurs croisés.

5.4 Conclusion

Cette partie nous a permis d’examiner le comportement original de colloïdes piégés sur une interface sphérique présentant un ordre nématique bidimensionnel. A l’aide d’écoulements microfluidiques et en jouant sur des effets osmotiques, il est possible de piéger des colloïdes micrométriques, de densité contrôlée, à la surface de coques nématiques dans une solution aqueuse. Le piégeage de ces particules à la surface des coques perturbe les configurations topologiques observées en absence de colloïdes. De nouvelles structures ont ainsi été observées, chacune d’entre elles étant caractérisée par une configuration de défauts de types bien définis, isolés ou bien portés par un colloïde. Les particules individuelles peuvent spontanément former des couples (colloïdes-défauts) de charge $+1$, 0 ou $+1/2$ et leur localisation sur les coques est pilotée principalement par les effets capillaires qui fixent leur cote verticale.

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette thèse était d'étudier le comportement de particules micrométriques aux interfaces d'un nématique. Une première partie concerne le comportement colloïdal à l'interface plane air-nématique alors que la deuxième partie est centrée sur des interfaces de géométrie complexe, les coques de nématique.

Dans un premier temps, nous avons développé des systèmes expérimentaux modèles et reproductibles afin de bien contrôler la nature chimique de l'interface air-nématique, les angles de contacts, l'ancrage du nématique à la surface des particules ainsi que la densité de particules déposées. Le piégeage de colloïdes individuels à l'interface air-nématique a été ensuite étudié au moyen de diverses techniques expérimentales. Ces techniques ont également permis par la suite de décrire le comportement collectif des colloïdes et d'établir les éléments-clés pilotant le comportement de colloïdes à ces interfaces.

Après leur dépôt à l'interface air-nématique, les particules s'auto-organisent pour former différentes structures bidimensionnelles qui dépendent de l'épaisseur du film nématique et de leur densité surfacique. Dans les couches épaisses, la séquence de phase de colloïdes a montré que leur comportement est gouverné par deux types d'interaction. La première est répulsive à longue distance, responsable de la présence de structures fluides et hexagonales. Elle change brutalement pour devenir attractive à courte distance et conduit alors à la formation de structures amorphes.

La variété des structures observées nous a amené à nous intéresser quantitativement aux potentiels d'interactions colloïdales. Nous nous sommes donc focalisés sur le rôle du nématique dans l'interaction colloïdale, en mesurant le potentiel de paire. L'analyse des résultats expérimentaux ont montré que, pour des épaisseurs importantes, la partie répulsive du potentiel de paire est compatible avec une interaction élastique quadripolaire à longue distance. Elle est suffisante pour décrire la cristallisation des colloïdes et la formation de structures à symétrie hexagonale, à l'interface

air-nématique. Il n'est donc pas utile de faire appel à un potentiel d'origine multi-corps pour obtenir le pas du réseau. Par contre, à courte distance le passage de la répulsion vers l'attraction peut être lié à la texture du directeur autour des colloïdes lorsqu'ils s'approchent. Il est évident que des effets multi-corps sont présents et des études complémentaires sont nécessaires pour caractériser la nature exacte de l'attraction et la formation des agrégats amorphes.

Dans un second temps, nous avons étudié le comportement colloïdal à l'interface fluide isotrope-nématique. A l'aide des écoulements microfluidiques et en variant les paramètres de la pression osmotique du système, nous étions capables de piéger des colloïdes micrométriques, de densité contrôlée, à la surface des doubles émulsions nématiques bidimensionnelles à ancrage planaire. Nous avons montré que la présence des particules perturbe la configuration topologique des coques. De nouvelles structures ont été observées, chacune d'entre elles étant caractérisée par un nombre de défauts de type bien défini. Nous avons ensuite étudié la localisation des colloïdes à la surface des coques qui étaient généralement piégés dans l'hémisphère supérieur. Nous avons montré que cette position verticale est contrôlée par l'épaisseur de la coque tandis que la position horizontale des particules est liée à des effets purement élastiques. Enfin nous avons analysé l'interaction entre colloïdes et défauts topologiques présents à la surface des coques.

Bibliographie

- [1] S. CHANDRASEKHAR. *Liquid Crystals*. Cambridge University Press, second edition, (1992).
- [2] G. FRIEDEL, *Ann. Phys.*, **18**, 273, (1922).
- [3] P. OSWALD and P. PIERANSKI. *Les Cristaux Liquides*. Gordon and Breach, (2000).
- [4] M. KLEMAN and O. D. LAVRETOVICH. *Soft Matter Physics : An Introduction*. Springer-Verlag New York Inc., (2002).
- [5] V. TSVETKOV, *Acta Physicochim (USSR)*, **16**, 132, (1943).
- [6] N. SCHOPOHL and T. J. SLUCKIN, *Physical Review Letters*, **59**, 2582, (1987).
- [7] J. NEHRING and A. SAUPE, *J. Chem. Phys.*, **54**, 337, (1971).
- [8] J. NEHRING and A. SAUPE, *J. Chem. Phys.*, **56**, 5527, (1972).
- [9] P.M. CHAIKIN and T.C. LUBENSKY. *Principles of Condensed Matter Physics*. Cambridge University Press, (1995).
- [10] J. R. KELLY H. MORI, E. C. GARTLAND and P. J. BOS, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 135, (1999).
- [11] M. KLEMAN. *Points. Lignes. Parois*. Ed. Phys., (1977).
- [12] M. PAPOULAR and A. RAPINI, *Solid State Communications*, **7**, 1639, (1969).
- [13] P.S. DRZAIC. *Liquid Crystal Dispersions*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, (1995).
- [14] R. ONDRISCRAWFORD, E. P. BOYKO, B. G. WAGNER, J. H. ERDMANN, S. ZUMER and J. W. DOANE, *Journal of Applied Physics*, **69**, 6380, (1991).
- [15] O. D. LAVRETOVICH, *Liquid Crystals*, **24**, 117, (1998).
- [16] O. O. PRISCHEPA, A. V. SHABANOV and V. Y. ZYRYANOV, *Jetp Letters*, **79**, 257, (2004).

- [17] V. Y. ZYRYANOV, M. N. KRAKHALEV and O. O. PRISHCHEPA, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, **489**, 273, (2008).
- [18] K. R. AMUNDSON and M. SRINIVASARAO, *Physical Review E*, **58**, 1211, (1998).
- [19] V. K. GUPTA, J. J. SKAIFE, T. B. DUBROVSKY and N. L. ABBOTT, *Science*, **279**, 2077, (1998).
- [20] J. M. BRAKE and N. L. ABBOTT, *Langmuir*, **23**, 8497, (2007).
- [21] M. V. KURIK and O. D. LAVRENTOVICH, *Jetp Letters*, **35**, 444, (1982).
- [22] J. IGNES-MULLOL, J. CLARET, R. ALBALAT, J. CRUSATS, R. REIGADA, M. T. M. ROMERO and F. SAGUES, *Langmuir*, **21**, 2948, (2005).
- [23] A. FERNANDEZ-NIEVES, D. R. LINK, D. RUDHARDT and D. A. WEITZ, *Physical Review Letters*, **92**, 105503, (2004).
- [24] H. REN, S. H. LEE and S. T. WU, *Applied Physics Letters*, **95**, 241108, (2009).
- [25] T. LOPEZ-LEON and A. FERNANDEZ-NIEVES, *Physical Review E*, **79**, 021707, (2009).
- [26] T. LOPEZ-LEON and A. FERNANDEZ-NIEVES, *Colloid and Polymer Science*, **289**, 345, (2011).
- [27] A. FERNANDEZ-NIEVES, V. VITELLI, A. S. UTADA, D. R. LINK, M. MARQUEZ, D. R. NELSON and D. A. WEITZ, *Physical Review Letters*, **99**, 157801, (2007).
- [28] G. SKACEJ and C. ZANNONI, *Physical Review Letters*, **100**, 197802, (2008).
- [29] I. MUSEVIC, M. SKARABOT, U. TKALEC, M. RAVNIK and S. ZUMER, *Science*, **313**, 954, (2006).
- [30] M. SKARABOT, M. RAVNIK, S. ZUMER, U. TKALEC, I. POBERAJ, D. BABIC, N. OSTERMAN and I. MUSEVIC, *Physical Review E*, **76**, 051406, (2007).
- [31] M. SKARABOT, M. RAVNIK, S. ZUMER, U. TKALEC, I. POBERAJ, D. BABIC, N. OSTERMAN and I. MUSEVIC, *Physical Review E*, **77**, (2008).
- [32] U. OGNYSTA, A. NYCH, V. NAZARENKO, I. MUSEVIC, M. SKARABOT, M. RAVNIK, S. ZUMER, I. POBERAJ and D. BABIC, *Physical Review Letters*, **100**, (2008).
- [33] U. OGNYSTA, A. NYCH, V. NAZARENKO, M. SKARABOT and I. MUSEVIC, *Langmuir*, **25**, 12092, (2009).
- [34] J. HAN, *Journal of the Korean Physical Society*, **54**, 805, (2009).
- [35] P. POULIN and D. A. WEITZ, *Physical Review E*, **57**, 626, (1998).
- [36] R. W. RUHWANDL and E. M. TARENTJEV, *Physical Review E*, **55**, 2958, (1997).

- [37] T. C. LUBENSKY, D. PETTEY, N. CURRIER and H. STARK, *Physical Review E*, **57**, 610, (1998).
- [38] B. I. LEV and P. M. TOMCHUK, *Physical Review E*, **59**, 591, (1999).
- [39] Y. D. GU and N. L. ABBOTT, *Physical Review Letters*, **85**, 4719, (2000).
- [40] P. POULIN, V. CABUIL and D. A. WEITZ, *Physical Review Letters*, **79**, 4862, (1997).
- [41] S. RAMASWAMY, R. NITYANANDA, V. A. RAGHUNATHAN and J. PROST, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A*, **288**, 175, (1996).
- [42] P. PIERANSKI, *Physical Review Letters*, **45**, 569, (1980).
- [43] R. MCGORTY, J. FUNG, D. KAZ and V. N. MANOHARAN, *Materials Today*, **13**, 34, (2010).
- [44] B. P. BINKS and T. S. HOROZOV. *Colloidal Particles At Liquid Interfaces*. Cambridge University Press, (2006).
- [45] M. OETTEL and S. DIETRICH, *Langmuir*, **24**, 1425, (2008).
- [46] P. A. KRALCHEVSKY, N. D. DENKOV and K. D. DANOV, *Langmuir*, **17**, 7694, (2001).
- [47] D. STAMOU and C. DUSCHL, *Physical Review E*, **62**, 5263, (2000).
- [48] M. G. NIKOLAIDES, A. R. BAUSCH, M. F. HSU, A. D. DINSMORE, M. P. BRENNER, D. A. WEITZ and C. GAY, *Nature*, **420**, 299, (2002).
- [49] K. D. DANOV, P. A. KRALCHEVSKY and M. P. BONEVA, *Langmuir*, **20**, 6139, (2004).
- [50] A. B. D. BROWN, C. G. SMITH and A. R. RENNIE, *Physical Review E*, **62**, 951, (2000).
- [51] A. J. HURD, *Journal of Physics A-mathematical and General*, **18**, 1055, (1985).
- [52] K. D. DANOV, P. A. KRALCHEVSKY and M. P. BONEVA, *Langmuir*, **20**, 6139, (2004).
- [53] K. D. DANOV, P. A. KRALCHEVSKY and M. P. BONEVA, *Langmuir*, **22**, 2653, (2006).
- [54] U. GASSER, C. EISENMANN, G. MARET and P. KEIM, *Chem. Phys. Chem*, **11**, 963, (2010).
- [55] K. ZAHN, J. M. MENDEZ-ALCARAZ and G. MARET, *Physical Review Letters*, **79**, 175, (1997).

- [56] E. FALCK, J. M. LAHTINEN, I. VATTULAINEN and T. ALA-NISSILA, *European Physical Journal E*, **13**, 267, (2004).
- [57] George Y. ONODA, *Physical Review Letters*, **55**, 226, (1985).
- [58] S. REYNAERT, P. MOLDENAERS and J. VERMANT, *Langmuir*, **22**, 4936–4945, May 2006.
- [59] U. GASSER, C. EISENMANN, G. MARET and P. KEIM, *Chem. Phys. chem.*, **11**, 963, (2010).
- [60] J. C. LOUDET and B. POULIGNY, *Epl*, **85**, 28003, (2009).
- [61] J. C. LOUDET, A. M. ALSAYED, J. ZHANG and A. G. YODH, *Physical Review Letters*, **94**, 018301, (2005).
- [62] J. C. LOUDET, A. G. YODH and B. POULIGNY, *Physical Review Letters*, **97**, 018304, (2006).
- [63] C. MONTEUX, E. JUNG and G. G. FULLER, *Langmuir*, **23**, 3975, (2007).
- [64] B. P. BINKS and R. MURAKAMI, *Nature Materials*, **5**, 865, (2006).
- [65] V. G. NAZARENKO, A. B. NYCH and B. I. LEV, *Physical Review Letters*, **87**, 075504, (2001).
- [66] I. I. SMALYUKH, S. CHERNYSHUK, B. I. LEV, A. B. NYCH, U. OGNYSTA, V. G. NAZARENKO and O. D. LAVRENTOVICH, *Physical Review Letters*, **93**, 117801, (2004).
- [67] A. B. NYCH, U. M. OGNYSTA, V. M. PERGAMENSHCHIK, B. I. LEV, V. G. NAZARENKO, I. MUSEVIC, M. SKARABOT and O. D. LAVRENTOVICH, *Physical Review Letters*, **98**, 057801, (2007).
- [68] Takahiro YAMAMOTO and Masaru YOSHIDA, *Applied Physics Express* **2**, **2**, 101501, (2009).
- [69] G. M. KOENIG, I. H. LIN and N. L. ABBOTT, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **107**, 3998, (2010).
- [70] D. ANDRIENKO, M. TASINKEVYCH and S. DIETRICH, *Europhysics Letters*, **70**, 95, (2005).
- [71] M. OETTEL, A. DOMINGUEZ, M. TASINKEVYCH and S. DIETRICH, *European Physical Journal E*, **28**, 99, (2009).
- [72] V. M. PERGAMENSHCHIK, *Physical Review E*, **79**, 011407, (2009).
- [73] A. DOMINGUEZ, M. OETTEL and S. DIETRICH, *Physical Review E*, **82**, 011402, (2010).

- [74] M.A. GHARBI, M. NOBILI, M. IN, G. PRÉVOT, P. GALATOLA, J-B. FOURNIER and Ch. BLANC, *Soft Matter*, **7**, 1467, (2011).
- [75] Shubeita G.T. CARTER B. C. and Gross S.P., *Physical Biology*, **2**, 60, (2010).
- [76] W.F. Walker M. K. CHEEZUM and W.H. GUILFORD, *Biophysical Journal*, **81**, 2378, (2001).
- [77] E. DUFRESNE, The Matlab Particle Tracking Code Repository. <http://physics.georgetown.edu/matlab/>.
- [78] G.Levy, Image J particle tracker. <http://weeman.inf.ethz.ch/ParticleTracker/>.
- [79] J.C. CROCKER and D.G. GRIER, *Journal of Colloid and Interface Science*, **179**, 298, (1996).
- [80] E. WEEKS, Idl particle tracker. <http://www.physics.emory.edu/weeks/idl/>.
- [81] R. SMITH, Rytrack. <http://www.iwu.edu/gspaldin/rytrack.html>.
- [82] G. MILNE, *Optical Sorting and Manipulation of Microscopic Particles*. PhD thesis, School of Physics and Astronomy University of St Andrews, (2007).
- [83] A. ASHKIN, *Physical Review Letters*, **24**, 156, (1970).
- [84] M. YADA, J. YAMAMOTO and H. YOKOYAMA, *Physical Review Letters*, **92**, 185501, (2004).
- [85] I. MUSEVIC, M. SKARABOT, D. BABIC, N. OSTERMAN, I. POBERAJ, V. NAZARENKO and A. NYCH, *Physical Review Letters*, **93**, 187801, (2004).
- [86] H. BRENNER and L. G. LEAL, *Journal of Colloid and Interface Science*, **65**, 191, (1978).
- [87] H. BRENNER and L. G. LEAL, *Journal of Colloid and Interface Science*, **88**, 136, (1982).
- [88] T. M. FISCHER, P. DHAR and P. HEINIG, *Journal of Fluid Mechanics*, **558**, 451, (2006).
- [89] C. POZRIKIDIS, *Journal of Fluid Mechanics*, **575**, 333, (2007).
- [90] Y. PENG, W. CHEN, T. M. FISCHER, D. A. WEITZ and P. TONG, *Journal of Fluid Mechanics*, **618**, 243, (2009).
- [91] J. C. LOUDET, P. HANUSSE and P. POULIN, *Science*, **306**, 1525, (2004).
- [92] R. W. RUHWANDL and E. M. TERENTJEV, *Physical Review E*, **54**, 5204, (1996).
- [93] Holger STARK and Dieter VENTZKI, *Physical Review E*, **64**, 031711, (2001).

- [94] J. KOTAR, M. VILFAN, N. OSTERMAN, D. BABIC, M. COPIC and I. POBERAJ, *Physical Review Letters*, **96**, 207801, (2006).
- [95] M. SKARABOT, M. RAVNIK, D. BABIC, N. OSTERMAN, I. POBERAJ, S. ZUMER, I. MUSEVIC, A. NYCH, U. OGNYSTA and V. NAZARENKO, *Physical Review E*, **73**, 021705, (2006).
- [96] M. OETTEL, A. DOMINGUEZ and S. DIETRICH, *Physical Review E*, **71**, 051401, (2005).
- [97] M. RAVNIK, M. SKARABOT, S. ZUMER, U. TKALEC, I. POBERAJ, D. BABIC, N. OSTERMAN and I. MUSEVIC, *Physical Review Letters*, **99**, 247801, (2007).
- [98] J.B. FLEURY. Thèse de doctorat, Université De Strasbourg, (2008).
- [99] D. PIRES, J.B. FLEURY and Y. GALERNE, *Physical Review Letters*, **98**, 247801, (2007).
- [100] D. R. NELSON, *Nano Letters*, **2**, 1125, (2002).
- [101] T. LOPEZ-LEON, V. KONING, K. B. S. DEVAIAH, V. VITELLI and A. FERNANDEZ-NIEVES, *Nature Physics*, **7**, 391, (2011).
- [102] V VITELLI and D. R. NELSON, *Physical Review E*, **74**, 021711, (2006).
- [103] A. ARSENAULT, S. B. FOURNIER-BIDOZ, B. HATTON, H. MIGUEZ, N. TETRAULT, E. VEKRIS, S. WONG, S. M. YANG, V. KITAEV and G. A. OZIN, *Journal of Materials Chemistry*, **14**, 781, (2004).
- [104] A. S. UTADA, E. LORENCEAU, D. R. LINK, P. D. KAPLAN, H. A. STONE and D. A. WEITZ, *Science*, **308**, 537, (2005).
- [105] T. LOPEZ-LEON, A. FERNANDEZ-NIEVES, M. NOBILI and Ch. BLANC, *Physical Review Letters*, **106**, 247802, (2011).