



HAL
open science

Comportements colloïdaux dans des films minces de cristaux liquides

Haïfa Jeridi

► **To cite this version:**

Haïfa Jeridi. Comportements colloïdaux dans des films minces de cristaux liquides. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université de Tunis El Manar, 2017. Français. NNT: . tel-01563655

HAL Id: tel-01563655

<https://theses.hal.science/tel-01563655v1>

Submitted on 18 Jul 2017

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

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



THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TUNIS EL MANAR

Spécialité : **Physique**

Présentée par :

Mlle. Haïfa JERIDI

Pour obtenir le grade de DOCTEUR de L'UNIVERSITE DE TUNIS EL
MANAR



COMPORTEMENTS COLLOIDAUX DANS DES FILMS MINCES DE CRISTAUX LIQUIDES



Soutenue le **7 Juillet 2017**, devant le jury composé de :

- M. Najemeddine JAIDANE : Président
- Mme. Kehna ABDELMOULA : Rapporteur
- M. Hafedh BEN OUADA : Rapporteur
- M. Christophe BLANC : Examineur
- M. Tahar OTHMAN : Directeur de thèse

« S'aimer l'un l'autre est la moitié du savoir... »

Ali Ibn Abi Taleb

Remerciements

Ce manuscrit marque l'aboutissement de trois années et demie de travail au sein d'une équipe de recherche aussi efficace que chaleureuse. J'ai eu, en effet, la chance et le privilège d'effectuer mes travaux au sein du Laboratoire de Physique de la Matière Molle et de la Modélisation Electromagnétique (LP3ME) à la Faculté des Sciences de Tunis- Université de Tunis El Manar, en collaboration avec le Laboratoire Charles Coulomb (L2C) de l'Université de Montpellier-France.

Je tiens, en premier lieu, à exprimer ma plus grande gratitude à mon directeur de thèse, Monsieur Tahar OTHMAN, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis et directeur du LP3ME, pour m'avoir accordé toute sa confiance. Je tiens à le remercier pour son soutien constant, sa disponibilité, et ses nombreux conseils, qui ont permis la réalisation sans anicroche de ce travail. J'ai, par ailleurs, apprécié la latitude que Monsieur Tahar m'a laissée, en me permettant notamment de réaliser des stages au L2C, ou encore en m'encourageant à faire de l'enseignement.

Je ne sais pas comment remercier à sa juste valeur Monsieur Christophe BLANC, chargé de recherche au CNRS. J'ai vraiment été privilégiée de l'avoir comme encadrant depuis mon stage de Mastère et je ne saurais dire à quel point j'ai pu apprécier d'être son étudiante. Son incroyable maîtrise de la physique m'a permis de réaliser cette thèse dans les meilleures conditions qu'un étudiant puisse avoir. Je lui serais éternellement redevable de m'avoir choisi pour ce sujet qui m'a permis de grandir, de voyager et d'échanger avec tant de gens passionnants. D'un point de vue moins professionnel, cela a été un régal d'avoir fait sa connaissance. Je le remercie également pour sa disponibilité, son soutien, ainsi que sa bonne humeur ; je n'oublierai jamais toutes les ponctuations d'humour au cours de nos réunions sur Skype ...

Je tiens à remercier les membres du jury. Un grand merci à Monsieur Najemeddine JAIDANE, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, pour m'avoir accordé l'honneur en acceptant de présider le jury de ma thèse, qu'il trouve ici ma sincère gratitude.

Mes remerciements s'adressent également à Madame Kehna ABDELMOULA, professeur à la Faculté des Sciences de Tunis, ainsi qu'à Monsieur Hafedh BEN OUADA, professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, qui ont accepté d'être rapporteurs de ce mémoire.

Je remercie également, tous les membres de l'équipe « Matière Molle » du L2C, ainsi que tous les membres du LP3ME qui ont participé à la création d'un cadre de travail fort sympathique.

Je ne saurais clore ces remerciements sans penser à Mohamed Amine GHARBI, qui m'a été d'un grand soutien. J'ai apprécié les discussions très instructives, autant scientifiques que non-scientifiques, que j'ai eues avec lui. Je lui ai également reconnaisance de la rigueur dont il a fait preuve lors de la rédaction de notre article.

Dédicaces

*J'ai la chance de faire partie d'une petite famille unie et toujours enthousiaste,
qui m'a été d'un très grand soutien...*

Je dédie ce travail à :

- ✓ Mes chers parents Taoufik et Raoudha. Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Avoir été jusqu'à la thèse n'a pas été sans sacrifices et je vous remercie d'avoir su le comprendre. Ce travail est le fruit de tous les efforts que vous n'avez cessé de fournir jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.*
- ✓ Ma tante Lamia. Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour toi. Tu es mon ange gardien qui m'accompagne dans les moments les plus difficiles.*
- ✓ Mon cher frère Ghassen. Merci pour avoir su me redonner le sourire dans les moments les plus difficiles. Puisse notre entente demeurer éternelle.*
- ✓ Mes petits cousins, Mahdi, Yassin et Aziz. Aucun mot ne pourrait exprimer l'attachement, l'amour et la tendresse que j'éprouve pour vous.*
- ✓ Mes chères amies Manel, Yassmin et Ines. Je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection. Vous êtes pour moi les sœurs sur qui je peux toujours compter.*
- ✓ A mon oncle Slaheddine et sa femme Béatrice. Vous avez toujours été là pour me donner les bons conseils. Je vous remercie pour vos précieux encouragements.*

Table des matières :

Introduction Générale	11
Chapitre 1.....	13
Interactions colloïdales médiées par l'élasticité	13
I. Interactions colloïdales dans un cristal liquide :.....	13
1. Les cristaux liquides :.....	13
1.1. Les mésophases :.....	13
1.1.1. La phase Nématique :.....	14
1.1.2. La phase Smectique :.....	15
1.1.3. La phase Colonnaire :.....	16
1.2. Propriétés physiques d'un cristal liquide nématique :	16
1.2.1. Paramètre d'ordre :.....	16
1.2.2. Elasticité :.....	18
1.2.3. Les défauts topologiques :.....	19
1.2.4. La biréfringence :	20
1.3. Ancrage d'un cristal liquide nématique :.....	22
1.3.1. Définition :	22
1.3.2. Energie d'ancrage et longueur d'extrapolation :.....	23
2. Dispersions colloïdales et phénomènes d'auto-assemblage :.....	25
2.1. Les suspensions colloïdales :.....	25
2.2. Suspensions colloïdales nématiques :	26
2.2.1. Déformations élastiques autour d'un colloïde sphérique :.....	26
2.2.2. Interactions élastiques entre des colloïdes sphériques :	29
2.2.3. Suspension de colloïdes anisotrope dans un milieu nématique :	31
II. Auto-assemblage des colloïdes aux interfaces :	33
1. Capillarité et phénomènes interfaciaux :	33
1.1. Tension interfaciale :.....	33
1.2. L'angle de contact :.....	34
1.3. Loi de Laplace :	34
2. Conditions de confinement et piégeage d'une particule sur une interface :.....	36
3. Interactions colloïdales des particules confinées sur une interface :.....	38

III. Couplage élasticité-capillarité :	39
1. Comportement des colloïdes à l'interface des films nématiques épais :	40
2. Problématique des travaux de thèse :	43
Chapitre 2.....	47
Films minces de cristal liquide nématique.....	47
I. Mouillage et films minces :	47
1. Notions de Mouillage :	47
1.1. Les paramètres décrivant le mouillage :	47
1.2. Pression de Disjonction :	49
2. Exemples d'études expérimentales des films minces :	50
3. Mouillage des films minces de cristal liquide :	52
II. Films nématiques à texture hybrides :	53
1. Etudes antérieures sur les films nématiques hybrides :	54
1.1. Films nématiques hybrides étalés sur des substrats solides :	54
1.2. Films nématiques hybrides étalés sur des substrats liquides :	55
2. Description théorique simplifiée :	59
3. Validité du modèle simple de type Rapini-Papoular :	60
4. Rôles des termes élastiques de surface dans le cas des films hybrides très minces :	62
5. Capillarité et élasticité dans les films minces hybrides-Pression de disjonction effective :	62
III. Réalisation expérimentale de film nématique mince :	63
1. Réalisation pratique d'un film :	64
2. Le choix du substrat liquide :	64
3. Observation des films minces sur une solution de PVA :	66
4. Conclusion :	67
IV. Cartographie expérimentale des films nématiques hybrides :	67
1. Mesure de l'épaisseur à l'aide de la biréfringence :	68
1.1. Rappel – mesure du retard optique d'une lame mince :	68
1.2. Mesure quantitative de la biréfringence :	68
1.3. Le polarscope (Abrio) :	69
1.3.1. Principe de fonctionnement :	69
1.3.2. Limitation de la mesure :	71
1.4. Retard optique et épaisseur dans un milieu hétérogène :	72
2. Calibration de la mesure de l'épaisseur par la biréfringence :	74

2.1.	Analyse du spectre de réflexion :	74
2.1.1.	Principe expérimental :	74
2.1.2.	Résultats :	74
2.2.	Calibration à l'aide de la figure d'interférence :	77
2.2.1.	Principe expérimental :	77
2.2.2.	Résultats :	78
2.2.3.	Conséquences sur l'ancrage présent aux interfaces :	78
2.3.	Interférométrie à décalage de phase (PSI) :	79
2.3.1.	Principe :	79
2.3.2.	Résultat :	81
V.	Mesure des tensions de surface :	82
1.	Principe de la mesure : Technique de la goutte pendante.....	82
2.	Tensiomètre « maison » :	83
3.	Traitement des profils des gouttes :	83
VI.	Conclusion :	85
Chapitre 3.....		87
Colloïdes individuels piégés dans un film nématique mince.....		87
I.	Observation expérimentale autour d'une microsphère piégée :	87
1.	Dispersion des particules dans un film nématique mince :	87
1.1.	Préparation des particules colloïdales :	87
1.2.	Fabrication des films avec particules :	88
2.	Premières observations : de nouvelles géométries élastiques autour des particules :	89
II.	Profil de l'épaisseur autour des particules :	90
1.	Principe de la mesure quantitative de la déformation interfaciale :	90
2.	Résultats :	92
3.	Exploitation théorique des données expérimentales :	93
3.1.	Particules dans un film isotrope : le modèle de Kralchevsky	93
3.2.	Cas d'un film nématique :	95
4.	Adéquation du modèle théorique :	98
4.1.	Profils d'épaisseurs :	98
4.2.	Longueur capillaire d'un film nématique :	99
4.3.	Amplitude de déformation :	101
III.	Les différentes textures élastiques :	102

1.	Le dipôle géant :	103
1.1.	Description :	103
1.2.	Evolution du dipôle géant avec l'épaisseur :	104
2.	Les textures « papillon » :	106
IV.	Etudes théoriques 2D des textures élasto-capillaires :	108
1.	Modélisation 2D :	109
2.	Principe de la modélisation :	110
3.	Résultats :	112
3.1.	Evolution des textures élastiques en fonction de l'épaisseur :	112
3.1.1.	Dipôles parallèles :	112
3.1.2.	Dipôles antiparallèles :	114
3.2.	Rôle de la taille des particules	115
3.3.	Aspects énergétiques	116
V.	Déformation élastique 3D autour des colloïdes :	117
1.	Le rôle du confinement des colloïdes aux interfaces :	117
2.	Etude théorique 3D :	118
2.1.	Principe de la modélisation :	118
2.1.1.	L'énergie libre de Landau-de Gennes :	118
2.1.2.	Approche numérique :	119
2.1.3.	Les conditions initiales des calculs :	120
2.2.	Résultats :	121
VI.	D'autres facteurs agissant sur les textures élasto-capillaires :	126
1.	Le rôle de l'ancrage à la surface des colloïdes :	126
1.1.	Colloïdes à ancrage homéotrope faibles :	126
1.2.	Colloïdes à ancrage planaire :	127
1.2.1.	Cas des billes de silices non silanisées :	127
1.2.2.	Cas des billes de mélamine :	128
1.2.3.	Conclusion :	129
2.	Rôle de la forme des particules :	130
VII.	Conclusion :	133
	Chapitre 4	135
	Interactions élasto-capillaires des colloïdes à l'interface d'un film nématique	135
I.	Interactions entre des colloïdes sphériques :	135

1.	Films nématiques épais :.....	135
2.	Films nématique minces :.....	137
2.1.	Compétition entre les interactions élastiques et capillaires :.....	137
2.1.1.	Premières observations :.....	137
2.1.2.	Rôle de l'élasticité dans le comportement des colloïdes :.....	138
2.2.	Forces d'interactions capillaires :.....	139
2.2.1.	Approche théorique :.....	139
2.2.2.	Analyse de l'interaction capillaire en phase isotrope :.....	141
2.3.	Forces d'interactions élastiques :.....	142
2.4.	Bilan des forces élasto-capillaires :.....	145
II.	Facteurs d'influence des interactions élastocapillaires :.....	148
1.	Rôle de la forme et de la taille des colloïdes :.....	148
1.1.	Colloïdes de forme anisotrope à l'interface d'un film nématique épais :.....	148
1.2.	Colloïdes de forme anisotrope à l'interface d'un film nématique mince :.....	150
1.3.	Rôle de la taille des particules :.....	151
2.	Rôle de l'humidité dans l'air :.....	152
2.1.	Observations expérimentales :.....	152
2.1.1.	Expérience n°1 :.....	153
2.1.2.	Expérience n°2 :.....	153
2.1.3.	Expérience n°3 :.....	154
2.1.4.	Expérience n°4 :.....	154
2.2.	Discussion :.....	155
III.	Conclusion :.....	157
	Conclusion générale.....	159
	Bibliographies :.....	163

Introduction Générale

Les dispersions colloïdales font l'objet d'un intérêt scientifique et industriel, depuis le début du XX^{ème} siècle, en raison de leur importance aussi bien fondamentale que technologique. Ces systèmes sont formés par une suspension des particules fluides (émulsions) ou solides, de taille qui varie entre quelques nanomètres à plusieurs micromètres, dispersées dans une phase fluide dite continue. Les deux phases non miscibles forment un mélange homogène macroscopiquement. Les suspensions colloïdales sont très présentes dans notre vie quotidienne. Nous pouvons citer des exemples de suspensions naturelles comme le lait qui est une émulsion de globules lipidiques dans une suspension à base d'eau, ou le sang qui est constitué majoritairement des globules rouges en suspensions dans le plasma sanguin. Nous trouvons aussi les suspensions colloïdales artificielles à l'exemple de la peinture ou de l'encre qui sont une suspension de pigments (organiques ou inorganiques) dans un milieu liquide. D'un point de vue plus fondamental, la physique colloïdale est aujourd'hui en pleine expansion car elle permet d'observer à l'échelle du micron de nombreux phénomènes d'auto-assemblage mais aussi permet de créer facilement des systèmes modèles permettant d'étudier des phénomènes atomiques (cristallisation, interactions...) à l'échelle du micron.

Ces systèmes colloïdaux ont été surtout étudiés lorsque la phase continue est un fluide isotrope. Cependant des nouveaux phénomènes apparaissent lorsque l'une des deux phases de la suspension colloïdale est constituée d'un milieu anisotrope comme peut l'être un cristal liquide. Les structures, à la fois fluides et plus ou moins ordonnées, des cristaux liquides ont donné naissance à une importante classe de matériaux et de technologies. L'exemple le plus connu dans l'univers de ces applications est les afficheurs obtenus par dispersions de cristal liquide dans une matrice polymère.

Les systèmes auxquels nous nous sommes intéressés sont des suspensions de particules solides dans une phase cristal liquide nématique. De nombreuses études ont porté sur ce type de systèmes et ont montré que les colloïdes dispersés perturbaient le milieu nématique à grande distance. Les surfaces des particules dans ce cas, imposaient l'orientation du directeur du nématique à leurs surfaces, ce qui provoque des déformations élastiques à grande distance et la création des défauts topologiques autour des inclusions. Pour minimiser l'énergie libre du milieu, les colloïdes formaient spontanément des structures bidimensionnelles par auto-assemblage piloté par l'élasticité du cristal liquide. Ces phénomènes ont été principalement étudiés en volume, dans des cellules minces, mais ils ont été également observés en surface.

Cependant, l'auto-organisation des colloïdes aux interfaces « cristal liquide » est un phénomène qui a été beaucoup moins étudié. Les aspects interfaciaux dans de tels systèmes jouent un rôle important et donnent naissance à des phénomènes encore plus originaux.

Ces travaux de thèse s'inscrivent dans cet axe de recherche. Le couplage du piégeage des particules aux interfaces avec les effets capillaires dans un milieu élastique comme un cristal liquide nématique, influence fortement l'organisation des colloïdes. Les travaux présentés ici nous ont permis donc d'évaluer la compétition qui existe entre la capillarité et l'élasticité lorsque des colloïdes micrométriques sont piégés aux interfaces d'un film nématique mince d'épaisseur inférieure à leur taille.

Ce mémoire est composé de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques généralités sur les cristaux liquides et les suspensions colloïdales nématiques. Nous nous intéressons également au piégeage des colloïdes aux interfaces isotrope et cristal liquide, en détaillant quelques études récentes dans ce cadre.

- Le deuxième chapitre est consacré aux films minces des cristaux liquides. Nous rappelons le phénomène de mouillage en citant quelques résultats expérimentaux portant sur les films nématiques minces dans la littérature. Nous détaillons également les étapes suivies pour la réalisation d'un film nématique mouillant, en précisant les différentes techniques expérimentales utilisées pour mesurer l'épaisseur des films nématiques minces.

- Dans le troisième chapitre de ce manuscrit, nous étudierons en détail le cas d'un colloïde individuel confiné aux interfaces d'un film nématique mince. Nous décrivons expérimentalement et théoriquement les différentes textures élasto-capillaires observées autour des colloïdes piégés. Nous développons ensuite les modèles théoriques qui nous ont permis de rendre compte des principaux résultats expérimentaux.

- Dans le dernier chapitre, nous abordons l'auto-assemblage des colloïdes aux interfaces d'un film nématique et à leurs interactions colloïdales. Nous nous intéressons particulièrement à la compétition entre les forces d'interactions colloïdales capillaires et élastiques.

Chapitre 1

Interactions colloïdales médiées par l'élasticité

De nombreuses interactions colloïdales peuvent conduire à l'organisation spontanée de particules micrométriques ou submicrométriques dans un milieu fluide. Dans quelques systèmes colloïdaux, l'origine des interactions est plus liée au fluide qu'aux particules elles-mêmes. C'est le cas de certaines interactions d'origine élastique. Ainsi le confinement de particules à une interface fluide introduit des nouvelles interactions colloïdales dues à la capillarité. C'est également le cas lorsque la matrice n'est plus un fluide simple mais une phase cristal liquide nématique qui présente une élasticité orientationnelle. Ces deux types de systèmes colloïdaux sont originaux et ont fait l'objet de nombreuses études expérimentales ces dernières années. Peu d'entre elles, cependant, mettent en jeu les deux types d'interaction, même si des comportements très originaux peuvent être attendus. Avant de nous intéresser aux conséquences d'une compétition entre différentes interactions élastiques, nous présentons plus en détail la physique de ces systèmes. Dans un premier temps, nous introduisons les différentes mésophases cristal liquide et en particulier les propriétés physiques de la phase nématique. Nous regardons ensuite le phénomène d'auto-assemblage des colloïdes dans un milieu nématique. Dans un second temps, les interactions capillaires seront brièvement présentées. A la fin de ce chapitre, nous rapporterons les premières études des comportements des colloïdes aux interfaces nématiques, mettant en évidence la compétition entre les effets capillaires et les effets élastiques.

I. Interactions colloïdales dans un cristal liquide :

1. Les cristaux liquides :

1.1. Les mésophases :

La découverte des premiers cristaux liquides est souvent attribuée au botaniste autrichien *Friedrich Reinitzer* qui observa, sous microscope polarisant, l'existence de deux points de fusion lors du chauffage du benzoate de cholestéryle. Il remarqua aussi, lors du chauffage, que cette substance évolue d'un cristal solide à un liquide trouble et coloré et enfin à un liquide transparent. N'étant pas spécialiste de l'étude des cristaux, *Reinitzer* prit contact avec le physicien allemand *Otto Lehmann* qui poursuivit cette étude et confirma la présence d'une phase intermédiaire du benzoate de cholestéryle, anisotrope, molle et biréfringente tout

en étant fluide. La biréfringence de cette phase suggérait un certain aspect ordonné des molécules malgré le fait que ces « cristaux » coulaient comme des liquides. C'est donc *Lehmann* qui a, pour la première fois, nommé ce nouvel état de la matière « Cristal liquide » dans sa publication « La structure des fluides cristallins » en Mars 1890. Plus tard, le premier scientifique qui a proposé que les cristaux liquides formaient de nouvelles phases à part entière, intermédiaires entre le liquide isotrope et le solide ordonné, fut le célèbre français *Georges Friedel* au début du vingtième siècle. En 1922, *Georges Friedel* décrivit les transitions de phases de ces nouveaux états de la matière dans son célèbre ouvrage « Etats mésomorphes de la matière » [1].

Les molécules des cristaux liquides dans ces phases intermédiaires ou mésomorphes sont partiellement ordonnées. On peut avoir un ordre de position comme d'orientation tout en gardant un désordre de type liquide au moins dans une direction de l'espace [2]. Généralement, l'organisation des mésophases est liée à la forme anisotrope des molécules constituant le cristal liquide. Pour les cristaux liquides dits calamitiques, les briques élémentaires (molécules ou agrégats moléculaires) peuvent avoir une forme de bâtonnet ou d'ellipsoïde alors qu'elles possèdent une forme de disque dans le cas des cristaux liquides discotiques. On distingue deux grandes familles de cristaux liquides, les lyotropes et les thermotropes :

Les cristaux liquides lyotropes sont essentiellement observés dans des mélanges de solutions de molécules amphiphiles. En solution, ces molécules peuvent spontanément former des agrégats anisotropes dont la taille et la forme dépendent fortement des paramètres physico-chimiques. Les transitions entre les mésophases dans cette famille de cristaux liquides dépendent surtout de la composition des mélanges.

Les cristaux liquides thermotropes sont, par contre, des corps purs constitués fréquemment de molécules organiques de faible masse moléculaire. Ainsi, une simple variation de la température permettra la transition entre les différentes mésophases. Les molécules d'un cristal liquide thermotrope peuvent avoir une forme de disque ou être allongées comme dans le cas de la famille des cyanobiphényle (*nCB*) qui possèdent une partie alkyle constituée de n carbones et une tête polaire avec un groupe cyanobiphényle. Dans les cristaux liquides thermotropes, on distingue plusieurs phases dont les plus courantes sont :

1.1.1. La phase Nématique :

La phase nématique est la mésophase la plus proche du liquide isotrope et la plus connue car elle est utilisée souvent dans l'industrie des afficheurs. Cette phase est caractérisée par un

ordre orientationnel à grande distance : les molécules sont orientées dans le même sens sans répartition en couche et sans ordre positionnel. Cet axe préférentiel d'alignement définit l'axe de symétrie de rotation de la phase et est repéré par un vecteur unitaire \mathbf{n} appelé directeur (voir Figure 1.1.a). La texture de cette phase, sous microscope, est principalement caractérisée par la présence de fils de défauts. La phase nématique n'est pas ferroélectrique et les molécules dans cette phase sont achirales, ce qui provoque une équivalence entre $-\mathbf{n}$ et $+\mathbf{n}$.

Dans le cas de molécules chirales, (molécules organiques comportant au moins un carbone asymétrique) la direction de \mathbf{n} peut spontanément varier dans l'espace en décrivant une hélice autour d'un axe hélicoïdal perpendiculaire à \mathbf{n} , mais localement les molécules sont toujours orientées en moyenne le long du vecteur directeur. Ce type de phase nématique est appelée phase cholestérique ou nématique chirale (N^*), et est schématisée sur la Figure 1.1.b. L'hélice que décrit le vecteur directeur est caractérisée par deux paramètres : le pas de l'hélice, qui correspond à une rotation de 180° du directeur autour de l'axe hélicoïdal et le sens de rotation.

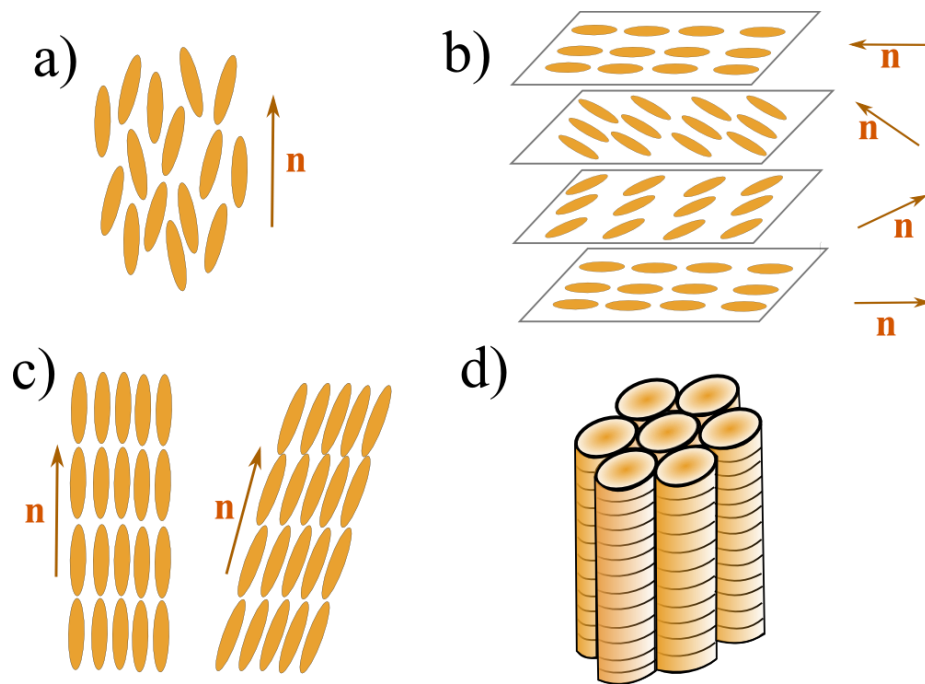


Figure 1.1 : Représentation schématique des différentes mésophases d'un cristal liquide. (a) La phase nématique, (b) la phase cholestérique, (c) la phase smectique A à gauche et la phase smectique C à droite et (d) la phase colonnaire.

1.1.2. La phase Smectique :

La phase smectique est un peu plus ordonnée que la phase nématique. Dans cette phase un ordre positionnel, dans une direction de l'espace, s'ajoute à l'ordre directionnel. Les

molécules dans la phase smectique s'organisent en couches et elles sont réparties d'une manière aléatoire au sein d'une même couche telle que la couche se comporte comme un liquide à deux dimensions. Cette phase lamellaire est plus proche de l'état solide cristallin que la phase nématique. Elle est observée dans la plupart des savons et reconnue par sa texture à conique focales. On a représenté dans la Figure 1.1.c, l'exemple des deux phases smectiques A et C parmi une dizaine d'autres phases smectiques connues :

Dans la phase smectique A (SmA) les molécules, au sein d'une couche, sont orientées en moyenne selon le directeur \mathbf{n} qui est parallèle à la normale aux couches. Le milieu est donc uniaxe tel que l'axe de symétrie de rotation est le vecteur directeur \mathbf{n} .

Dans la phase smectique C (SmC) le directeur \mathbf{n} est incliné par rapport à la normale aux couches. Le milieu dans ce cas est biaxe, puisque la symétrie de rotation autour de l'axe perpendiculaire aux couches est brisée.

1.1.3. La phase Colonnaire :

La phase colonnaire est constituée de molécules en forme de disque s'empilant dans des colonnes. Elles peuvent être perpendiculaires ou inclinées d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes. Les molécules dans cette phase s'arrangent entre elles pour former un réseau bidimensionnel (hexagonal dans l'exemple de la Figure 1.1.d).

1.2. Propriétés physiques d'un cristal liquide nématique :

1.2.1. Paramètre d'ordre :

Précédemment, nous avons défini la mésophase nématique à partir d'un vecteur directeur unitaire $\mathbf{n}(\mathbf{r})$, selon lequel les molécules seront orientées en moyenne (avec une équivalence entre $-\mathbf{n}$ et $+\mathbf{n}$), en absence des contraintes extérieures. Cependant, l'orientation individuelle et instantanée des molécules fluctue fortement autour de cette orientation moyenne. Pour expliquer la transition isotrope-nématique, divers paramètres d'ordre décrivant la distribution d'orientation des molécules autour de \mathbf{n} ont été introduits. Un bon paramètre d'ordre doit refléter simplement l'alignement des molécules, être nul dans la phase liquide et différent de zéro dans la phase nématique. Dans le cas général et pour des molécules bâtonnets, le directeur \mathbf{n} peut être vu comme une moyenne sur un ensemble de vecteurs \mathbf{a} , portés par chaque molécule du cristal liquide. Différents types de paramètres d'ordres peuvent alors être construits à partir de la distribution des vecteurs \mathbf{a} . Si, on définit (Oz) comme la direction

d'orientation de \mathbf{n} , \mathbf{a} s'écrit alors en fonction des angles polaires θ et φ comme suit (Schématisée sur la Figure 1.2) : $a_x = \sin \theta \cos \varphi$, $a_y = \sin \theta \sin \varphi$ et $a_z = \cos \theta$.

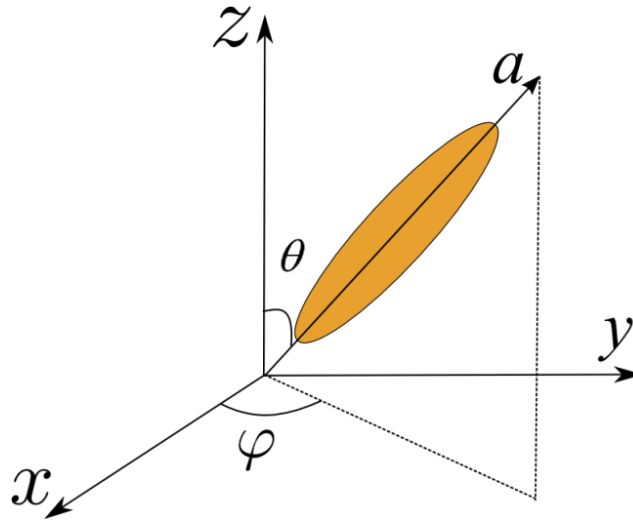


Figure 1.2 : L'orientation d'une molécule du cristal liquide nématique en fonction des angles zénithal θ et azimutal φ .

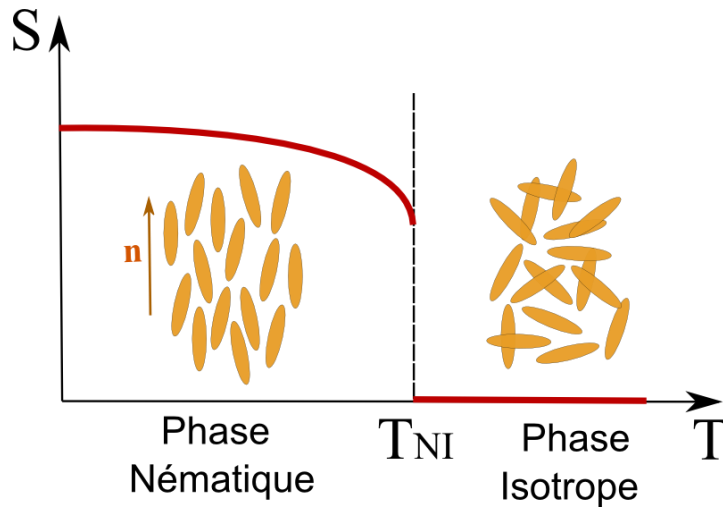


Figure 1.3 : Schématisation de la transition nématique-isotrope et évolution du paramètre d'ordre scalaire S en fonction de la température. T_{NI} représente la température de transition de phase au premier ordre.

On peut, par exemple, décrire l'ordre dans une approche de type *Landau* avec un paramètre d'ordre tensoriel de la forme [3]:

$$Q_{ij}(r) = S[a_i(r)a_j(r) - \frac{1}{3}\delta_{ij}] \quad (1)$$

avec δ_{ij} le delta de *Kronecker* et S également un paramètre d'ordre (voir Figure 1.3) scalaire introduit par *Tsevetkov* :

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

où le symbole $\langle . \rangle$ présente une moyenne d'ensemble portant sur la probabilité $f(\theta, \varphi)d\Omega$ de trouver le vecteur \mathbf{a} dans un angle solide $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$. On remarque bien que $S = 0$ en phase isotrope et $S = 1$ lorsque l'ordre est parfait ($\theta = 0$).

1.2.2. Elasticité :

L'état de base d'un nématique correspond à un directeur uniforme dans tout l'échantillon. En pratique, la mésophase cristal liquide subit des déformations mécaniques qui sont à l'origine de variations spatiales du directeur. Les déformations de base du directeur sont la divergence (Splay), la torsion (Twist) et la flexion (Bend) (voir Figure 1.4). Par exemple une phase cholestérique peut être vue comme le résultat d'une torsion d'une phase nématique, torsion qui est dans ce cas spontanée. Il existe de nombreuses autres déformations plus complexes qui font intervenir plusieurs déformations de base. La densité d'énergie libre qui décrit ces déformations aux premiers ordres des dérivées spatiales de \mathbf{n} , F_d s'écrit alors sous la forme suivante [4,5] :

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad (3)$$

$$+ K_{13} \text{div}(\mathbf{n} \cdot \text{div} \mathbf{n}) - K_{24} \text{div}(\mathbf{n} \cdot \text{div} \mathbf{n} + \mathbf{n} \wedge \text{rot} \mathbf{n})$$

Cette énergie est appelée l'énergie de *Frank* et K_i ($i=1,2,3$) sont les constantes élastiques de courbure associées respectivement aux déformations en éventail, torsion et flexion. Si on se place dans les conditions d'ancrage fort, l'énergie libre de *Frank* se réduit à [6] :

$$F_d = \frac{1}{2} K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + \frac{1}{2} K_3 (\mathbf{n} \wedge \text{rot } \mathbf{n})^2 \quad (4)$$

Les termes de divergence K_{13} et K_{24} , appelés termes élastiques de surfaces, peuvent en effet être négligés dans le cas d'ancrage fort (voir détails sur l'ancrage plus loin). Ces termes peuvent être négatifs ou positifs, contrairement aux autres constantes élastiques. Le terme K_{24} est appelé terme de surface « Selle-à-cheval » (« Saddle-Splay ») et il caractérise une déformation de courbure en trois dimensions. Tandis que le terme de surface K_{13} caractérise les deux déformations d'éventail et de flexion ensemble (« Splay-bend »). Ce dernier, présente une source de débat depuis 1985 jusqu'à aujourd'hui car il est difficile d'avoir une idée précise de l'image géométrique de ce terme, contrairement à K_{24} .

Ces constantes élastiques sont homogènes à une énergie par unité de longueur et leur ordre de grandeur peut être estimé dimensionnellement. Dans le cas d'un cristal liquide thermotrope la distance intermoléculaire typique est de l'ordre du nanomètre, par contre, elle est d'une dizaine de nanomètre pour les lyotropes. Ainsi K est de l'ordre de 10^{-11}N pour un cristal liquide thermotrope et dix fois plus faible pour un lyotrope (sachant que l'énergie d'interaction intermoléculaire est de l'ordre de quelques fois l'énergie thermique k_bT).

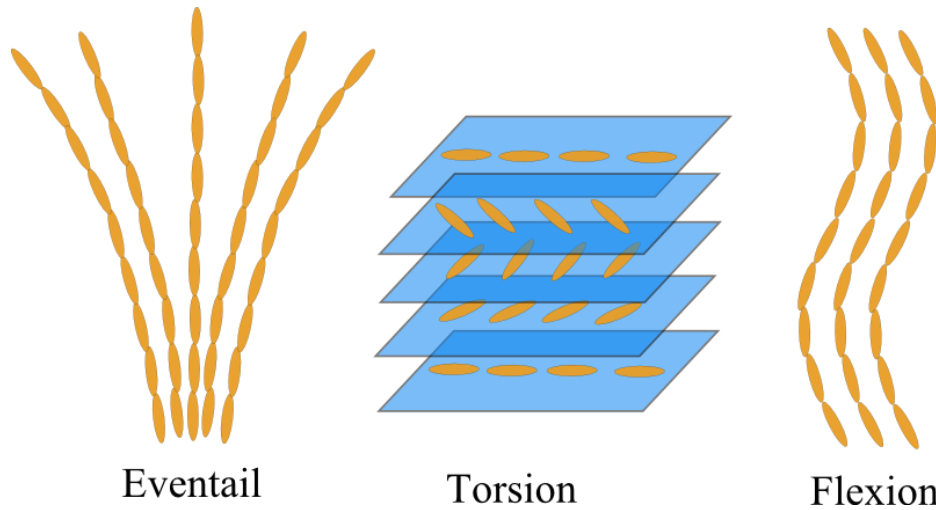


Figure 1.4 : Les trois principales déformations élastiques d'un cristal liquide nématique.

1.2.3. Les défauts topologiques :

Précédemment, on a défini la mésophase nématique à partir d'un champ vectoriel, où les molécules sont orientées en moyenne selon le directeur \mathbf{n} . De ce fait, on peut avoir des singularités du champ de directeur qui sont des lignes de dislocations pour l'orientation et sont appelées aussi disinclinaisons. Ces singularités, dans le cas des cristaux liquides nématiques bidimensionnels, sont des défauts topologiques ponctuels possédant un rang m qui peut être positif ou négatif, entier ou demi entier et appelé charge topologique

$$m = \frac{\varphi}{2\pi} \quad (5)$$

où φ est l'angle parcouru par les vecteurs tangents au champ directeur autour d'un circuit fermé, dans le sens trigonométrique, qui entoure la ligne de disinclinaison [7]. Nous présentons dans le schéma de la Figure 1.5 quelques exemples de défauts topologiques. Dans le cas général, lorsque l'échantillon nématique est bien orienté et le directeur est uniforme à l'infini, les défauts topologiques de signes opposés doivent s'annihiler de sorte qu'on ait une charge topologique totale nulle.

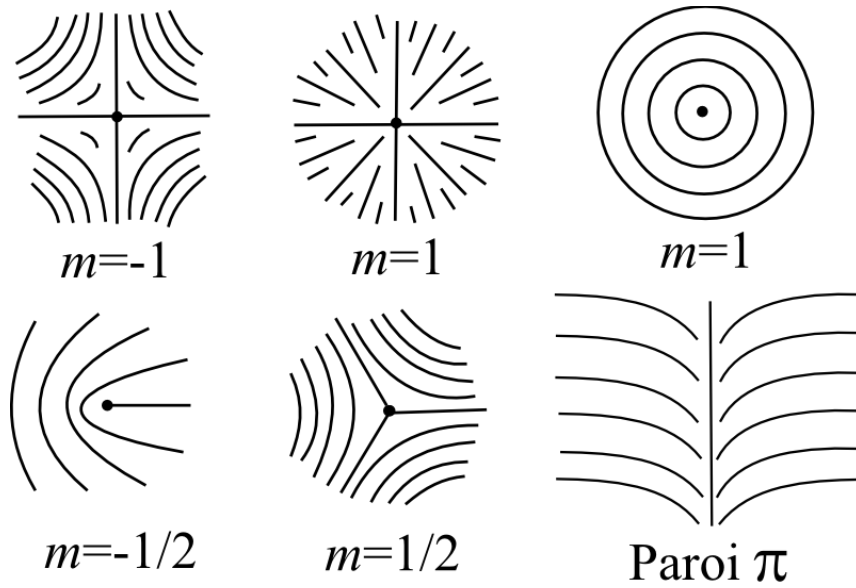


Figure 1.5 : Quelques exemples de disinclinaisons dans un cristal liquide nématique bidimensionnel.

En-dehors des défauts topologiques, d'autres déformations du champ de directeur peuvent être fortement localisées, même sans être singulières. Par exemple, certaines déformations sont caractérisées par une rotation complète d'un angle π du directeur autour d'une ligne de disinclinaison, en distinguant deux zones d'orientation équivalentes du champ directeur (voir Figure 1.5). On trouve donc une première zone quand les molécules sont orientées selon $+\mathbf{n}$ et une deuxième lorsqu'elles sont orientées selon $-\mathbf{n}$. Ces lignes peuvent exister dans le volume ou à la surface et sont appelées des parois π .

1.2.4. La biréfringence :

L'une des propriétés les plus caractéristiques des cristaux liquides nématiques est la biréfringence. En effet, lorsqu'une onde lumineuse de vecteur d'ondes \mathbf{k} se propage dans un milieu cristal liquide nématique uniaxe orienté, elle va être dédoublée en un rayon ordinaire, perpendiculaire à \mathbf{n} , rapide, d'indice de réfraction ordinaire n_o et un rayon extraordinaire lent, d'indice de réfraction extraordinaire n_e , qui se situe dans le plan formé par \mathbf{n} et \mathbf{k} . Ces deux rayons ordinaire n_o et extraordinaire n_e se propagent avec deux vitesses différentes, lorsqu'une onde lumineuse traverse le milieu nématique. Ceci engendre une différence de phase appelée retard optique δ qui dépend de la biréfringence $\Delta n = n_e - n_o$ et de l'épaisseur h de l'échantillon nématique selon $\delta = h \cdot \Delta n$.

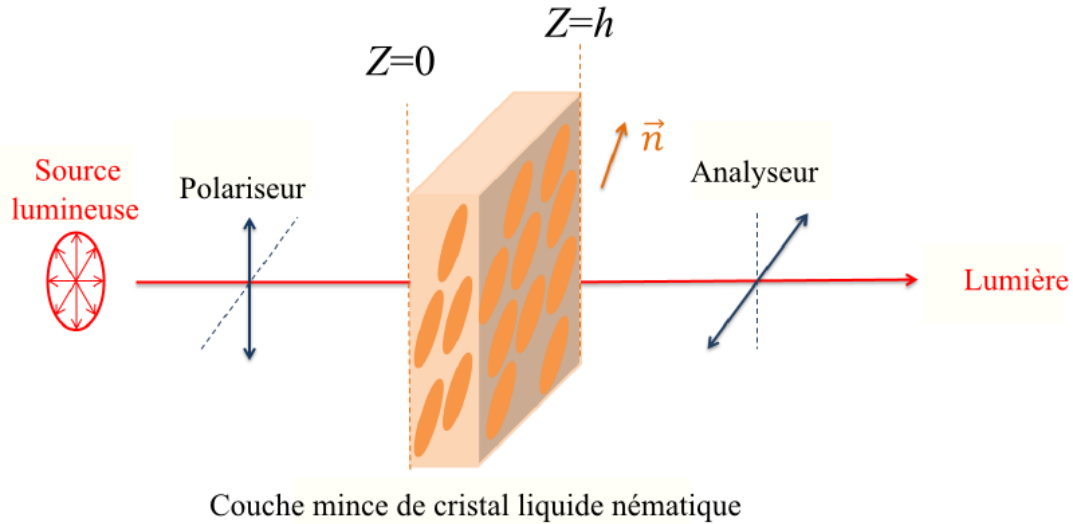


Figure 1.6 : Observation d'un échantillon cristal liquide nématique entre polariseur et analyseur croisés.

La propagation de la lumière nous permet de déduire des informations sur les milieux anisotropes. C'est pourquoi l'étude de la biréfringence des cristaux liquides nématiques est intéressante pour déterminer certaines propriétés physiques de cette phase. Par exemple, nous pouvons repérer l'orientation du champ de directeur à la surface à partir des textures de biréfringences sous microscope, entre polariseur et analyseur croisés, ou encore déterminer l'épaisseur de couches fines du nématique en mesurant le retard optique.

Si on considère une onde lumineuse de longueur d'onde λ , traversant une couche uniforme de cristal liquide nématique dont le directeur \mathbf{n} est perpendiculaire à la direction de la lumière incidente (Figure 1.6), d'épaisseur h et placée entre analyseur et polariseur croisés, l'intensité lumineuse transmise à travers les polariseurs et l'échantillon nématique s'écrit sous la forme suivante :

$$I = I_0 \cos^2 \theta \sin^2 \theta \sin^2 \left(\frac{\pi h \Delta n}{\lambda} \right) \quad (6)$$

où θ est l'angle formé par le directeur et l'analyseur. Dans ce cas, on distingue deux situations :

- Si l'axe optique de la couche nématique est parallèle ou perpendiculaire au polariseur. On aura dans ce cas une extinction et aucune lumière ne passe à travers l'analyseur.

- Si l'axe optique forme un angle quelconque avec le polariseur, différent de 0 et $\pi/2$, dans ce cas une partie de la lumière est transmise et on aura une intensité maximale pour $\theta = 45^\circ$.

1.3. Ancrage d'un cristal liquide nématique :

Le phénomène d'ancrage présente une grande importance non seulement pour les études fondamentales de la physique des surfaces des cristaux liquides, mais aussi pour les applications industrielles. La plupart des technologies d'afficheurs à cristaux liquides se basent essentiellement sur le contrôle de l'orientation et de la force avec laquelle s'ancrent les molécules sur les substrats.

1.3.1. Définition :

Dans la mésophase nématique l'ordre orientationnel joue un rôle primordial. Dans cette phase, les molécules sont orientées en moyenne dans une direction commune qui définit le directeur \mathbf{n} . Cette orientation est statistique car chaque molécule est soumise à l'agitation thermique. Le directeur est ainsi défini sur une population minimale de quelques milliers de molécules. En l'absence de perturbations extérieures, le champ de directeur d'un nématique est uniforme dans tout l'échantillon. Cependant, des influences extérieures conduisent à des orientations particulières et/ou des distorsions du directeur d'un échantillon macroscopique. Ainsi, une surface, solide ou liquide, impose aux molécules de son voisinage une, voire plusieurs, direction(s) d'alignement privilégiée(s). Cette orientation du champ directeur par la surface définit alors le phénomène d'ancrage d'un cristal liquide nématique. Il se traduit macroscopiquement par le fait que la tension de surface du nématique est anisotrope. On peut alors définir localement une direction d'orientation préférentielle du directeur sur la surface appelée l'axe facile \mathbf{n}_0 qui correspond à l'orientation minimisant l'énergie d'ancrage. Cet axe est caractérisé par deux angles : l'angle zénithal ou polaire que fait l'axe facile à l'interface avec la normale et l'angle azimutal φ_0 qui correspond à l'angle dans le plan de l'interface. Généralement, on peut classer les différents types d'ancrage selon deux critères (voir des exemples schématisés dans la Figure 1.7) :

➤ Le nombre des états de surfaces stables :

- Ancrage monostable : c'est le cas le plus fréquent, il n'y a qu'une seule direction préférentielle à l'interface (équivalence entre $-\mathbf{n}_0$ et $+\mathbf{n}_0$)
- Ancrage bistable : deux orientations sont possibles pour l'axe facile).

- Ancrage multistable : plusieurs orientations possibles de \mathbf{n}_0 sont observées.
- Ancrage dégénéré : un continuum d'états possible est observé.

➤ La valeur de l'angle zénithal θ_0 (cas d'un ancrage monostable) :

- Ancrage homéotrope pour $\theta_0 = 0$
- Ancrage planaire pour $\theta_0 = \frac{\pi}{2}$
- Ancrage oblique pour $0 < \theta_0 < \frac{\pi}{2}$

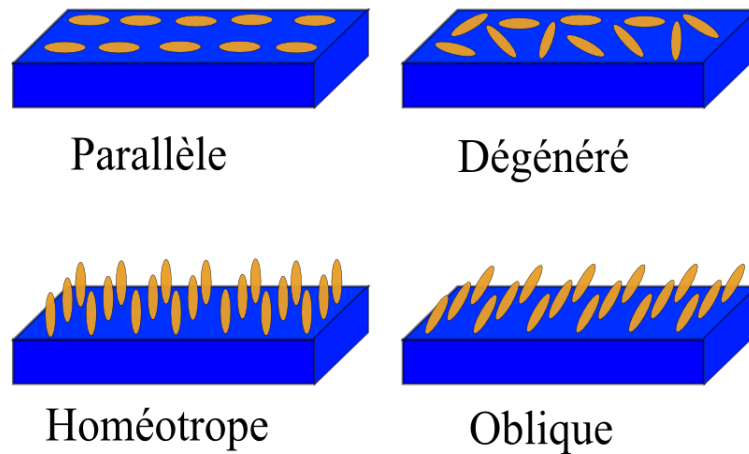


Figure 1.7 : Exemples de différents types d'ancrage d'un cristal liquide nématique sur une interface.

1.3.2. Energie d'ancrage et longueur d'extrapolation :

En pratique, les molécules au voisinage de l'interface peuvent dévier de leur direction d'ancrage. Le directeur \mathbf{n} n'est donc pas toujours parfaitement aligné suivant l'axe facile \mathbf{n}_0 et le coût énergétique dû à ces déviations se traduit par une énergie libre de surface. En général, due à la symétrie du cristal liquide, l'énergie d'ancrage est une fonction π -périodique des angles polaire et azimutal. Dans le cas homéotrope et planaire dégénéré, on peut donc développer cette énergie autour de l'angle zénithal θ_0 de plus basse énergie à partir de la base des fonctions $\sin^{2k}(\theta - \theta_0)$. Le modèle de *Rapini-Papoular* [8] pour les ancrages homéotropes et planaires dégénérés ne considère que le premier terme de cette série. L'énergie est alors :

$$F_s = \frac{W}{2} \int \sin^2 \Omega \, ds \quad (7)$$

où Ω est l'angle que fait le directeur avec l'axe facile et W est une énergie qui représente la force de l'ancrage de la surface. Cette grandeur est de l'ordre de U_s/l_m^2 où U_s est la partie anisotrope de l'interaction nématique-surface et l_m est une dimension moléculaire.

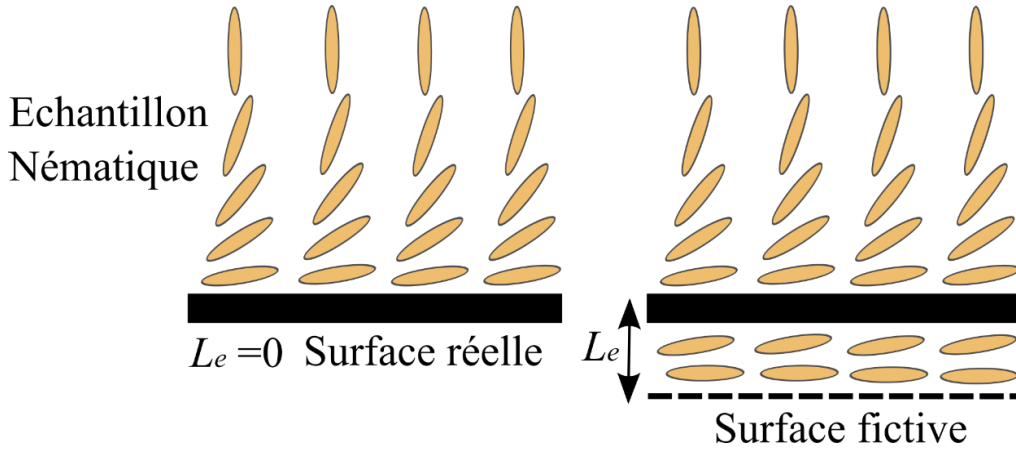


Figure 1.8 : Interprétation de la longueur d'extrapolation.

Par la suite, on distingue un ancrage faible d'un ancrage fort suivant la force d'ancrage W avec laquelle la surface impose sa direction privilégiée. Néanmoins, il est souvent délicat de déterminer cette direction suite aux compétitions entre les interactions élastiques des molécules et la surface. Pour caractériser l'ancrage, *de Gennes et al.* [6] ont introduit une longueur qui permet de traduire cette compétition entre la force d'ancrage et l'élasticité du cristal liquide. On définit alors la longueur d'extrapolation L_e par $L_e = K/W$ où K est la constante élastique du nématique de l'ordre de U_{elas}/l_m où U_{elas} est une énergie typique d'interaction entre les molécules. En conséquence, on parle d'ancrage fort si la longueur d'extrapolation est de l'ordre d'une taille moléculaire, en d'autres termes si $U_{elas} \sim U_s$. Les déviations du directeur, dans ce cas, sont négligeables par rapport à l'axe facile de l'ancrage (mais elles ne peuvent être nulles). Par contre, si $U_{elas} \gg U_s$, L_e sera bien plus importante qu'une dimension moléculaire et les molécules en contact avec la surface vont dévier fortement de la direction de l'axe facile : il s'agit de l'ancrage faible. On peut représenter cette notion d'un point de vue géométrique. Imaginons une interface fictive, où le directeur est exactement \mathbf{n}_0 , éloignée de l'interface réelle d'une distance L_e (voir Figure 1.8). En diminuant cette distance, l'ancrage devient de plus en plus fort et lorsque la surface fictive coïncide avec la surface réelle (cette distance s'annulera), on parle dans ce cas d'un ancrage infiniment fort et quelques soient les contraintes appliquées, les molécules sont toujours orientées suivant l'axe facile \mathbf{n}_0 de l'ancrage.

2. Dispersions colloïdales et phénomènes d'auto-assemblage :

Les technologies basées sur les cristaux liquides ont été largement diffusées ces dernières décennies, depuis la découverte des afficheurs LCD (Liquid Crystal Display). Historiquement, de nombreuses études ont été consacrées principalement aux comportements des mésophases cristal liquide dans le cadre du développement de ces technologies. Cependant, ces fluides anisotropes ont également montré des propriétés spectaculaires comme milieux dispersants (émulsion, dispersions colloïdales, ...). Contrairement aux systèmes colloïdaux traditionnels, les suspensions colloïdales des cristaux liquides permettent en effet de nouvelles formes d'auto-assemblage de particules, pilotées par les interactions élastiques.

Dans cette partie du chapitre, nous dresserons un bilan de ce qui a été réalisé sur les dispersions colloïdales nématiques. Nous décrirons les déformations élastiques de la matrice cristal liquide autour d'une particule individuelle et nous détaillerons ensuite les interactions mises en jeu entre les colloïdes.

2.1. Les suspensions colloïdales :

Les suspensions colloïdales sont des mélanges des particules (ou inclusions colloïdales), suffisamment petites (variant entre quelques nanomètres à plusieurs micromètres), dans un fluide, telles que les deux phases forment un mélange homogène macroscopiquement. Les deux milieux en présence peuvent être, également, des liquides ou des gaz. Les suspensions colloïdales dans les liquides isotropes ont une importante présence dans notre vie quotidienne. On peut les trouver dans les préparations pharmaceutiques comme dans les produits alimentaires. On peut citer également l'exemple du sang sous forme de globules rouges en suspensions dans le plasma ou le brouillard qui présente des gouttelettes d'eau en suspensions dans l'air. Les forces d'interactions entre ces particules colloïdales sont en premier lieu liées aux forces de *van der Waals* de nature attractive. Les colloïdes tendent alors à s'attirer entre eux pour former des agrégats. Pour assurer une certaine organisation entre les particules dispersées, on introduit généralement des forces supplémentaires répulsives suffisantes entre les particules. Ainsi, des techniques ont été développées permettant de contrôler les formes géométriques, les tailles et les propriétés de surface des colloïdes dans le but de les auto-organiser. Par exemple, on peut traiter les surfaces des colloïdes (avec des ions ou des polymères) pour créer une force répulsive entre eux (comme le cas des forces électrostatiques).

Les suspensions des particules solides dans des fluides complexes sont les systèmes auxquels nous nous sommes intéressés dans cette thèse. Elles ont été surtout étudiées lorsque

la phase continue présente un fluide isotrope. Cependant des nouveaux phénomènes apparaissent lorsqu'on remplace le milieu isotrope par un cristal liquide nématique. Au cours de ces dernières années, les études des suspensions colloïdales nématiques ont connu des développements expérimental et théorique importants. Dans ce type de suspensions, les inclusions colloïdales imposent l'orientation de la matrice cristal liquide, ce qui entraîne des déformations élastiques à longue portée. Par conséquent, une auto-organisation de la matière, pilotée par les forces élastiques du cristal liquide peut apparaître, permettant le développement des nouveaux matériaux structurés à l'échelle du micron [9–11].

2.2. Suspensions colloïdales nématiques :

2.2.1. Déformations élastiques autour d'un colloïde sphérique :

Lorsqu'une particule micrométrique est plongée dans un volume cristal liquide nématique, elle impose l'orientation du vecteur directeur \mathbf{n} à sa surface, ce qui peut entraîner une grande distorsion élastique à son voisinage selon sa géométrie et les conditions d'ancrage. Par exemple, le respect des conditions topologiques à grande distance peut imposer l'apparition des défauts topologiques au voisinage de la particule. Dans tous les cas, afin de minimiser l'énergie élastique causée par une inclusion, des distorsions apparaissent autour d'elle. L'organisation et la stabilité de la suspension colloïdale nématique reposent donc typiquement sur la compétition entre l'énergie élastique créée en volume de l'ordre de KR (K est le module élastique du cristal liquide et R le rayon du colloïde) et l'énergie d'ancrage à la surface de la particule qui est de l'ordre de WR^2 (W est l'énergie d'ancrage). Les différentes lois d'échelle suivies conduisent donc à des comportements variables selon la taille colloïdale R .

Les premières études théoriques portant sur la déformation élastique du champ directeur autour d'une particule sphérique à ancrage homéotrope fort, plongée dans un volume nématique aligné à l'infini, ont été réalisées par *Terentjev* en 1995 [12]. Le colloïde sphérique présentant un ancrage homéotrope à sa surface, est équivalent à un défaut de symétrie radiale appelé « hedgehog », de charge topologique $m = 1$. Dans cette situation, *Terentjev* prévoit la création d'une ligne de disinclinaison $-1/2$ fermée autour de l'inclusion et de charge topologique totale $m = -1$, étant donné que la charge totale d'un milieu nématique à l'équilibre doit être nulle. Ce type de défaut est appelé anneau de Saturne et l'ensemble colloïde-défaut forme ce qu'on appelle « quadripôle élastique », schématisé sur la Figure 1.9 et de charge totale nulle.

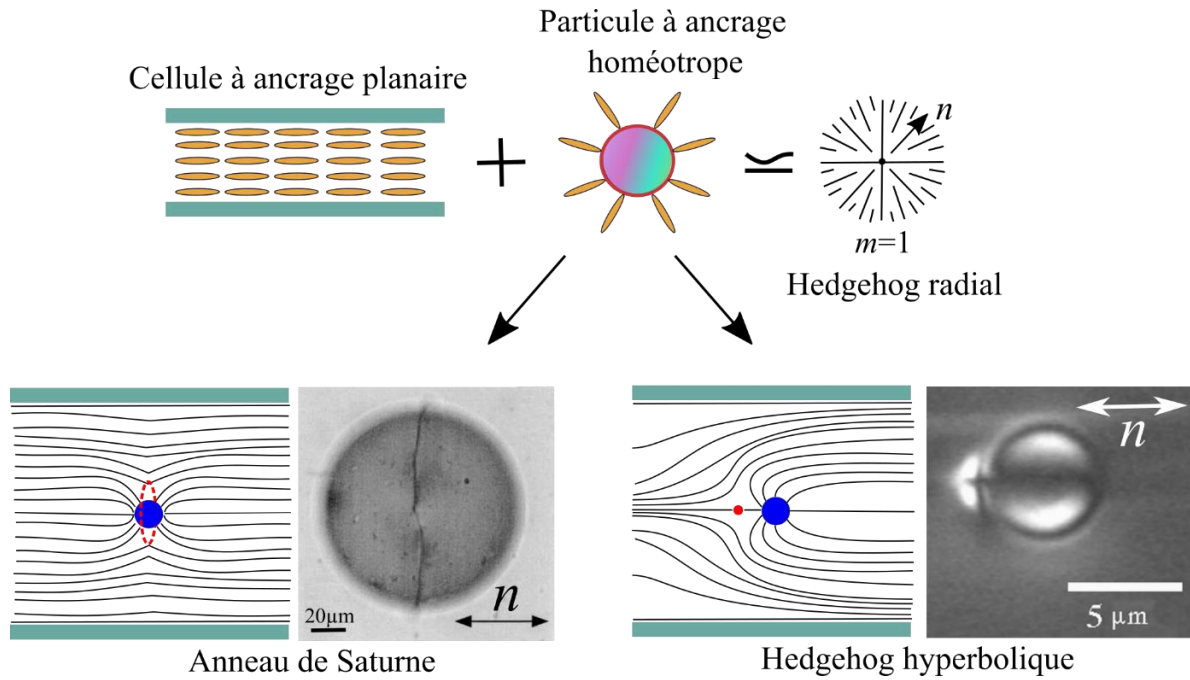


Figure 1.9 : Déformation du champ directeur n autour d'une particule à ancrage homéotrope dispersée dans une cellule à ancrage planaire de cristal liquide nématique. A gauche, la création d'un anneau de Saturne autour du colloïde formant un quadripôle élastique (image en fond clair d'après [13]). A droite, la création d'un hedgehog hyperbolique très proche du colloïde formant un dipôle élastique (image entre polariseur et analyseur croisés d'après [14]).

En 1997, *Philippe Poulin* réalisa expérimentalement des émulsions nématiques inverses et multiples [14,15]. Il s'agissait de disperser des gouttelettes d'eau (de diamètre variant entre $1\mu\text{m}$ et $5\mu\text{m}$) dans un milieu cristal liquide nématique (5CB). Une faible quantité de dodécylsulfate de sodium était ajoutée comme surfactant pour imposer un ancrage homéotrope à chacune des surfaces des gouttelettes colloïdales. Dans cette situation expérimentale, les gouttelettes colloïdales sont également typiquement équivalentes à des défauts de types « hedgehog ». Cependant, les observations microscopiques de *P. Poulin* montraient qu'un autre type de défaut topologique était créé au voisinage de chaque colloïde, pour compenser et produire une charge totale nulle. Ce dernier était un défaut point appelé « hedgehog hyperbolique » de charge $m = -1$, tel que l'ensemble colloïde-défaut point forme ce qu'on appelle « dipôle élastique » de charge totale nulle (voir la Figure 1.9). Ces observations expérimentales ont été ensuite expliquées théoriquement par les calculs de *Lubensky et al.* [16] et de *Stark* [17], dans des conditions d'ancrage infiniment fort. D'un point de vue énergétique, la configuration du dipôle élastique d'un colloïde micrométrique semble être plus stable par rapport à celle du quadripôle dans les conditions expérimentales utilisées. La stabilité de ces textures élastiques provient de la compétition entre l'énergie d'ancrage à la surface des

colloïdes (WR^2) et l'énergie élastique (KR). A cet effet, les premiers calculs numériques de *Stark* [17] et les simulations de *Ruhwandl* et *Terentjev* [18], prouvaient que la texture du quadripôle élastique devenait la plus stable lorsque l'énergie d'ancrage W à la surface des colloïdes était suffisamment faible devant l'énergie élastique. Plus tard, *Loudet et al.* [19] ont étudié expérimentalement l'influence de la taille des gouttes de l'huile de silicone, dispersées dans un cristal liquide nématique, sur la nature des déformations élastiques. Leurs observations ont indiqué que les gouttes de taille R inférieure à la longueur d'extrapolation L_e , formaient des anneaux de Saturne autour d'elles, tandis que les gouttes de rayon R supérieur à la longueur d'extrapolation formaient des dipôles élastiques. Finalement, les travaux de *Musevic* [9] et *Skarabot* [20], ont bien prouvé qu'à une épaisseur critique de cellules nématiques à ancrage planaire, les deux textures coexistent.

De façon similaire, en 1998, *P. Poulin* [14,21] a exploité les déformations élastiques autour des colloïdes à ancrage planaire dispersés dans un volume nématique. Pour satisfaire les conditions à l'infini, deux défauts de surface appelés « boojums », localisés aux pôles des colloïdes sont observés. Ils sont diamétralement opposés et alignés selon l'axe du nématique comme le montre la Figure 1.10.

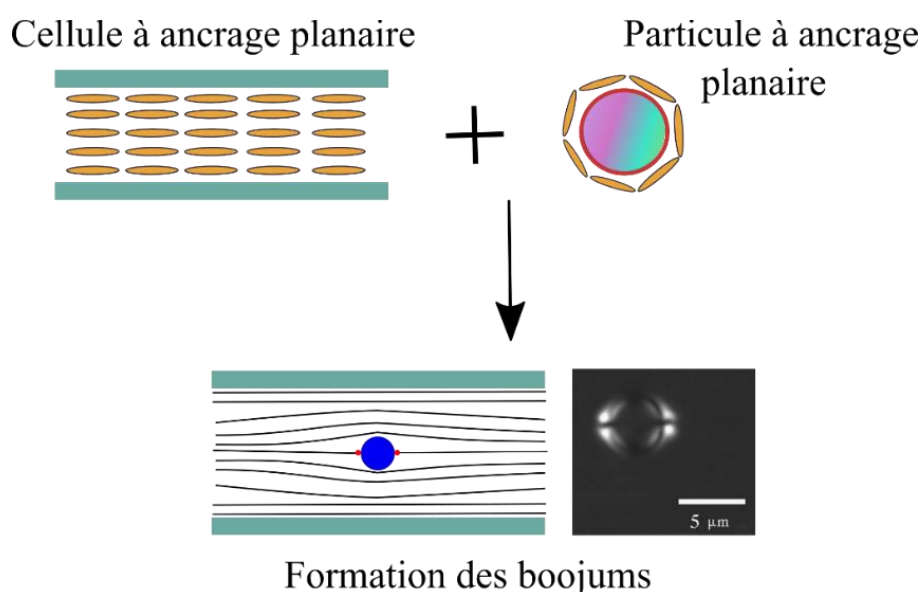


Figure 1.10 : Particule à ancrage planaire dispersée dans une cellule planaire de cristal liquide nématique. Il se crée deux défauts de surfaces de type « boojums » localisés aux pôles du colloïde.

Ces premières études ont été suivies par des nombreuses études expérimentales et théoriques résumées dans les revues [22,23].

2.2.2. Interactions élastiques entre des colloïdes sphériques :

Lorsqu'un colloïde micrométrique de rayon R est dispersé dans un milieu nématique, il perturbera localement le champ directeur \mathbf{n} , engendrant une distorsion élastique à grande distance. KR est l'énergie élastique associée à cette déformation ($K \approx 10^{-11}\text{N}$ est le module élastique) et elle est de l'ordre de $2500 k_B T$ pour une inclusion sphérique de rayon $1\mu\text{m}$ [6], avec k_B la constante de Boltzmann et T la température. La dispersion de plusieurs particules augmente alors l'énergie élastique du système. Les colloïdes commencent donc à s'auto-organiser pour minimiser l'énergie élastique libre. Les interactions élastiques sont donc très fortes et bien plus grandes que les fluctuations thermiques. Elles dépendent fortement de la topologie du champ directeur autour des colloïdes.

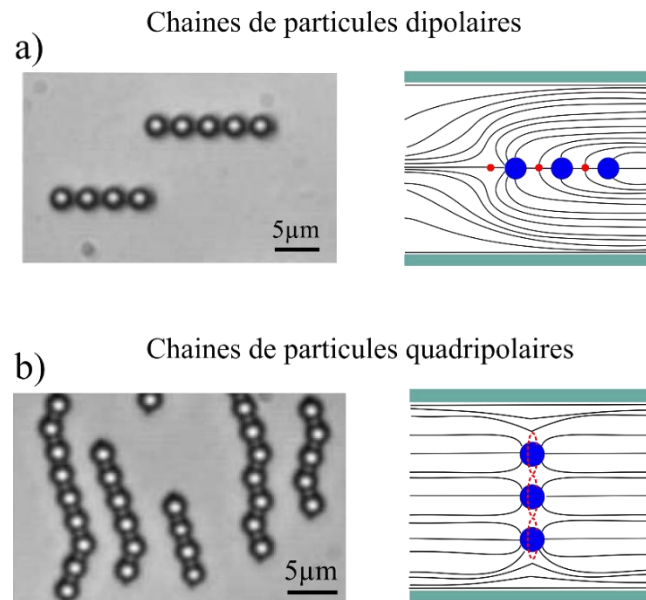


Figure 1.11 : Formation des chaînes de colloïdes à ancrage homéotrope dispersés dans une cellule à ancrage planaire. (a) Des chaînes parallèles à l'axe facile du nématique dans le cas des colloïdes dipolaires. (b) Des chaînes perpendiculaires à l'axe facile dans le cas des colloïdes quadripolaires (d'après [9]).

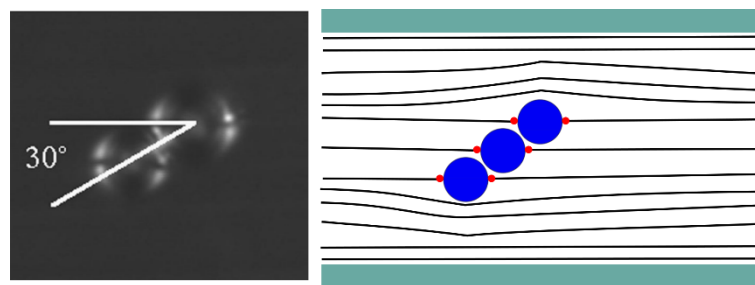


Figure 1.12 : Formation d'une chaîne inclinée par rapport à l'axe facile du cristal liquide nématique, formée de colloïdes quadripolaires à ancrage planaire (d'après [14]).

Dans le cas des dipôles élastiques, les travaux théoriques de *Lubensky et al.* [16] prédisent, par analogie avec l'électrostatique, une énergie d'interaction élastique de la forme :

$$U \propto \frac{-KR^4}{r^3} (1 - \cos^2 \theta) \quad (8)$$

où r est la distance centre-à-centre des deux colloïdes et θ est l'angle formé par l'axe facile du nématique et la droite passant par les deux centres des colloïdes. Cette interaction est attractive quel que soit l'angle θ . Expérimentalement, plusieurs travaux ont vérifié cette étude théorique, en mesurant le potentiel de paires entre deux colloïdes [24–26]. En effet, les colloïdes produisant des dipôles élastiques s'attirent entre eux pour former des chaînes parallèles à l'axe facile du cristal liquide nématique [14,27]. Les chaînes correspondent alors à des particules séparées les unes des autres par des défauts ponctuels hyperboliques (Figure 1.11.a).

Par ailleurs, dans la situation des colloïdes quadripolaires entourés d'un anneau de Saturne ou présentant des boojums en surface, l'auto-assemblage diffère. Plusieurs études théoriques ont prévu une énergie d'interaction, entre deux quadripôles à longue portée, selon la loi suivante [16,18] :

$$U \propto \frac{-KR^6}{r^5} (9 - 90 \cos^2 \theta + 105 \cos^4 \theta) \quad (9)$$

Cette énergie est attractive lorsque θ varie entre 31° et 71° et répulsive pour les autres valeurs. Expérimentalement, les colloïdes quadripolaires entourés par des anneaux de Saturne s'attirent pour former des chaînes quasi-perpendiculaires à l'axe facile du nématique (Figure 1.11.b) [20]. Tandis que les colloïdes à ancrage planaire forment des chaînes inclinées d'un angle de 30° par rapport à l'axe facile (Figure 1.12) [14,21].

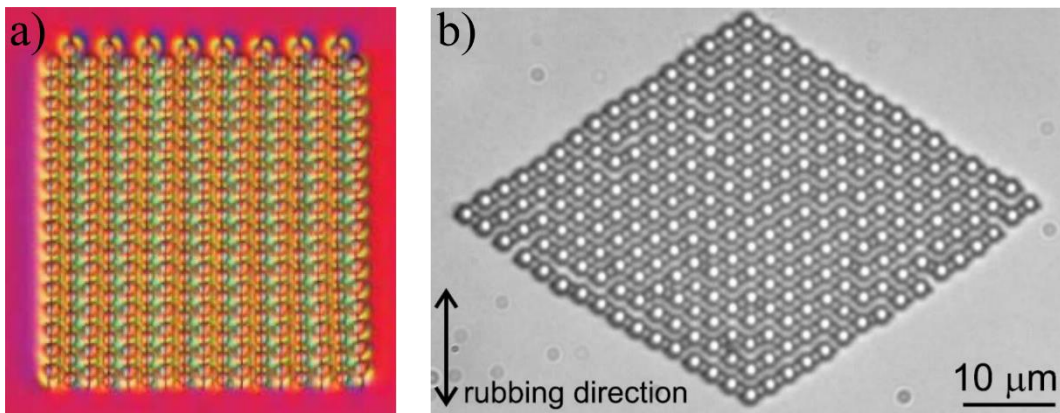


Figure 1.13 : Formation de réseaux bidimensionnels stables de colloïdes : (a) réseau de colloïdes dipolaires [9], (b) réseau de colloïdes quadripolaires [20].

Finale­ment, ces nouvelles interactions colloïdales dans la phase cristal li­quide nématique ont permis l'organisation de la matière à l'échelle du micromètre. En effet, l'utilisation des techniques expérimentales appropriées (pinces optiques par exemple) permet d'assister l'organisation spontanée des particules et de construire des réseaux bidimensionnels stables de colloïdes dipolaires et quadripolaires dans un milieu nématique [9,20]. On montre sur la Figure 1.13 quelques exemples de ces cristaux colloïdaux nématiques.

2.2.3. Suspension de colloïdes anisotrope dans un milieu nématique :

Si ces premiers travaux ont surtout porté sur des inclusions sphériques, plusieurs études théoriques [28–30] et expérimentales [31,32] ont été consacrées au rôle de la forme des colloïdes sur la nature des déformations élastiques produites autour des colloïdes. Comme nous l'avons déjà discuté dans le cas d'une microsphère, les conditions d'ancrage fixent la topologie du champ directeur à la surface des inclusions. Ainsi, lorsqu'un micro-cylindre à ancrage homéotrope est plongé dans une cellule nématique, il se comportera comme un défaut de type hedgehog radial. Par analogie avec la situation des microsphères, le cylindre peut former soit un dipôle soit un quadripôle élastique.

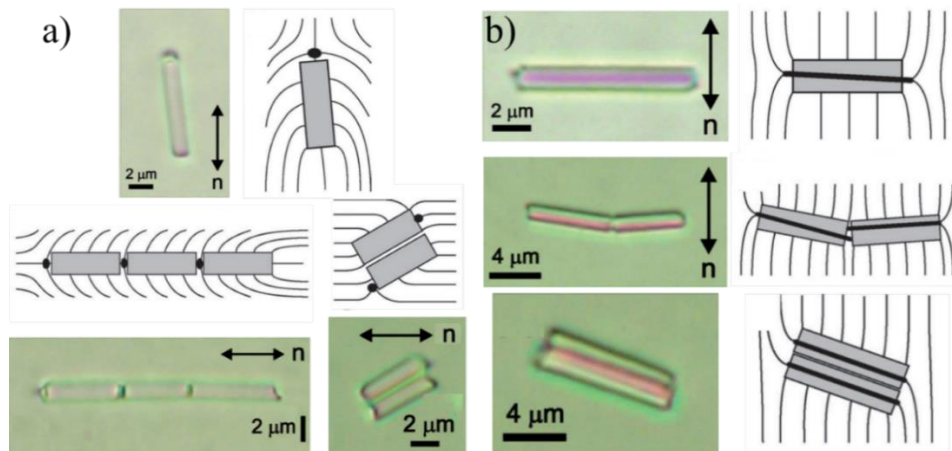


Figure 1.14 : Cylindres de verre plongés dans une cellule nématique à ancrage planaire [31]. Les différentes interactions possibles des cylindres dipolaires (a) et des cylindres quadripolaires (b).

Expérimentalement, quand l'axe long du cylindre est orienté selon la direction du directeur du nématique n , un défaut ponctuel hyperbolique est créé à l'une des extrémités du cylindre pour former un dipôle élastique (Figure 1.14.a). Par contre, quand le cylindre est perpendiculaire au directeur, un anneau de Saturne est plutôt observé autour de l'inclusion, formant un quadripôle élastique (Figure 1.14.b). Les structures unidimensionnelles formées par ces textures élastiques ressemblent beaucoup à celles rapportées pour les colloïdes sphériques. Les dipôles élastiques

parallèles des cylindres s'attirent par leurs extrémités et organisent des chaînes parallèles à l'axe facile \mathbf{n} , tandis que les dipôles antiparallèles s'attirent côte à côte pour former des colonnes inclinées par rapport au directeur (Figure 1.14.a). Concernant les cylindres quadripolaires [31], ils peuvent former des chaînes perpendiculaires au directeur lorsqu'ils s'attirent par leurs extrémités comme elles peuvent s'organiser en colonnes selon le vecteur \mathbf{n} (Figure 1.14.b).

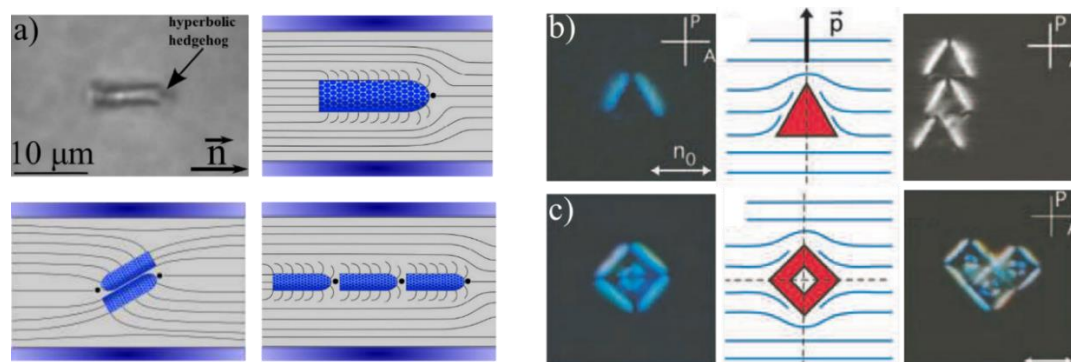


Figure 1.15 : Comportement des particules anisotropes plongées dans une cellule nématique. (a) Des cylindres à une extrémité hémisphérique et à ancrage homéotrope forment des dipôles élastiques [33]. (b) Des prismes à ancrage planaire forment une chaîne dipolaire parallèle à l'axe facile du nématique. (c) Des cubes à ancrage planaire forment des agrégats quadripolaires [31].

Récemment, *M. A. Gharbi et al.* [33], ont étudié les déformations et les interactions élastiques engendrées par des micro-cylindres à une extrémité hémisphérique, dispersés dans une cellule nématique planaire. Dans cette situation, les particules sont toujours accompagnées par un défaut ponctuel localisé à l'extrémité hémisphérique des cylindres comme le montre la Figure 1.15.a. Ainsi, une seule texture est observée : le dipôle élastique. De ce fait, les dipôles parallèles s'attirent pour former des chaînes parallèles au directeur. En revanche, les dipôles antiparallèles forment des colonnes inclinées.

D'autres expériences [31] ont été consacrées à la dispersion des particules anisotropes de différentes formes (des cubes, des prismes, des pentagones) à ancrage planaire dans des cellules nématiques planaires. Ces expériences montrent principalement que les particules ayant un nombre de côtés impair forment des chaînes parallèles à l'axe facile (comme l'exemple du prisme représenté sur la Figure 1.15.b), tandis que les particules ayant un nombre de cotés pair génèrent des interactions quadripolaires, induisant la formation d'agrégats tel que l'axe passant par le centre des colloïdes est toujours incliné par rapport au directeur (à l'exemple du cube schématisé sur la Figure 1.15.c).

II. Auto-assemblage des colloïdes aux interfaces :

En dehors des dispersions colloïdales dans les cristaux liquides, d'autres phénomènes d'origine élastique permettent la formation spontanée des structures bidimensionnelles par auto-assemblage. Les aspects interfaciaux ont également été utilisés pour confiner et organiser des particules colloïdales de manière anisotrope. Les particules solides peuvent ainsi être piégées à l'interface entre deux fluides isotropes. Pour des tailles au-delà de quelques nanomètres, l'énergie de piégeage des particules est très grande devant leurs énergies thermiques. Elles restent alors confinées sur l'interface. Ce phénomène a de nombreux domaines d'application, mais il présente aussi une grande importance fondamentale, permettant par exemple une étude aisée de la physique d'auto-organisation de particules en 2D.

1. Capillarité et phénomènes interfaciaux :

1.1. Tension interfaciale :

Pour rappel, la formation d'une interface entre deux fluides non miscibles se traduit par un coût énergétique par unité de surface appelé tension de surface γ . Cette dernière peut également être considérée comme la force par unité de longueur qui agit sur une ligne fictive située à l'interface. D'un point de vue thermodynamique, lorsqu'une goutte liquide (L) en équilibre avec une phase vapeur s'étale sur un substrat solide (S) elle forme un film d'extension infinie. Une augmentation de l'aire de l'interface d'une quantité dA accompagnera donc cet étalement, ce qui nécessite un travail du milieu extérieur δW_{ext} proportionnel à dA :

$$\delta W_{ext} = \gamma dA \quad (10)$$

Le coefficient de proportionnalité positif γ représente la tension interfaciale du liquide. La différentielle de l'enthalpie libre de *Gibbs* s'écrit donc :

$$dG = dG_L + dG_S + dG_{inter} = \gamma dA + \sum_i \mu_i N_i \quad (11)$$

avec μ_i les potentiels chimiques et N_i le nombre de molécules de type i . La tension de surface est alors définie comme l'énergie de *Gibbs* par unité de surface :

$$\gamma = \left(\frac{\partial G_{inter}}{\partial A} \right)_{T,P,N_i} \quad (12)$$

L'unité usuelle de cette tension est le millinewton par mètre (10^{-3}N.m^{-1}) et elle est facilement mesurable expérimentalement malgré sa forte sensibilité à la pollution des interfaces.

1.2. L'angle de contact :

Considérons la situation de la Figure 1.16, où une goutte (L) est en équilibre avec une phase vapeur et déposée sur un substrat solide (S). L'état d'équilibre mécanique de ce système au niveau de la triple ligne de la Figure 1.16, correspond à la projection des forces de tensions des interfaces liquide-vapeur (γ_{LG}), liquide-solide (γ_{LS}) et solide-vapeur (γ_{SG}) dans le plan du substrat :

$$-\gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{LS} + \gamma_{SG} = 0 \quad (13)$$

L'angle de contact est alors défini selon la relation de *Young-Dupré* [34] :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{LS} + \gamma_{SG}}{\gamma_{LG}} \quad (14)$$

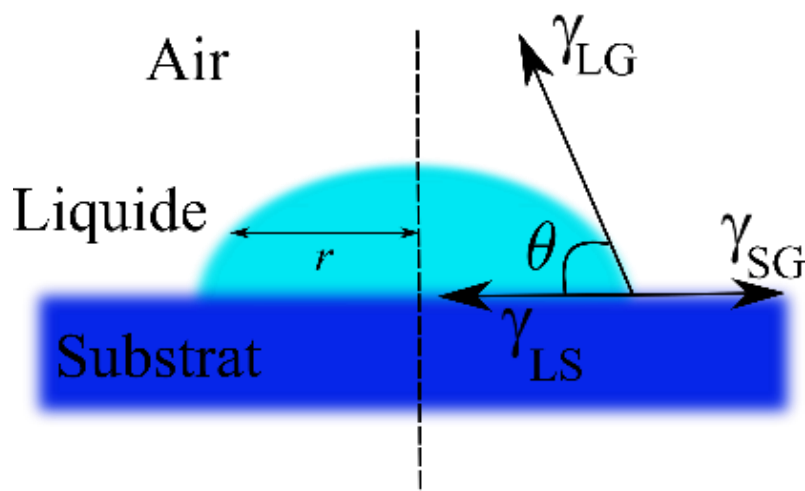


Figure 1.16 : Représentation des tensions interfaciales d'une goutte liquide à l'interface substrat solide-air.

1.3. Loi de Laplace :

Prenons toujours la situation du système présenté sur la Figure 1.16, caractérisé par la goutte (L) sur le substrat (S) et à l'interface libre (G). Pour un tel système, où le volume et la température sont constants, le potentiel thermodynamique correspond à l'énergie libre d'*Helmoltz*, dont la différentielle s'écrit dans les conditions isothermes et isobares sous la forme suivante :

$$dF = -p_L dV_L - p_G dV_G + \gamma_{LG} dA \quad (15)$$

où p_L, p_G et V_L, V_G sont respectivement la pression et le volume de la goutte (L) et de la vapeur (G). Le volume total étant constant $dV_G = -dV_L$, la minimisation de l'énergie libre, à l'équilibre thermodynamique conduit à :

$$(p_G - p_L)dV_L + \gamma dA = 0 \quad (16)$$

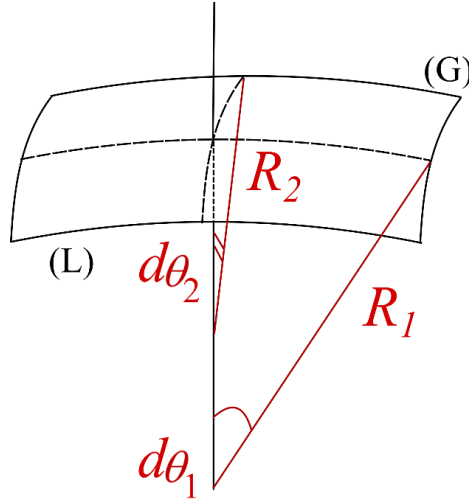


Figure 1.17 : Élément de surface entre la goutte (L) et l'air (G) caractérisé par ses deux rayons de courbures principaux R_1 et R_2 .

On obtient alors :

$$(p_L - p_G) = \gamma \frac{dA}{dV_L} \quad (17)$$

Si on s'intéresse à un élément d'interface dS entre la goutte (L) et l'air (G), représenté sur la Figure 1.17, on peut déterminer dA et dV_L et l'équation (17) devient :

$$(p_L - p_G) = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = 2\gamma H \quad (18)$$

où R_1, R_2 sont les deux rayons de courbures principaux et H est la courbure moyenne de l'interface.

Cette approche classique concerne uniquement les liquides isotropes. Dans le cas d'une mésophase, la situation est bien plus complexe. D'une part, l'énergie élastique du cristal liquide doit être prise en compte dans l'énergie du système. D'autre part, les énergies interfaciales d'un cristal liquide ne sont pas isotropes mais dépendent essentiellement de l'orientation du vecteur directeur $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ tant sur les interfaces avec le solide qu'avec la phase vapeur.

2. Conditions de confinement et piégeage d'une particule sur une interface :

Lorsque les conditions énergétiques sont réunies, une particule peut facilement être piégée sur une interface. Dans ce cas, l'équilibre mécanique d'un colloïde sphérique situé à l'interface entre un fluide 1 et un fluide 2 (schématisé sur la Figure 1.18) est assuré par l'angle de contact θ à la ligne triple colloïde-fluide1-fluide2. Cet angle est fixé par la relation de *Young-Dupré* qui correspond à la projection des forces de tensions interfaciales sur la tangente au colloïde et s'écrit sous la forme : $\cos \theta = (\gamma_1 - \gamma_2)/\gamma_{12}$, où γ_{12} , γ_1 et γ_2 sont respectivement les tensions de surface entre le fluide1 et le fluide2, le colloïde et le fluide1 et le colloïde et le fluide2. Un exemple d'une particule sphérique de rayon $R = 10\text{nm}$ située à l'interface huile-eau de tension de surface $\gamma = 50\text{mN.m}^{-1}$, a été étudié dans la référence [35]. D'après cette étude la variation de l'énergie libre de surface d'une telle particule est déjà de l'ordre de quelques milliers de $k_B T$. Le piégeage et le confinement aux interfaces sont donc extrêmement efficaces.

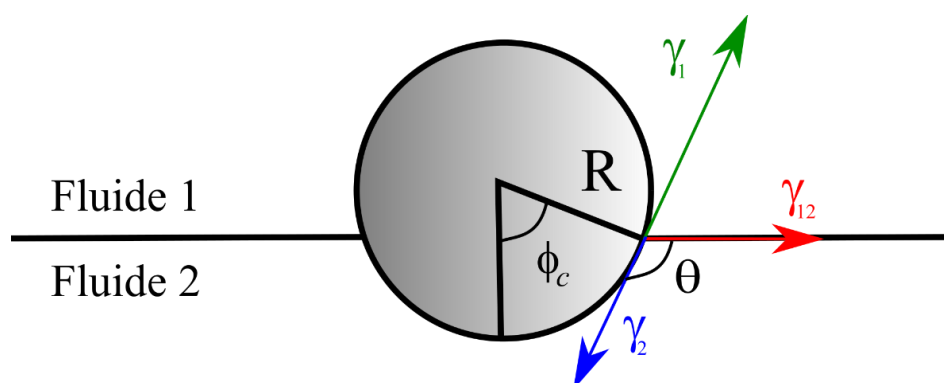


Figure 1.18 : Particule sphérique piégée à l'interface entre deux fluides.

Dans le cas d'une sphère piégée sur une interface plane, l'interface autour de colloïdes idéaux piégés reste plane et ne subit pas de déformation. Mais dans certains cas, le colloïde peut être accompagné par une déformation capillaire, en particulier lorsqu'il s'agit de particules lourdes, où la force gravitationnelle ne peut plus être négligée. Prenons l'exemple de la Figure 1.19, où une particule sphérique lourde de rayon R est piégée à l'interface entre deux fluides. La présence de la particule engendre une déformation de l'interface tel que son état d'équilibre est donné par les trois forces impliquées : $F_\gamma + F_p = F_g$ où $F_g = mg$ (avec m la masse du colloïde et g l'accélération due à la gravité). F_p est la force qui résulte de la pression

hydrostatique autour du colloïde et F_Y est la force capillaire donnée par la projection de la tension de surface γ_{12} sur le plan xy :

$$F_Y = -2\pi R\gamma_{12} \sin \Phi_c \sin(\Phi_c + \theta) \quad (19)$$

La déformation de l'interface $z(r)$ est dans ce cas définie à partir de l'équation de *Young-Laplace* :

$$\frac{(\rho_1 - \rho_2)gz}{\gamma_{12}} = \nabla \left(\frac{\nabla z}{\sqrt{1 - |\nabla z|^2}} \right) \quad (20)$$

où g est l'accélération de la pesanteur et ρ_1, ρ_2 sont respectivement les masses volumiques des fluides 1 et 2. Dans le cadre des petites déformations capillaires où $|\nabla z|^2 \ll 1$, $z(r)$ obéit à la forme linéarisée de l'Eq (20) : $\Delta z - z/\lambda^2 = 0$, où λ est appelée longueur capillaire et elle est définie par $\lambda = \sqrt{\gamma_{12}/(\rho_2 - \rho_1)g}$. Cette longueur est généralement plus grande que la taille des particules micrométriques (de l'ordre de 2mm pour l'interface huile-eau [35]). La forme de la déformation de l'interface $z(r)$ dépend, ainsi, de la taille du colloïde piégé. Pour des particules telles que $R \gg \lambda$, la déformation capillaire est de la forme :

$$z(r) \propto \text{Ln} \left(\frac{\lambda}{r} \right), r \ll \lambda \quad (21)$$

$$z(r) \propto \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}} e^{-r/\lambda}, r \gg \lambda$$

Par contre, la déformation du film autour d'une particule de rayon $R \ll \lambda$ est négligeable et on peut la considérer plane dans ce cas.

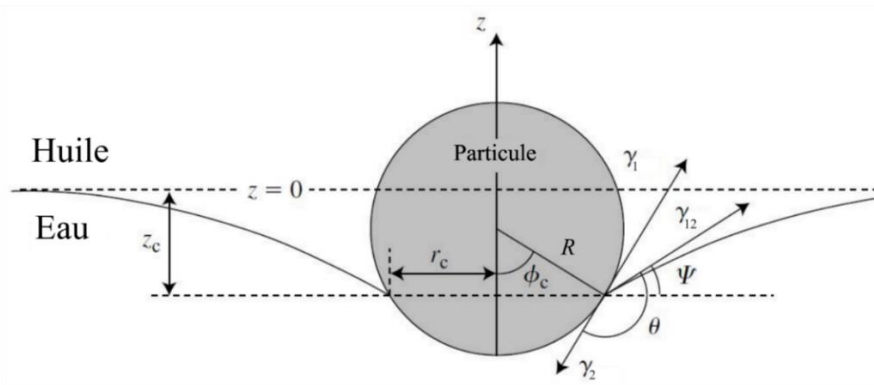


Figure 1.19 : Une particule lourde de rayon R et d'angle de contact θ , piégée à l'interface entre deux fluides. La présence de la particule engendre une déformation de l'interface (d'après [35]).

D'autres facteurs sont aussi responsables de la déformation capillaire de l'interface autour des colloïdes sphériques. On peut citer également le cas d'un mouillage non uniforme à la surface des particules telle que la ligne de contact sera non uniforme autour du colloïde [36,37], ou bien une déformation due à l'existence d'autres interactions comme dans le cas des particules chargées aux interfaces [38,39].

3. Interactions colloïdales des particules confinées sur une interface :

Lorsque les colloïdes sont piégés à l'interface d'un film épais avec une densité importante, ils commencent généralement à s'auto-organiser pour former des structures bidimensionnelles. Ces structures sont la conséquence du confinement et de la présence d'interactions latérales. Ces interactions peuvent être d'origines quelconques (interactions électrostatiques par exemple) ou bien être spécifiquement liées aux effets capillaires lorsqu'il y a déformation de l'interface (comme par exemple dans le cas d'interactions gravito-capillaires).

Ces interactions conduisent souvent à des organisations colloïdales spontanées très diverses. Ainsi l'étude expérimentale de *Pieranski* en 1980 [40] est considérée parmi les premières études de piégeage des colloïdes aux interfaces des fluides isotropes. Il a montré que des billes micrométriques de latex monodisperses et piégées à une interface plane eau-air forment des structures ordonnées de symétrie hexagonale (Figure 1.20.a), due aux interactions dipolaires répulsives entre elles. Le cas des billes assez lourdes pour déformer l'interface conduit également à des interactions attractives bien connues permettant de réduire la déformation de l'interface entre deux particules. A titre d'exemple *Monteux et al.* [41] ont étudié le comportement des particules sphériques polydisperses à l'interface eau-huile. Les particules les plus grandes de taille déforment l'interface autour d'elles et créent des interactions capillaires très importantes. Elles attirent ainsi les petites billes en formant des géométries très originales (des motifs en forme de fleur représentés sur la Figure 1.20.b).

Par ailleurs, si des microsphères monodisperses, de taille bien inférieure à la longueur capillaire, n'arrivent pas à déformer l'interface, la situation diffère lorsque les microparticules ne sont plus sphériques. En effet, quand des particules micrométriques de forme anisotrope sont piégées à l'interface entre deux fluides, les conditions de *Young-Laplace* conduisent à une déformation capillaire de l'interface et donnent donc naissance à des interactions capillaires

anisotropes. Ce phénomène a été étudié en détail par *Loudet et al.* en caractérisant la forme de l'interface déformée autour des ellipsoïdes piégées sur l'eau [42–44]. Leurs observations expérimentales montrent alors que les ellipsoïdes s'attirent entre eux, à longue portée, en raison des fortes interactions capillaires (voir Figure 1.20.c et d).

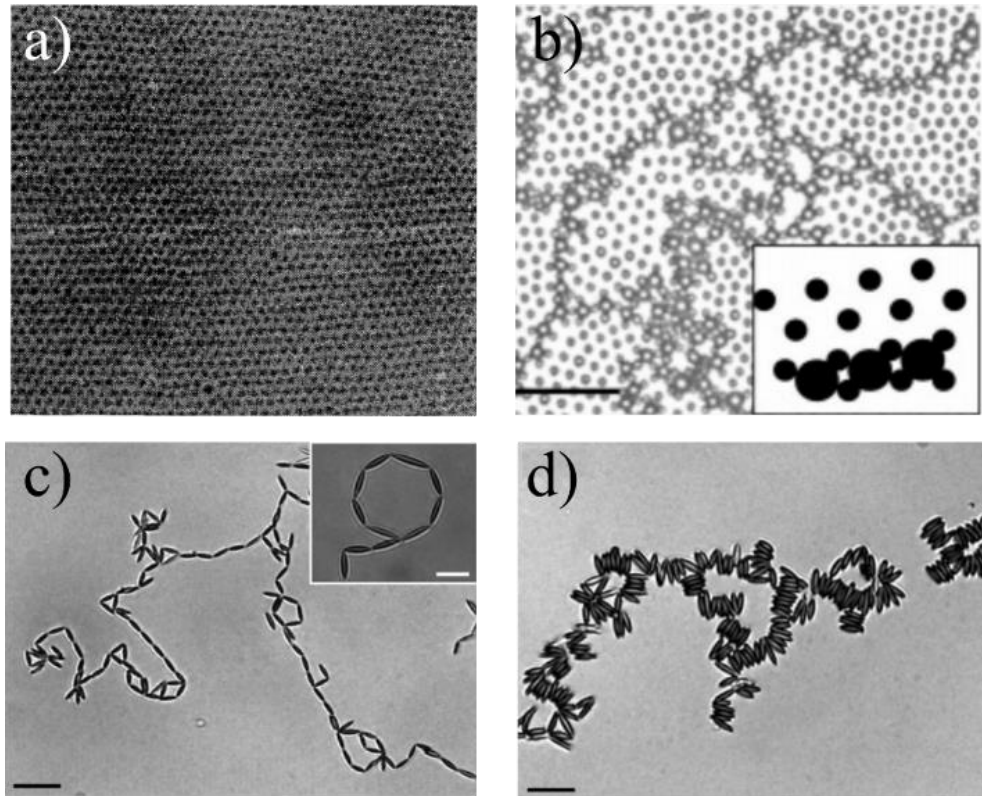


Figure 1.20 : Formation des structures bidimensionnelles des colloïdes aux interfaces. (a) Des billes de latex formant un réseau hexagonal à l'interface eau-air (d'après [40]). (b) Auto-assemblage des sphères polydisperses à l'interface huile-eau (d'après [41]). (c, d) Structures dues aux interactions capillaires induites par des ellipsoïdes à la surface de l'eau (d'après [42]).

III. Couplage élasticité-capillarité :

Nous venons de voir deux exemples de phénomènes colloïdaux où des phénomènes élastiques étaient à l'origine de phénomènes d'auto-organisation. Dans cette situation, les interactions élastiques du milieu nématique ont donné des structures colloïdales très intéressantes. Cependant, le couplage du piégeage aux interfaces avec les effets capillaires dans ce type de système modifiera l'organisation des colloïdes et entrainera des nouveaux phénomènes encore plus originaux. La possibilité de combiner l'élasticité avec la capillarité a été récemment discutée dans quelques papiers que nous allons résumer.

1. Comportement des colloïdes à l'interface des films nématiques épais :

L'auto-organisation des colloïdes aux interfaces cristaux liquides est un phénomène qui a été moins étudié par rapport à la situation des interfaces isotropes. A priori, les aspects interfaciaux dans un tel système devraient entrer en compétition avec les effets élastiques du milieu cristal liquide donnant lieu à des structures très originales.

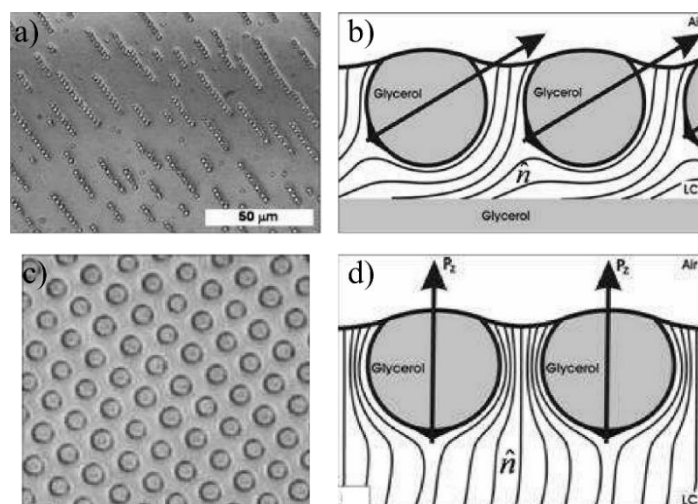


Figure 1.21 : Des gouttes colloïdales de glycérol à l'interface air-nématique [45]. (a, b) Formation des chaînes de gouttes à l'interface des films nématiques de faibles épaisseurs. (c, d) Formation de réseau hexagonal à l'interface des films nématiques épais.

L'étude du comportement des particules colloïdales aux interfaces de cristal liquide a été abordée seulement ces dernières années. *Smalyukh et al.* [45] ont été les premiers à avoir étudié en détail le comportement des gouttes de glycérol à l'interface des films nématiques épais (3-100 μm), étalés sur une couche de glycérol. Le cristal liquide nématique adopte une orientation planaire dégénérée à l'interface du glycérol alors qu'il est perpendiculaire à l'interface libre. La texture du film est donc hybride. Une fois les gouttes piégées, elles commencent à s'auto-organiser à l'interface nématique pour former des structures diverses. Les observations expérimentales ont montré que ces structures dépendent de l'épaisseur du film nématique. Pour des épaisseurs faibles et inférieures à 10 μm , les gouttes colloïdales s'attirent sous l'effet des forces élastiques pour former des structures unidimensionnelles sous forme de chaînes parallèles au directeur (voir Figure 1.21.a). Quand l'épaisseur du film devient plus importante, (entre 20 et 100 μm), les gouttes forment des structures bidimensionnelles comme l'exemple du réseau hexagonal représenté sur la Figure 1.21.b. L'origine de ce type de structure a été initialement décrite comme résultante d'une compétition qui existe entre des

forces capillaires attractives et des forces élastiques « nématiques » répulsives aux fortes épaisseurs. Ce phénomène a été observé dans d'autres études, citons par exemple le comportement des particules de silice à ancrage homéotrope piégées à l'interface d'un film nématique étalé sur un substrat solide [46,47]. Cependant, *Ottel et al.* [48] ont bien montré, dans leur approche théorique, que les déformations capillaires de l'interface nématique imposées par l'élasticité autour des gouttes colloïdales sont très faibles et considérées négligeables. De ce fait, l'auto-organisation des colloïdes dans cette situation est principalement pilotée par les forces élastiques de la phase cristal liquide qui dominent devant les forces capillaires.

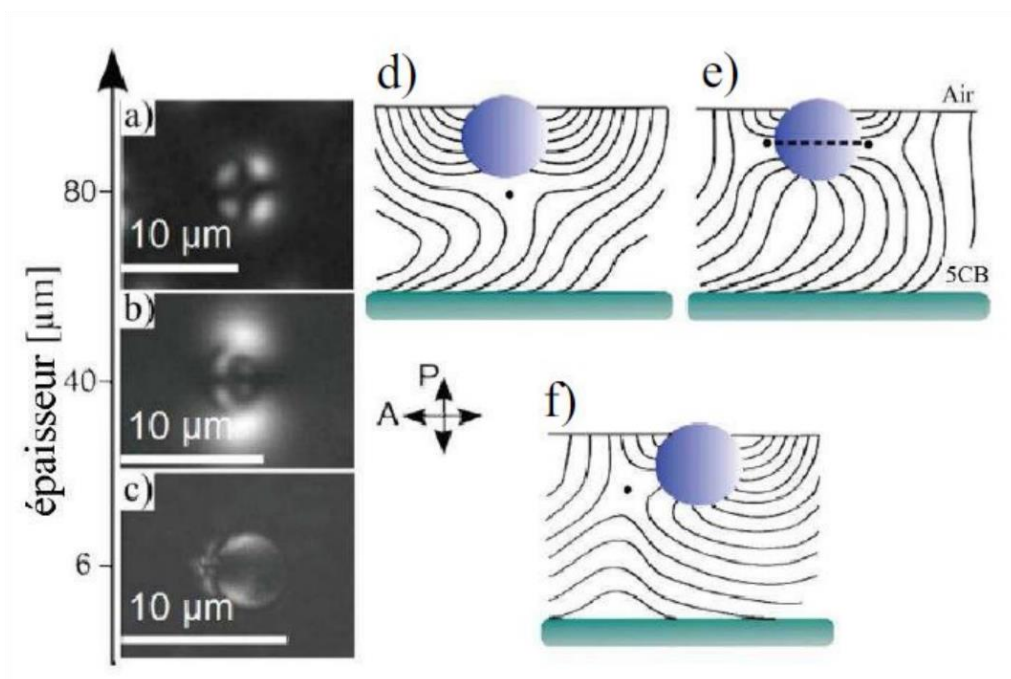


Figure 1.22 : Evolution des figures de biréfringence en fonction de l'épaisseur autour d'un colloïde piégé à l'interface d'un film nématique hybride (d'après [47,49]).

M. A. Gharbi et al. [47,49] se sont été intéressés à ces effets et ont étudié le comportement des billes de silice à ancrage homéotrope aux interfaces nématiques. Comme dans le cas des cellules nématiques, le colloïde traité perpendiculairement va être équivalent à un défaut topologique de type hedgehog radial. Ainsi, le confinement d'une telle particule à l'interface d'un film nématique provoquera une déformation élastique du vecteur directeur n à son voisinage. Cette compétition entre les conditions d'ancrages et l'élasticité du cristal liquide se traduit par la création des défauts topologiques autour des particules (voir Figure 1.22). Les auteurs ont montré que la distorsion élastique autour des billes dépend fortement de la texture du film nématique ainsi que de son épaisseur :

Dans le cas d'un film nématique étalé sur une lame de verre traitée avec du PVA, la texture élastique est hybride car l'ancrage est planaire à la surface de la lame tandis qu'il est perpendiculaire à l'interface libre. Pour des épaisseurs inférieures à $20\mu\text{m}$, on observe, sous microscope polarisant, un défaut point de type hedgehog hyperbolique qui accompagnera toujours le colloïde piégé à son côté (voir Figure 1.22.c et f). Le couple défaut-colloïde forme alors un dipôle élastique incliné suivant la distorsion élastique du vecteur directeur et représenté sur la Figure 1.22.f.

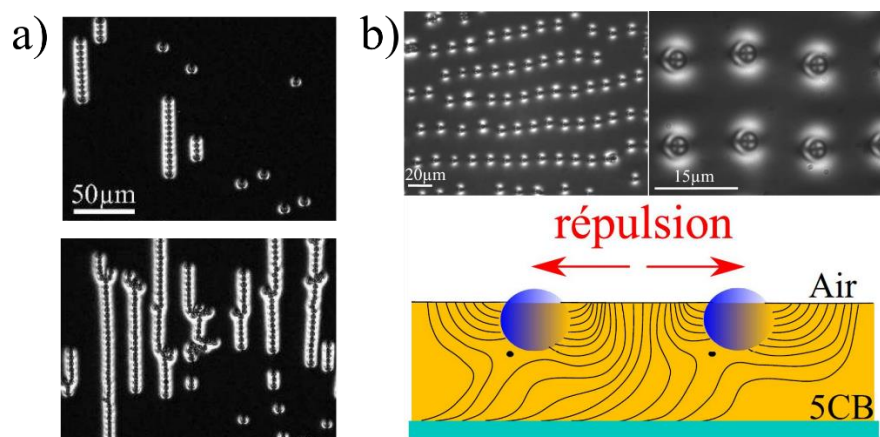


Figure 1.23 : Exemples de structures d'auto-assemblage de colloïdes solides à l'interface de films nématiques hybrides (d'après [47,49]). (a) Formation des chaînes de colloïdes qui se transforment en structures anisotropes au cours du temps ($h < 20\mu\text{m}$). (b) Formation des structures bidimensionnelles à l'interface des films plus épais $h \approx 40\mu\text{m}$.

Une fois piégées, les particules commencent à s'auto-organiser spontanément au cours du temps pour former des chaînes unidimensionnelles le long de l'axe facile du cristal liquide (voir Figure 1.23.a). Au bout de quelques heures les chaînes collectent tous les colloïdes restants pour former des agrégats de plus en plus complexes. Lorsque l'épaisseur dépasse $40\mu\text{m}$, le défaut point n'est plus observé à côté du colloïde (voir Figure 1.22.b). A ce stade, les particules forment des chaînes de moins en moins bien définies par rapport à celles observées aux faibles épaisseurs (voir Figure 1.23.b). On commence alors à constater une distance de séparation entre les particules qui augmente avec l'épaisseur du film. Quand le film devient très épais (autour de $80\mu\text{m}$), le colloïde piégé a une texture axisymétrique localement. Il est accompagné soit d'un défaut hedgehog hyperbolique, localisé en dessous de la particule, soit d'un anneau de Saturne. Dans cette gamme d'épaisseur, l'interface inférieure à ancrage planaire est localisée très loin de la particule. Ainsi, on observe sous microscope polarisant la même texture constatée autour d'un colloïde piégé à l'interface d'un film nématique homéotrope (voir Figure 1.22.a, d, e et Figure 1.24). Il s'agit d'une « croix de Malte ». Dans

ce cas, seules des structures bidimensionnelles (répulsives isotrope, hexagonales et amorphes à densité croissante) sont observées. L'analyse expérimentale et théorique des organisations colloïdales a mis en évidence que dans ces systèmes les interactions colloïdales étaient principalement dues aux effets élastiques du cristal liquide. Les colloïdes sphériques piégés en surface ne déforment, en effet, pas suffisamment l'interface pour donner naissance à des interactions capillaires importantes.

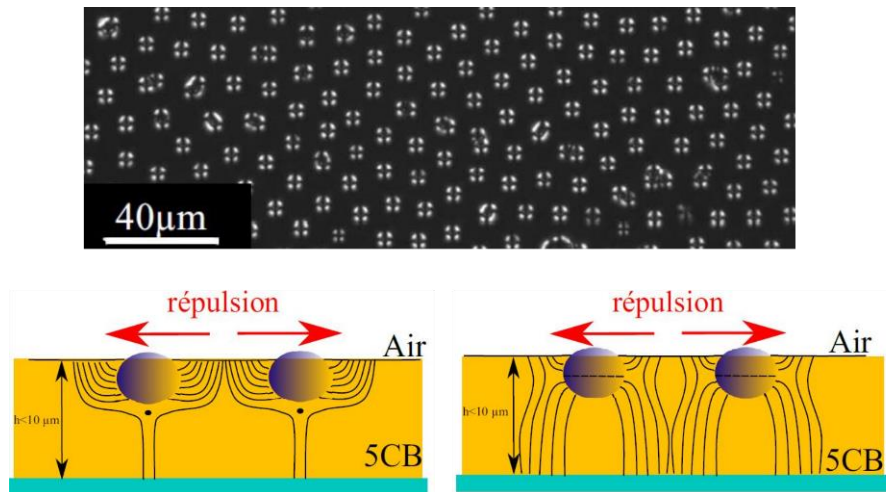


Figure 1.24 : Un réseau hexagonal formé par des billes de silices à ancrage homéotrope piégées à l'interface d'un film nématique de texture homéotrope (d'après [49]).

2. Problématique des travaux de thèse :

Le poids des colloïdes micrométriques piégés sur un film nématique épais ne déforme pas l'interface de ce dernier, étant donné que la longueur capillaire est très supérieure à la taille des particules. Différentes situations expérimentales ont été développées afin de permettre la présence simultanée d'interactions élastiques d'origine capillaire et nématique. Une des premières tentatives fut réalisée par *M. A. Gharbi* au cours de sa thèse sur des interfaces de géométrie complexe [49,50]: les doubles émulsions (les coques nématiques). Il s'agit d'une goutte de nématique confinée entre deux surfaces sphériques et schématisée sur la Figure 1.25. Analogiquement aux interfaces planes, les coques peuvent avoir des textures planaires, homéotropes ou hybrides. Les coques à ancrage planaires ont été étudiées en détail [50], elles donnent lieu à des textures nématiques bidimensionnelles sur une sphère. Le système étudié comprenait des particules de silice (voir Figure 1.25.b) piégées dans l'épaisseur du film nématique au moment de sa fabrication. L'épaisseur des coques pouvant être modifiée à volonté en jouant sur leur gonflement par osmose, les colloïdes peuvent ensuite être facilement piégés dans des coques d'épaisseur comparable ou plus fine que leur taille.

L'auteur a montré d'une part que le piégeage des colloïdes à la surface des coques nématiques perturbe les configurations topologiques. D'autre part, si une déformation capillaire était attendue lorsque le colloïde était confiné dans une couche très mince, l'observation montra que l'épaisseur des coques était hétérogène et que les particules se déplaçaient à une position où elles ne déformaient pas le film. Dans les coques d'épaisseurs très fines les colloïdes sont ainsi systématiquement expulsés dans les régions les plus épaisses en raison des effets capillaires mais sans conduire à une déformation locale de l'épaisseur.

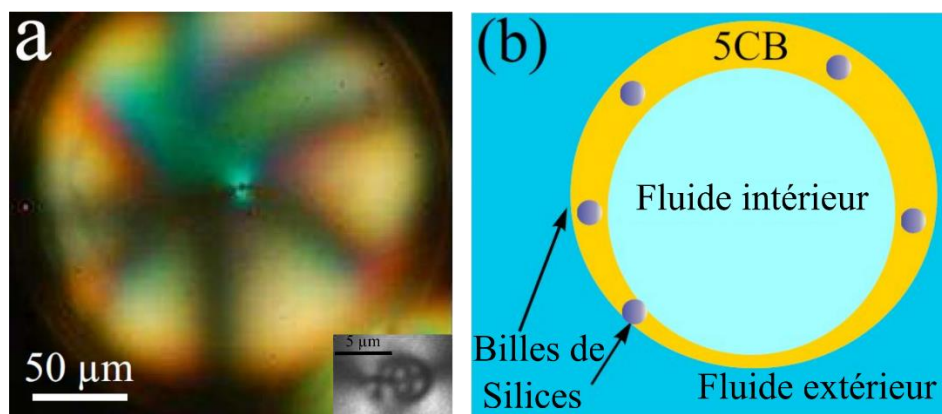


Figure 1.25 : (a) Figure de biréfringence d'une coque nématique à texture planaire avec la présence d'un seul colloïde créant son contre défaut (zoom sur le colloïde en Insert). (b) Dispersion des colloïdes dans une coque de 5CB (d'après [49,50]).

Au cours de la période de préparation de ce travail de thèse, il a été montré qu'un couplage important pouvait être obtenu sur une interface plane nématique en utilisant des particules non-sphériques. *M. A. Gharbi* avait tenté ce type d'approche durant sa thèse en utilisant des particules ellipsoïdales de polymères mais sans succès car l'ancrage était délicat à modifier et/ou contrôler sur ce type de particules. En utilisant des microcylindres métallisés et silanisés, *Iris. B et al.* ont pu étudier l'effet du couplage entre l'élasticité nématique et la capillarité sur l'auto-assemblage des cylindres de verre, piégés à l'interface d'un film nématique hybride [51]. Leurs observations expérimentales ont montré que le piégeage d'un cylindre à ancrage homéotrope à l'interface nématique perturbe le vecteur directeur pour créer un défaut de type hedgehog hyperbolique situé à côté du cylindre (à son extrémité). Les forces élastiques orientent le cylindre selon l'axe facile du nématique tel que le dipôle élastique formé par le colloïde et son contre défaut soit également orientés selon le directeur. Les dipôles s'attirent donc par leurs extrémités pour former des chaînes parallèles à l'axe facile du nématique, sous l'effet de l'élasticité. Le potentiel d'interaction élastique est de l'ordre de $2.8 \times 10^1 k_B T$. A l'exemple des interfaces isotropes, la forme anisotrope des colloïdes engendre

une force capillaire plus importante entre eux. Le potentiel d'interaction capillaire est de l'ordre de $1.8 \times 10^3 k_B T$ dans ce cas. Les calculs montrent alors que les forces capillaires sont fortement dominantes. L'attraction entre les cylindres pour former des chaînes est alors de nature capillaire mais leur alignement dans le sens du directeur résulte cependant des forces élastiques.

Par ailleurs, les auteurs ont également piégé les microcylindres à une interface nématique courbée autour d'un microdisque de $350 \mu\text{m}$ de diamètre et $50 \mu\text{m}$ de longueur (voir Figure 1.26). L'épaisseur du film nématique hybride est déformée jusqu'à une distance $r_m = 1300 \mu\text{m}$ du centre du microdisque. Ainsi, les cylindres piégés à une distance très grande du microdisque ($r > r_m$, l'interface nématique est plane) s'orientent normalement selon le directeur due aux forces élastiques. En revanche, les cylindres piégés à l'interface nématique déformée ($r < r_m$) changent d'orientation pour suivre le gradient radial d'épaisseur autour du microdisque. Ils commencent donc à migrer vers le bord du microdisque à l'aide des fortes interactions capillaires (voir Figure 1.26). Cette expérience met en évidence la compétition entre les forces élastique et capillaire qui modifie l'auto-organisation des colloïdes cylindriques aux interfaces nématiques.

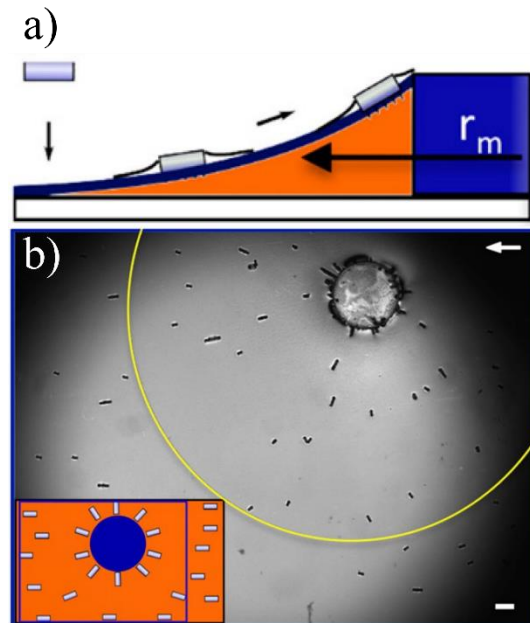


Figure 1.26 : Des microcylindres piégés à une interface déformée de cristal liquide nématique. (a) Schéma de la vue de côté des cylindres orientés suivant le gradient d'épaisseur du film nématique et qui s'attirent par les forces capillaires vers le bord du microdisque. (b) Une image d'une vue de dessus du film nématique (d'après [51]).

Des nouvelles interactions apparaissent donc lorsque les effets capillaires dues à la déformation de l'interface entrent en compétition avec les forces élastiques de la phase cristal

liquide. Ces phénomènes constituent un champ de recherche encore largement ouvert et c'est dans ce cadre que se situe mon travail de thèse. Je me suis donc intéressée à ces phénomènes et ai mis en place un système beaucoup plus simple. Nous avons mis en place un système constitué de particules colloïdales piégée dans des films nématiques minces, plans et mouillants. Ce système à l'avantage de ne pas présenter une forme géométrique complexe comme les doubles émulsions mais surtout de présenter une bonne homogénéité. La déformation capillaire de l'interface nématique n'est pas imposée, elle est juste spontanée autour des colloïdes confinés dans un film nématique très mince. Le but de ce travail est donc de comprendre les forces et les interactions à l'œuvre lors de l'inclusion de particules dans un film nématique.

Nous décrivons dans le chapitre 2, la mise en œuvre expérimentale des films nématiques mouillants et leurs caractérisations. Nous détaillerons particulièrement les techniques expérimentales utilisées pour mesurer l'épaisseur de nos films minces.

Nous nous intéressons ensuite dans le chapitre 3 au cas d'un colloïde individuel confiné aux interfaces d'un film nématique d'épaisseur inférieure à sa taille. Nous caractérisons dans un premier temps, la déformation capillaire causée par le piégeage du colloïde à l'interface du film. Nous développons alors un modèle théorique simple pour étudier analytiquement cette déformation. Dans un second temps, nous examinerons expérimentalement et théoriquement les deux principales textures élasto-capillaires provoquées par les colloïdes : le dipôle élastique géant et la texture « papillon ».

Ce couplage original élasto-capillaire pourrait être utilisé pour contrôler l'assemblage 2D des particules aux interfaces des films nématiques. Nous étudions finalement dans le chapitre 4 la compétition entre les interactions élastiques et capillaires lorsque des colloïdes de différentes taille et forme sont piégés aux interfaces d'un film nématique mince.

Chapitre 2

Films minces de cristal liquide nématique

Les films minces et les phénomènes de mouillages interviennent dans des nombreuses applications industrielles mettant en jeu l'étalement d'un liquide sur un substrat. Dans cette partie, on va s'intéresser à ces phénomènes, qui seront utiles à la description et à la caractérisation ultérieure des films nématiques. Nous introduirons les notions générales en considérant tout d'abord le cas des fluides isotropes, puis nous considérerons les spécificités des films nématiques à ancrage hybrides et les différentes méthodes permettant de les caractériser

I. Mouillage et films minces :

1. Notions de Mouillage :

Le mouillage est bien compris à l'échelle macroscopique, où il est décrit par les lois de la capillarité et l'hydrodynamique des milieux continus. En fait, on rencontre deux types d'états de mouillage distincts, schématisés sur la Figure 2.1. Le premier se rencontre lorsque le substrat se couvre spontanément du liquide, on parle dans ce cas d'un mouillage total. Le second état est lorsqu'une goutte ne s'étale pas parfaitement, en formant une calotte sphérique sur le substrat (lorsque la gravité peut être négligée). Ce dernier est donc partiellement recouvert du liquide et le mouillage est dit partiel. Les propriétés de mouillage de la goutte sont influencées par différents paramètres tels que les tensions interfaciales caractérisant les trois interfaces (air, liquide, substrat) et donc l'angle de contact que fait la goutte avec le substrat [52].

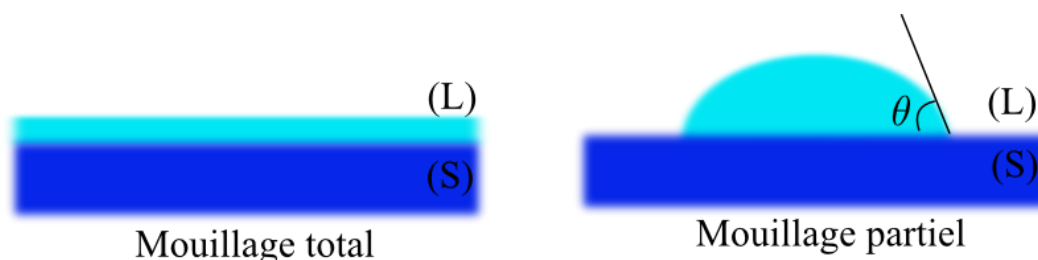


Figure 2.1 : Les deux états de mouillage d'une goutte liquide sur un substrat solide.

1.1. Les paramètres décrivant le mouillage :

Considérons la situation de la Figure 2.2, où une goutte (L) est en équilibre avec une phase vapeur et déposée sur un substrat solide (S). Deux paramètres sont introduits pour savoir

si le substrat solide utilisé est mouillé macroscopiquement par le liquide (L) : le paramètre d'étalement et l'angle de contact.

Le paramètre d'étalement est défini à partir des tensions de surface γ_{SG} , γ_{LG} , et γ_{LS} :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{LG} + \gamma_{LS}) \quad (22)$$

Le signe de ce paramètre permet de prédire si la goutte s'étale spontanément sur une interface solide-air :

- Si S est positif $\gamma_{SG} > \gamma_{LG} + \gamma_{LS}$: La goutte s'étale spontanément sur le substrat et son angle de contact devient nul. On parle alors du mouillage total.
- Si S est négatif $\gamma_{SG} < \gamma_{LG} + \gamma_{LS}$: Le liquide ne mouille pas complètement le substrat et la goutte adopte à l'équilibre la forme d'une calotte sphérique, faisant un angle θ fini avec le substrat (voir Figure 2.2). C'est l'état de mouillage partiel.

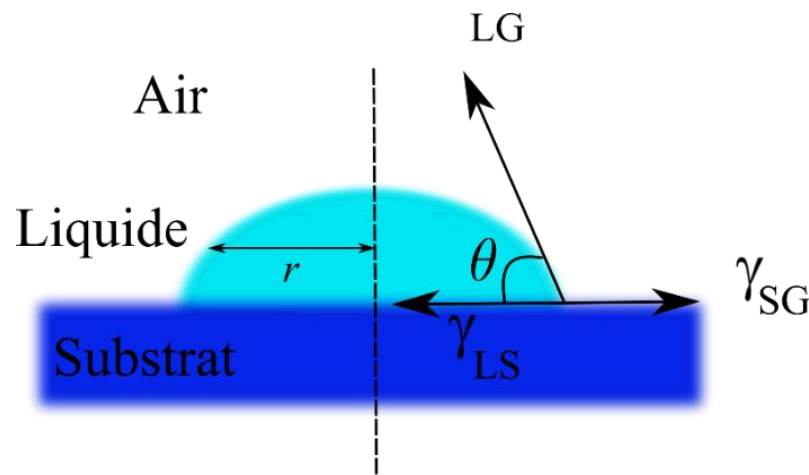


Figure 2.2 : Représentation des tensions interfaciales d'une goutte liquide à l'interface substrat solide-air.

De façon équivalente, l'angle de contact que nous avons défini à partir de la relation de *Young-Dupré* dans le chapitre précédent, nous sert également à connaître l'état de mouillage de la goutte :

- Si $\theta = 0$: Le mouillage est total et le liquide recouvre spontanément toute la surface du substrat.
- $\theta < 90^\circ$: Le mouillage est partiel et la goutte forme une calotte sphérique sur le substrat.
- $\theta > 90^\circ$: Le liquide est plutôt non mouillant.

1.2. Pression de Disjonction :

A l'échelle microscopique, lorsqu'un film liquide est très mince, les deux interfaces liquide-gaz et liquide-solide interagissent. Dans cette situation, l'épaisseur du film est considérée comme une variable thermodynamique, étant donné que le potentiel chimique d'un film d'épaisseur faible h est différent de celui d'un liquide en volume. D'un point de vue mécanique, l'excès de pression qui doit être exercé par l'extérieur pour maintenir le film en équilibre aux très faibles épaisseurs est traduit en termes de pression de disjonction :

$$\Pi(h) = P_1(h) - P_0 \quad (23)$$

où $P_1(h)$ et P_0 sont respectivement la pression du film mince et la pression du film épais à l'équilibre (Voir Figure 2.3).

En 1936, *Derjaguin* a défini la pression de disjonction comme étant la force par unité de surface qu'il faut exercer pour maintenir le film en équilibre à une épaisseur non macroscopique [53] :

$$\Pi(h) = -\left(\frac{1}{A}\right)\left(\frac{\partial E}{\partial h}\right)_{A,T,V} \quad (24)$$

où T est la température, A , V et E sont respectivement l'aire, le volume et l'énergie libre du film liquide.

Par ailleurs, on peut déduire le comportement du film liquide à partir du signe de la pression de disjonction :

- Si $\Pi(h)$ est positive le film a tendance à s'épaissir spontanément puisque les interactions entre les interfaces sont répulsives.
- Si $\Pi(h)$ est négative le film s'amincit car les interactions entre les interfaces sont attractives.

Les films minces et leurs techniques de dépôts sont présents dans de nombreuses technologies (microfluidique, micro-technologie...). L'étude de ces films est alors très importante, non seulement d'un point de vue théorique, pour comprendre les phénomènes physiques, mais également d'un point de vue applicatif. Par ailleurs, les effets de surfaces dans ces systèmes peuvent engendrer des comportements très différents de ceux obtenus en volume.

Notons enfin qu'un cas extrême de films minces peut être observé avec certaines molécules. Des films très minces monomoléculaires peuvent en effet être obtenus : il s'agit de films de *Langmuir*.



Figure 2.3 : Film mince étalé sur un substrat solide de pressions respectives, P_0 dans la partie épaisse et $P_1(h)$ dans la partie très mince.

2. Exemples d'études expérimentales des films minces :

La physique des traitements des surfaces ou des matériaux est l'élément clef des nano-systèmes et fait actuellement l'objet de développement dans pratiquement tous les secteurs d'activités. La surface d'un matériau est le lieu des interactions de ce dernier avec son environnement. Pour contrôler ces interactions, il faut maîtriser les propriétés de cette interface. Une méthode parmi d'autres pour le faire est le dépôt des éléments inorganiques ou organiques à une interface, formant un film très mince, dont les propriétés sont maîtrisées.

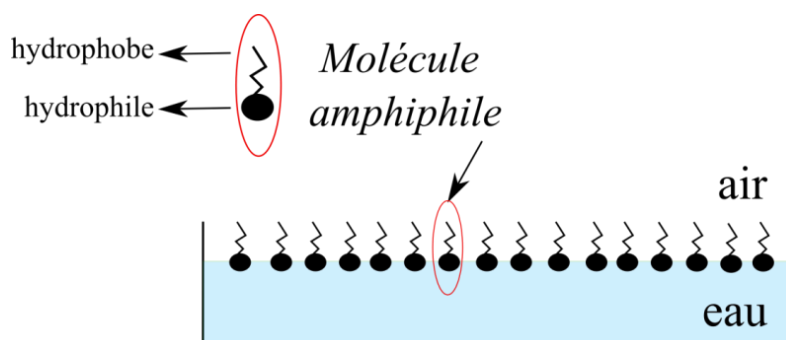


Figure 2.4 : Représentation d'un film de *Langmuir*.

La première méthode de dépôt a été réalisée par *Langmuir* au début du XX^{ème} siècle. Il a constitué un film d'une monocouche moléculaire de molécules amphiphiles à l'interface eau-air. *Irving Langmuir*, prix Nobel en 1932, fut le premier à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques des films en introduisant la notion de molécules amphiphiles [54]. Les molécules amphiphiles possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne hydrocarbonée hydrophobe. La tête polaire donne à la molécule une certaine solubilité dans l'eau tandis que la chaîne hydrocarbonée empêche la solubilité. C'est l'équilibre entre ces deux mécanismes qui maintient la stabilité du film à l'interface [55]. Ces molécules amphiphiles provoquent une diminution de l'énergie superficielle à l'interface. On les appelle des tensioactifs ou des surfactants (elles peuvent être des phospholipides, des polymères, des composés

inorganiques [56]...). Ces molécules peuvent être déposées sous forme de cristal à l'interface comme elles peuvent être dissoutes dans un solvant organique volatile et ensuite être déposées dans des petites gouttes du solvant à la surface de l'eau (le chloroforme, l'hexane et l'éthanol sont les solvants les plus utilisés). Le solvant s'évaporerait totalement après quelques minutes et il ne reste que le film monomoléculaire sur toute l'interface. Ces films portent maintenant le nom de « films de *Langmuir* ».

Un peu plus tard, *Katherine Blodgett* a réussi, par la suite, à construire des multicouches, à partir des films monomoléculaires de *Langmuir*, par déposition successive de monocouches moléculaires sur un substrat solide [57].

Une autre méthode, pour l'obtention des films très minces, a été proposée par *Decher* en 1999 [58]. Le dépôt couche-par-couche (layer by layer, LBL) consiste à tremper alternativement le substrat dans des solutions de polycations et de polyanions. Elle permet également de recouvrir de manière contrôlée tout support, quelle que soit sa nature.

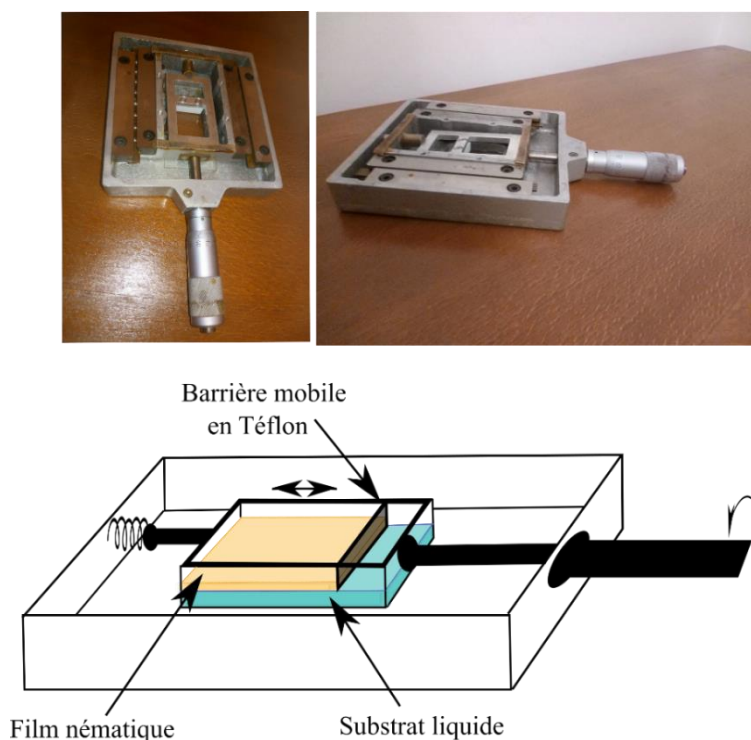


Figure 2.5 : Mini-cuve de *Langmuir* fabriquée au Laboratoire Charles Coulomb.

Certaines de nos expériences ont demandé une variation continue de l'épaisseur de nos films nématiques minces. On s'est inspiré alors de la cuve conçue par *Langmuir*, pour fabriquer une cuve de *Langmuir* « maison » présentée sur la Figure 2.5. La cuve de *Langmuir* est généralement utilisée pour dilater et comprimer les monocouches moléculaires à l'interface air-

eau. Dans notre cas, elle est formée d'une cuve, admettant un fond de verre transparent (pour nos observations microscopiques), de dimension $4 \times 2.7 \times 0.6 \text{ cm}^3$. A la surface de cette cuve, on peut déplacer mécaniquement, une barrière mobile en téflon (Polytetrafluoroethylene) pour comprimer ou décompresser la surface du film et par conséquent, varier l'épaisseur du film de 400%. En effet, on utilise le téflon car c'est un matériau de nature hydrophobe et chimiquement inerte donc on peut aisément le nettoyer. Avant chaque utilisation, on doit bien frotter la cuve à l'éthanol et ensuite bien la laver à l'eau Millipore parce qu'il est nécessaire de travailler dans les conditions de propreté excessives pour maintenir le parfait étalement du film.

3. Mouillage des films minces de cristal liquide :

Comme les fluides isotropes, les cristaux liquide peuvent s'étaler spontanément sur des substrat solides ou liquides et former des films minces.

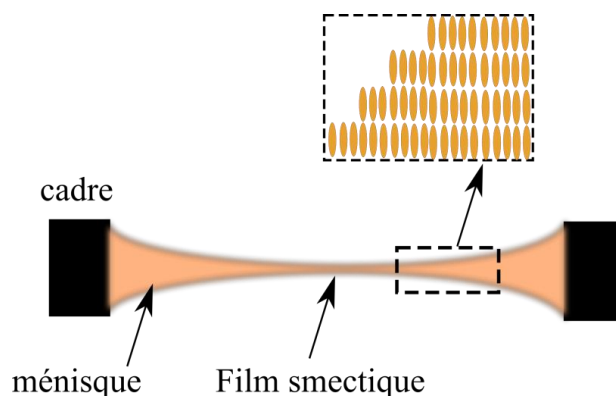


Figure 2.6 : Structure d'un film smectique librement suspendu.

En 1922, *G. Friedel* a annoncé la possibilité de réaliser des films de cristal liquide libre, sans substrat solide [59]. Grâce à la stabilité de la phase smectique tridimensionnelle, les films smectiques, comme les films de savon, peuvent être suspendus entre deux interfaces libres. La première observation expérimentale détaillée de ce type de films smectiques a été faite en 1970 par *C. Y. Young et al.* [60]. A l'état d'équilibre, le film smectique est stable et d'épaisseur homogène présentant l'un des paramètres thermodynamiques qui le caractérise. Il peut comporter une [61] ou plusieurs couches parallèles aux deux interfaces libres [60,62]. En fait, l'épaisseur du film est homogène sur toute la surface sauf dans les extrémités où le film est raccordé au cadre formant un ménisque [63]. Ce dernier constitue un réservoir de matière pour le film, car son volume est très grand devant celui du film (voir Figure 2.6).

Dans nos études, nous nous sommes intéressés à obtenir un film mince de nématique, d'épaisseur contrôlée, sur un substrat liquide et avec un ancrage planaire permettant la

visualisation en microscopie polarisante. Pour de tels objectifs, le choix du substrat liquide est fortement contraint. Comme on a montré dans les paragraphes précédents, il faut que le cristal liquide mouille ce substrat. Sur un liquide quelconque, la goutte de nématique n'adopte plus une calotte sphérique mais prend plutôt la forme d'une lentille aplatie comme le montre la Figure 2.7, car nous sommes à l'interface entre deux fluides déformables.

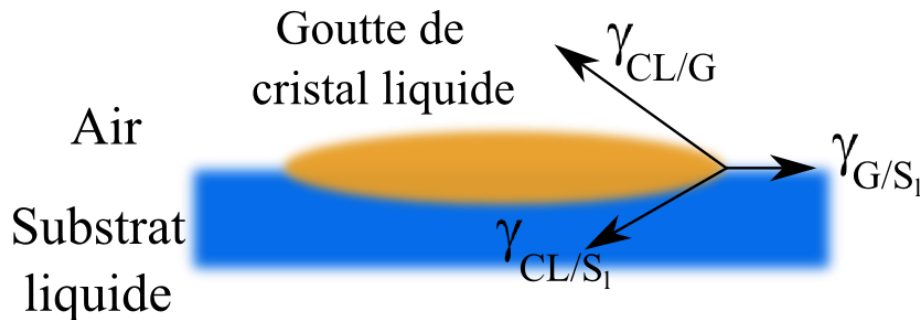


Figure 2.7 : Une goutte de cristal liquide entre deux fluides.

Des substrats liquides assurant à la fois un ancrage planaire et un mouillage total pour un cristal liquide ont déjà été mis en évidence et étudiés. Les premières études portant sur des cristaux liquides déposés sur substrats liquides ont ainsi été réalisées par le groupe de *L. Ter-Minassian-Saraga* pour des films épais ($h > 1\mu\text{m}$) de smectiques et de nématiques se formant sur l'eau pure [64,65]. Plus tard, des études systématiques de films plus minces ($h < 1\mu\text{m}$) de cristal liquide nématique ont été réalisées par *Lavrentovich et Pergamenshchik* sur le glycérol qui est un liquide transparent mais plus visqueux, assurant également un ancrage planaire aux cristaux liquides de type *nCB*. Leurs expériences ont montré l'existence de plusieurs déformations élastiques pour des gammes d'épaisseur bien déterminées [65]. Cette étude a été complétée dans les années 2010 par le groupe d'*Anne-Marie Cazabat* à la fois sur le mouillage de substrats solides et de liquides. La partie suivante permettra de rappeler les principaux résultats qui ont été obtenus au cours de ces différentes études.

II. Films nématiques à texture hybrides :

Un film nématique est soumis à des conditions d'ancrage hybrides lorsque le cristal liquide est confiné entre deux interfaces parallèles d'ancrages différents. Prenons le cas d'un film nématique à une interface libre et au contact d'un substrat avec un ancrage planaire. Le directeur ne peut pas être planaire dans tout l'échantillon puisque le nématique adopte une orientation homéotrope forte au contact de l'air. On s'attend alors à ce que le directeur suive un profil variant continûment entre les deux interfaces (voir Figure 2.8).

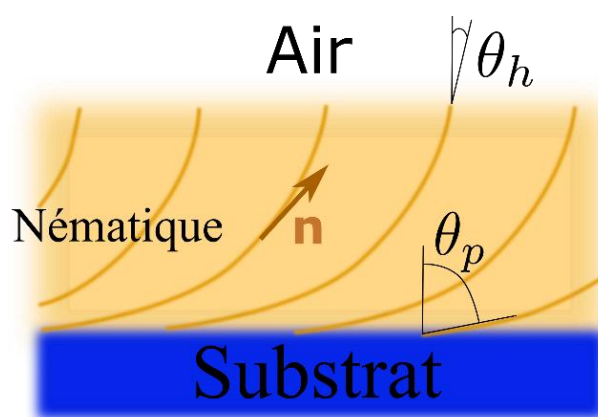


Figure 2.8 : Texture hybride d'un film nématique sur un substrat avec ancrage planaire et à une interface libre.

1. Etudes antérieures sur les films nématiques hybrides :

Ce type d'ancrage hybride des cristaux liquides a déjà été mis en évidence et étudié sur des surfaces solides [1,66] et liquides. Plusieurs études ont mentionné, dans le cas de cet ancrage, l'apparition de nouvelles organisations des films minces qui permettent d'obtenir des instabilités élastiques spontanées, dues aux effets de surface. Il est important de mentionner que le cas des instabilités élastiques dans les films des cristaux liquides a été souvent étudié en appliquant un champ extérieur [68–70]. Dans cette partie, on va s'intéresser aux études les plus citées dans la littérature, où aucun champ extérieur n'est appliqué.

1.1. Films nématiques hybrides étalés sur des substrats solides :

Ces études sont les plus délicates et requièrent un bon contrôle des substrats. Le groupe de *A.M.Cazabat* (Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS) a étudié en détail le cas des films nématiques minces s'étalant sur un wafer de silicium oxydé. La préparation des films se fait soit par un simple dépôt d'une goutte de cristal liquide nématique (5CB) sur le substrat solide, soit en étalant la goutte par « spincoating ». L'étude expérimentale de ces films hybrides était basée sur l'ellipsométrie. Les observations expérimentales ont indiqué que les films les moins épais étaient moins stables et démouillaient rapidement (en quelques minutes) pour former des paternes à la surface du substrat. Les forces de *van der Waals* jouent un rôle dominant dans le cas des films très minces. Le groupe a donc montré théoriquement [70] qu'un film de cristal liquide est stable et parfaitement étalé si son épaisseur est supérieure à une épaisseur critique $h^* = A/2\pi K\theta^2$, où K est le module élastique, θ est l'angle d'ancrage du cristal liquide à la surface du wafer de silicium et A est la constante de *Hamaker* liée à l'énergie de *van der Waals*. Dans une autre étude [72], ce groupe a également étudié l'évolution de

l'étalement des gouttes de 5CB sur le même type de substrat. Cette étude révèle deux épaisseurs critiques lors de l'étalement de la goutte. La première, h_1 , est une épaisseur à l'échelle microscopique qui ne dépasse pas quelques nanomètres et concerne les bords de la goutte (film de prémouillage). Elle est due aux interactions moléculaires à courte portée. Tandis que la deuxième h_2 est une épaisseur mésoscopique qui résulte de la compétition entre l'énergie d'ancrage, l'énergie élastique et le paramètre d'étalement. Cette épaisseur est de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Le groupe a aussi étudié la stabilité des films de pré-mouillage en variant la température du cristal liquide. Ils ont alors montré que la transition de phase du cristal liquide est accompagnée par une transition de mouillage étant donné que la goutte du cristal liquide en phase isotrope présente un mouillage partiel, tandis qu'elle commence à s'étaler lors de la transition isotrope-nématique. Ces travaux mettent en évidence la compétition entre les énergies d'ancrages, la distorsion élastique hybride et l'étalement des films.

Une autre étude portant sur des films nématique (5CB) étalés sur une brosse sèche de polymère a été développée par *O.Ou.Ramdane* [73]. Ce travail montrait que le paramètre d'ordre nématique s'annule à l'interface entre le polymère et le cristal liquide étant donné que le 5CB était un bon solvant au polymère en phase isotrope tandis qu'il devenait un mauvais solvant en phase nématique.

1.2. Films nématiques hybrides étalés sur des substrats liquides :

Plus anciennes, les premières études détaillées des films nématiques hybrides sur des substrats liquides ont été réalisées par *J.E. Proust et al.* [65]. Ces études ont été consacrées à des films de cristal liquide nématique (5CB), d'épaisseur $h < 10\mu\text{m}$, étalés sur l'eau tri-distillée. Elles ont révélé, en outre, l'effet de la variation de l'épaisseur des films sur les instabilités élastiques observées et sur les énergies d'ancrages aux interfaces. Majoritairement, l'observation de ces films nématiques sur l'eau, en microscopie polarisante, montre l'apparition des trous parfaitement circulaires après quelques secondes de l'étalement du 5CB sur toute la surface disponible de l'eau (Voir Figure 2.9). Cependant, la situation des films minces est différente de celles des films épais. En effet, on distingue deux épaisseurs critiques $h_{c1} = 0.5\mu\text{m}$ et $h_{c2} = 2.5\mu\text{m}$. Pour des épaisseurs très minces et inférieurs à $0.5\mu\text{m}$, les films nématiques sont caractérisés par des fortes distorsions élastiques qui se traduisent par l'apparition spontanée des trous de dimensions comparables et qui sont entourés par des parois et des lignes de disinclinaisons, illustrés sur la Figure 2.9.b. Seulement après quelques minutes (à une heure) d'observation, les films seront déstabilisés et forment des lentilles à l'interface.

A l'opposé, pour des épaisseurs supérieures à $0.5\mu\text{m}$, les films nématiques comprennent peu de trous. Ces trous sont topologiquement équivalents à des défauts de charges topologiques $+1$, il en résulte alors la création d'un défaut de charge opposée -1 dans une région alignée à grande distance. Certains trous sont stables au cours du temps et sont liés à leurs défauts associés par des parois comme l'exemple de la Figure 2.9.a.

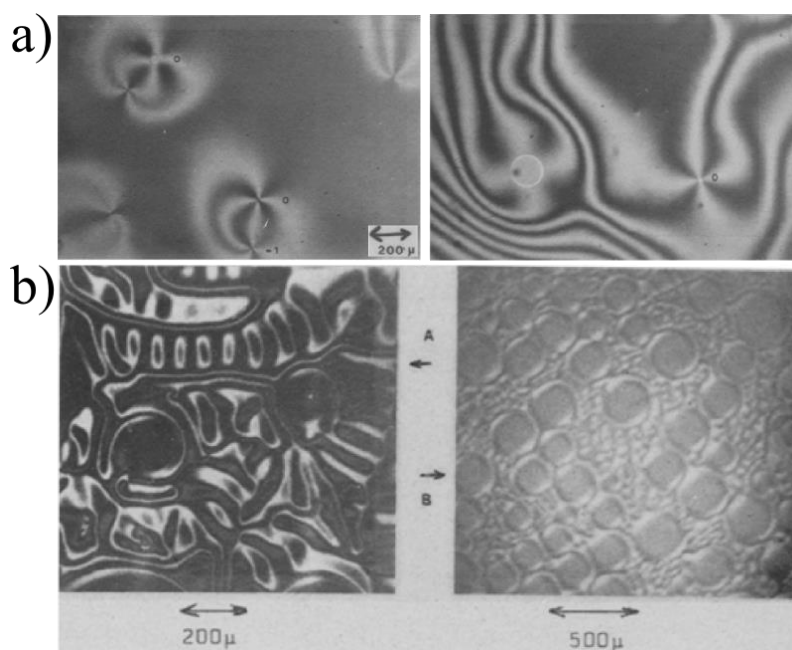


Figure 2.9 : Film de 5CB déposé sur l'eau. (a) Des trous accompagnés des défauts topologiques et des parois ont été observés à l'interface sur des films d'épaisseurs supérieures à $0.5\mu\text{m}$. (b) Autres sortes de trous dans les cas des films plus minces : A gauche film d'épaisseur $h \approx 0.3\mu\text{m}$ et à droite film d'épaisseur variant entre $0.1\mu\text{m}$ et $0.2\mu\text{m}$ (d'après [65]).

Dans le but de mesurer l'épaisseur des films, *J.E. Proust et al.* ont aussi essayé de déterminer précisément l'orientation des molécules aux deux interfaces. Ils ont montré que l'ancrage préférentiel du 5CB sur l'eau pure est planaire, alors qu'il est homéotrope à l'air. Par ailleurs, l'étude de la variation du retard optique dans le domaine des épaisseurs étudié a indiqué un polymorphisme à une épaisseur critique $h_{c2} = 2.5\mu\text{m}$, étant donné qu'il existait deux droites de variation du retard selon lesquelles l'épaisseur soit inférieure ou supérieure à h_{c2} , schématisées sur la Figure 2.10. Pour la première droite lorsque $h < h_{c2}$, l'ancrage du film est presque planaire aux deux interfaces. C'est donc l'ancrage à l'interface de l'eau qui dominait ($\theta \approx \pi/2$). La seconde droite était obtenue pour $h > h_{c2}$ et on retrouvait dans ce cas une droite plus inclinée, traduisant un retard optique compatible avec une texture hybride évoluant continument entre une orientation planaire à l'interface de l'eau et une orientation homéotrope à l'air.

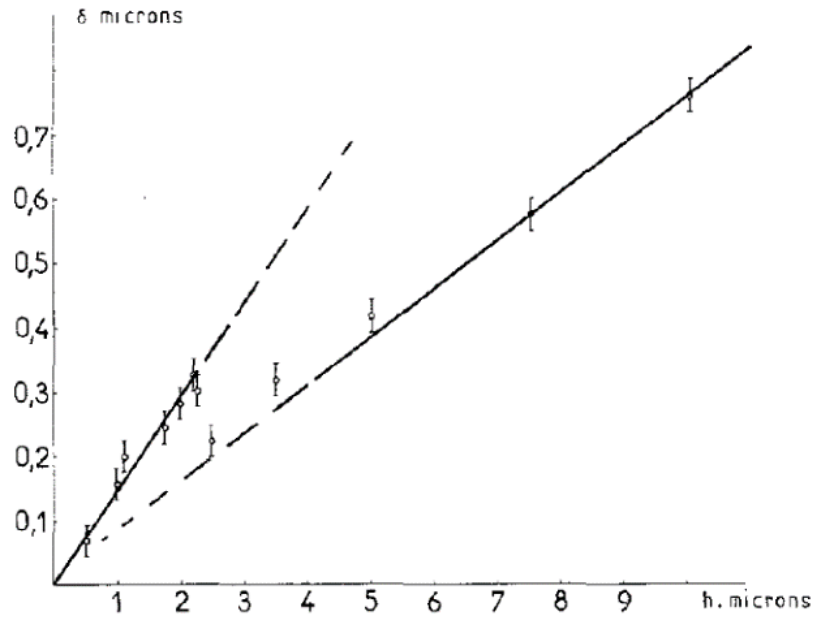


Figure 2.10 : La variation du retard optique en fonction des épaisseurs des films de 5CB sur l'eau (d'après [65]).

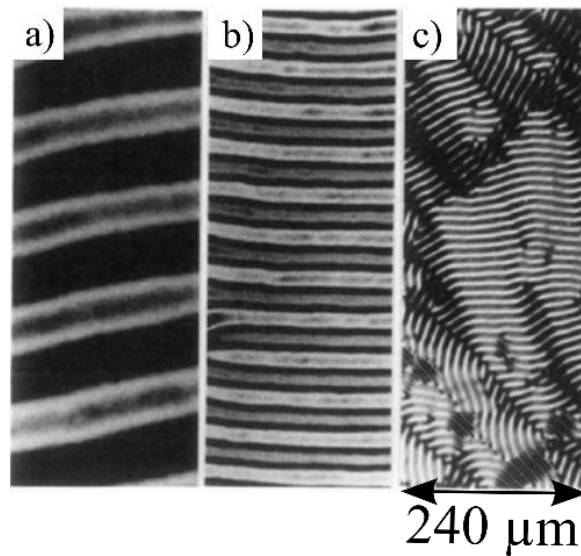


Figure 2.11 : Phase striée d'un film 5CB sur le glycérol : (a) $h = 0.44\mu\text{m}$, (b) $h = 0.32\mu\text{m}$ et (c) $h = 0.12\mu\text{m}$ (d'après [66]).

Par la suite, ces mêmes phénomènes ont aussi été étudiés sur le glycérol qui assure également un ancrage planaire fort pour les $n\text{CB}$. En 1990, *Lavrentovich* et *Pergamenshchik* [15,23,24], ont montré qu'une nouvelle organisation existe en dessous d'une épaisseur seuil $h = 0.5\mu\text{m}$. Dans la gamme d'épaisseur $0.14\mu\text{m}$ - $0.5\mu\text{m}$, les films nématiques hybrides de 5CB et de MBBA ne présentent plus une texture homogène mais plutôt des stries dont la période dépend fortement de l'épaisseur du film (représentées sur la Figure 2.11). En dessous de $0.14\mu\text{m}$, l'ancrage du film cristal liquide n'est plus hybride, On retrouvait alors une situation

d'ancrage totalement planaire, semblable à celles de l'étude de *J.E. Proust et al.* citée précédemment. Pour les épaisseurs les plus importantes (entre $0.5 \mu\text{m}$ et $20 \mu\text{m}$), *Lavrentovich* [25] a montré que le comportement des films épais du nématique à l'interface libre sur des substrats liquides adéquats, est analogue aux situations des cellules nématiques en ancrage hybrides. En effet, la texture de ces films épais est caractérisée par la manifestation des défauts topologiques et des parois π et 2π qui relient les paires des défauts, schématisées sur la Figure 2.12.

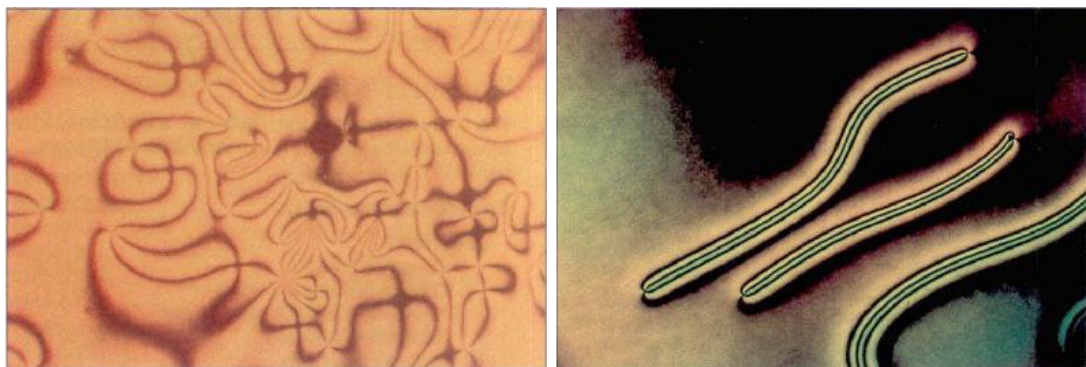


Figure 2.12 : Films épais de cristal liquide nématique à ancrage hybride sur substrat liquide. La présence des défauts topologiques et des parois π (d'après [76]).

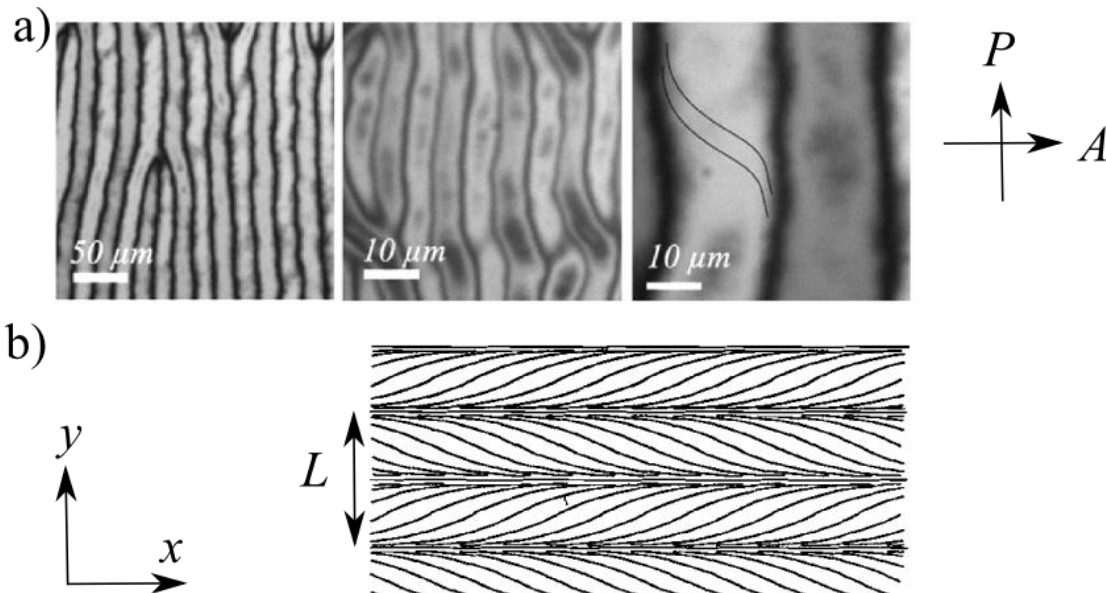


Figure 2.13 : (a) Film strié de 5CB sur le glycérol entre polariseur et analyseur croisés, d'épaisseur $h < 0.5\mu\text{m}$. A droite, la représentation du profil du directeur en projection horizontale. Cette représentation correspond au schéma (b) proposé par *Lavrentovich* (d'après [66,77]).

Enfin plus récemment, dans le groupe d'*A.M. Cazabat, U.Delabre* [78] a réalisé une étude assez complète sur les films nématiques hybrides ultraminces, en revenant en détail sur

les expériences de *Lavrentovich et Pergamenschchik* (5CB sur glycérol) avant de l'élargir à d'autres composés de la famille des *nCB* [79,80]. Il a ainsi montré que les films très minces de 5CB sur le glycérol restent, en fait, striés bien en-dessous de l'épaisseur $h = 0.14\mu\text{m}$. La limite inférieure de la phase striée, en dessous de laquelle le film n'est plus considéré comme hybride mais plutôt planaire, est très basse et de l'ordre de 20nm. Par ailleurs, *U.Delabre* a confirmé que les films nématiques sur le glycérol présentent des textures bien plus riches que celles observées sur l'eau : différents motifs réguliers ont été observés comme des zigzags, des chevrons, des carrés et des phases cellulaires représentés sur la Figure 2.13 et la Figure 2.14.

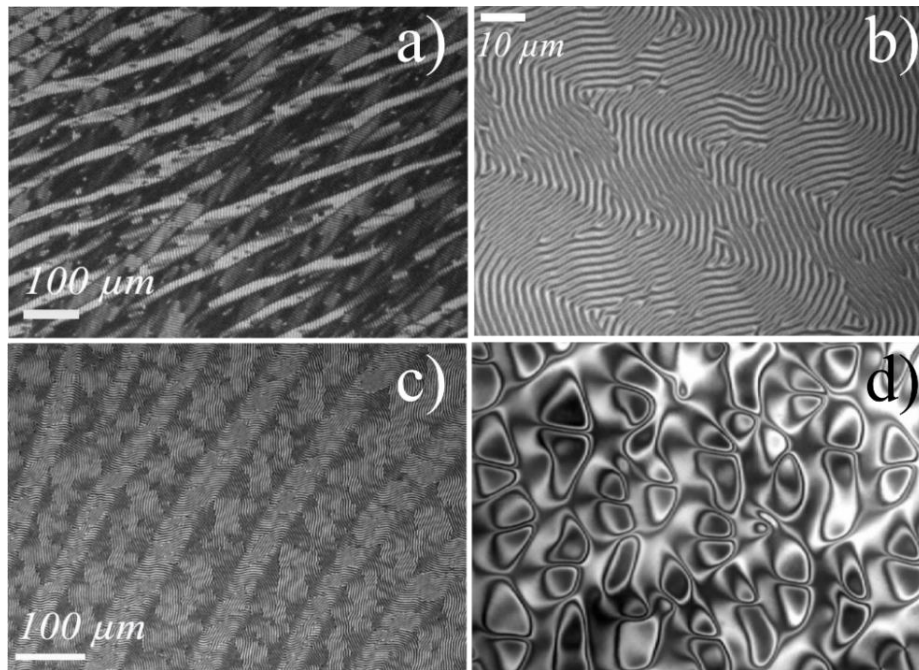


Figure 2.14 : Les différentes textures observées des films de 5CB sur le glycérol d'après [78]. (a), (b) et (c) des zig-zags observés à des très faibles épaisseurs. (d) des structures en cellules d'un film d'épaisseur $h = 1\mu\text{m}$ (la taille de l'image $1000 \times 1300 \mu\text{m}$).

2. Description théorique simplifiée :

Théoriquement, la texture hybride adoptée résulte de la minimisation de l'énergie élastique avec les deux contraintes d'ancrages planaire et homéotrope aux surfaces inférieures et supérieures. Dans le cas d'un échantillon encore épais la texture est invariante dans le plan (voir Figure 2.8). Pour un ancrage de type *Rapini-Papoular* [8] aux deux interfaces, la densité d'énergie d'ancrage du film mince s'écrit :

$$f_s = \frac{W_p}{2} \sin^2 \left(\theta_p - \frac{\pi}{2} \right) + \frac{W_h}{2} \sin^2(\theta_h) \quad (25)$$

où W_h et W_p sont respectivement les coefficients d'énergie d'ancrage homéotrope et planaire et θ_p, θ_h les orientations du directeur sur les interfaces correspondantes. Dans l'approximation d'une seule constante élastique ($K \approx K_1 \approx K_3$), l'énergie libre totale du film s'écrit sous la forme suivante :

$$F_d = \iint \left(\int_0^h \frac{K}{2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 dz + \frac{w_p}{2} \sin^2 \left(\theta_p - \frac{\pi}{2} \right) + \frac{w_H}{2} \sin^2 \theta_h \right) ds \quad (26)$$

Les équations d'*Euler-Lagrange*, qui résultent de la minimisation de cette énergie libre, sont alors données par les équations ci-dessous :

$$\begin{cases} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 = 0 \\ K \frac{(\theta_p - \theta_h)}{h} + \frac{w_p}{2} \sin 2\theta_p = 0 \\ K \frac{(\theta_p - \theta_h)}{h} + \frac{w_h}{2} \sin 2\theta_h = 0 \end{cases} \quad (27)$$

L'état d'équilibre a donc la forme suivante $\theta(h, z) = (\theta_p - \theta_h)z/h + \theta_p$ où θ_p et θ_h peuvent être déterminées numériquement à partir des deux dernières équations.

3. Validité du modèle simple de type *Rapini-Papoular* :

Pour tester quantitativement la validité du modèle simple basé sur l'ancrage de *Rapini-Papoular* [8], décrit ci-dessus, *Barbero et al.* [81,82] ont réalisé des études expérimentales sur les films nématiques à ancrages hybrides. Ils ont étudié le cas d'un film nématique placé dans un coin entre deux lames de verre traitées afin d'imposer un ancrage hybride. Dans cette situation, où les interfaces restent parfaitement planes, l'ancrage homéotrope est choisi plus fort que l'ancrage planaire. Les auteurs ont mesuré le retard optique du film et l'ont comparé avec la valeur obtenue dans différents modèles (voir Figure 2.15). Les mesures expérimentales ont montré que la variation du retard optique n'était pas une fonction linéaire de l'épaisseur, contrairement à ce qui est attendu dans le modèle simplifié de type *Rapini-Papoular*, et qu'en dessous d'une épaisseur critique ($h_c = 1.8\mu\text{m}$) le retard était nul. Ce résultat indique qu'aux faibles épaisseurs l'ancrage le plus fort est bien l'ancrage homéotrope, qui impose une orientation entièrement homéotrope au film ($\theta_p = \theta_h = 0$).

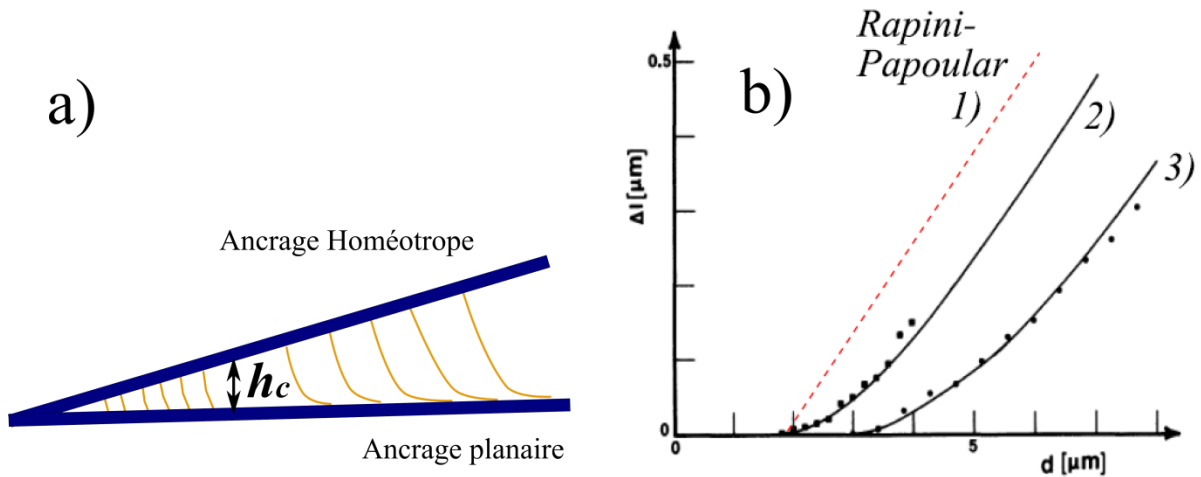


Figure 2.15 : Expérience de *Barbero et al.* [81] : (a) Schéma de la cellule utilisée. Le nématique MBBA est confiné entre deux lames de verre traitées pour donner des ancrages hybrides. La surface du haut est à ancrage homéotrope (traitée avec du silane) et la surface du bas est à ancrage planaire faible. (b) Variation du retard optique de la cellule en fonction de l'épaisseur : La courbe 1 représente le modèle basé sur l'ancrage de type *Rapini-Papoular* [8] avec une augmentation linéaire du retard, sans tenir compte de la flexoélectricité : $\delta = \Delta n(h - h_c)$. Les courbes 2 et 3 représentent les deux ajustements théoriques des mesures expérimentales du retard optique pour deux cellules d'épaisseurs critiques respectives $h_c = 1.8\mu\text{m}$ et $h_c = 3\mu\text{m}$, en tenant compte de la flexoélectricité.

Ces études ont montré que le modèle simple basé sur *Rapini-Papoular* décrit très bien la transition du film nématique d'un film entièrement homéotrope, en dessous de l'épaisseur critique, à un film distordu lorsque $h \geq h_c$. En revanche ce modèle n'était pas suffisant pour décrire parfaitement la variation expérimentale du retard optique en fonction de l'épaisseur du film. Par conséquent, *Barbero et al.* ont suggéré la présence d'effets supplémentaires dans les films hybrides, même dans le cas des films épais. Selon *Barbero*, il est ainsi nécessaire de prendre en considération la flexoélectricité qui introduit un champ électrique local supplémentaire, pour comprendre l'évolution du retard optique en fonction de l'épaisseur du film nématique distordu. Cet effet supplémentaire est important lorsque la longueur de *Debye* est supérieure ou égale à la longueur d'extrapolation de l'ancrage.

D'autre part, ce modèle simple et développé pour les films épais ne sera plus valable dans le cadre des films très minces, où l'épaisseur devient très petite devant la longueur d'extrapolation. On a indiqué précédemment que les études des films nématiques ultra-minces montrent également l'apparition des structures spatiales complexes comme les stries et les gradients d'épaisseurs, due aux fortes distorsions des films. Les modèles élastiques détaillés à l'origine de ces instabilités sont cependant toujours sujets à discussion [26].

4. Rôles des termes élastiques de surface dans le cas des films hybrides très minces :

Dans le cas des instabilités élastiques sous forme des stries (voir Figure 2.13 et Figure 2.14), *U.Delabre* [78] a bien prouvé qu'un film nématique peut être distordu strié, en dessous de l'épaisseur critique de *Barbero et al.* ($h_c = 1.8\mu\text{m}$). Il est nécessaire, dans ce cas, de prendre en considération les variations azimutales et zénithales du vecteur directeur du nématique. En effet, les termes élastiques de surfaces K_{13} et K_{24} , définis dans le premier chapitre, n'interviennent pas si on se place dans le cadre des ancrages fort où $\theta_p = 0$ et $\theta_h = \pi/2$ et lorsque les films sont d'épaisseur un peu élevées. En revanche, ils peuvent entrer en jeu dans d'autres situations. Par ailleurs, *Lavrentovich et al.* ont montré que leurs modèles théoriques décrits dans la référence [66], ne seront plus en accord avec leurs observations expérimentales lorsque le terme K_{13} n'est pas pris en considération. En fait, ce terme change les conditions aux limites et modifient l'expression de l'épaisseur critique h_c de *Barbero et al.* Dans ce cadre et selon le signe de K_{13} , l'épaisseur critique peut augmenter ou diminuer et son expression sera donnée par : $h_c^{13} = h_c(1 - 2K_{13}/K)$.

En ce qui concerne le terme élastique lié à K_{24} , d'après la discussion de *Delabre* dans sa thèse [78], il est considéré nul lorsque la texture du film hybride est uniforme et décrite seulement par une distorsion selon l'axe (oz). Par contre, aux très faibles épaisseurs caractérisées par des structures spatiales complexes, les variations azimutales et zénithales du vecteur directeur n doivent être prises en considération. Le terme K_{24} , intervient alors dans les conditions aux limites. Comme conclusion, *Delabre* indique qu'il faut prendre en compte la modification des énergies d'ancrage aux faibles épaisseurs, la variation du paramètre d'ordre et les variations des constantes élastiques aux voisinages des surfaces pour bien décrire les films nématiques hybrides à une échelle inférieure au micron. C'est pourquoi les équations aux limites introduites plus haut (Eq(27)) doivent être modifiées dans le cas des très faibles épaisseurs.

5. Capillarité et élasticité dans les films minces hybrides-Pression de disjonction effective :

Quelle que soit la texture exacte du cristal liquide, la distorsion verticale se traduit par une énergie libre supplémentaire d'origine élastique qui dépend fortement de l'épaisseur du film. Cette énergie est donnée par :

$$E = \iint_0^h F_d dz dA \quad (28)$$

où F_d est la densité d'énergie libre élastique du nématique qui dépend du modèle choisi. Dans le cas du modèle simplifié et d'ancrages fort ($\theta_p = \pi/2$, $\theta_h = 0$, Eq(27)), elle vaut par exemple $E = K\pi^2 A/8h$.

En utilisant la terminologie des films minces, une pression de disjonction est donc présente dans les films hybrides de cristaux liquides. Pour la plupart des films minces de liquides isotropes, la pression de disjonction est négligeable dès que l'épaisseur du film dépasse quelques dizaines de nanomètres. En revanche, pour les films des cristaux liquides nématiques hybrides et sous l'effet de l'élasticité, la pression de disjonction n'est plus négligeable [64,65]. Si on considère la définition de la pression de disjonction introduite par *Derjaguin*, on aperçoit que même si l'épaisseur du film nématique est de l'ordre du micron, la pression de disjonction reste importante et on ne peut plus la considérer négligeable. Ainsi, dans le cas du modèle simplifié avec ancrages forts la pression de disjonction vaut environ 4Pa en prenant pour valeur de la constante élastique $K = 10^{-11}\text{N}$ et $h = 1\mu\text{m}$.

$$\Pi(h) = - \left(\frac{1}{A} \right) \left(\frac{\partial E}{\partial h} \right)_{A,T,V} = \frac{\pi^2 K}{8h^2} \quad (29)$$

III. Réalisation expérimentale de film nématique mince :

Avant d'introduire l'effet de la présence de particules colloïdales à l'interface d'un film nématique, il a fallu trouver le meilleur moyen d'obtenir un tel film mince étalé sur un liquide assurant à la fois un ancrage planaire et un mouillage total au cristal liquide. Les exemples connus et cités précédemment, de l'eau pure et du glycérol, permettent d'obtenir des films bien étalés tout en assurant un ancrage planaire fort. En revanche, ils présentaient quelques inconvénients importants dans le cadre de nos études. En effet, les trous et les disques qui apparaissent souvent, au bout de quelques minutes, à l'interface de ces films nématiques, pourront perturber nos observations lorsqu'on disperse les inclusions colloïdales. Par ailleurs, nos études demandaient une très bonne stabilité du film sur le long terme et les systèmes précédemment décrits ne convenaient pas parfaitement. Les différentes étapes suivies afin de réaliser des films stables, seront détaillées dans les paragraphes suivants.

1. Réalisation pratique d'un film :

Le cristal liquide utilisé est le 4-pentyl-4'-cyanobiphenyl (Synthon Chemicals), connu sous le nom commercial 5CB, c'est un cristal liquide calamitique, thermotrope qui présente une phase nématique à température ambiante et sa transition vers la phase liquide isotrope se fait à $T_{N1} = 35.5^{\circ}\text{C}$.

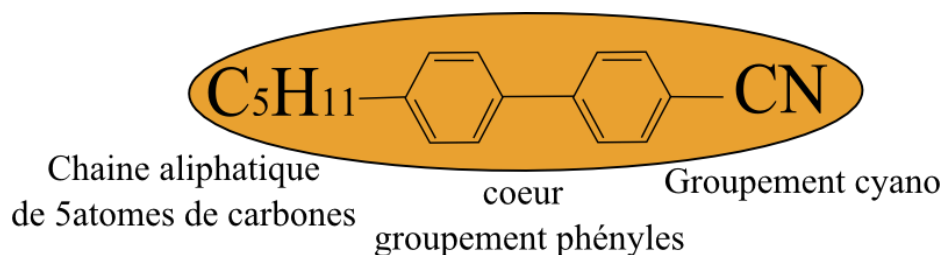


Figure 2.16 : Molécule de cristal liquide nématique thermotrope 5CB.

Les films sont préparés sous forme de couches homogènes de nématique 5CB déposées sur un liquide dans des cuves circulaires de rayon 10mm et de hauteur 1mm. Ces cuves ont été fabriquées à partir de boîtes de rangement en plastique qui seront fermées pour éviter la pollution et le démouillage et assurer la stabilité des films sur des durées de temps plus longues [83]. Les fonds des cuves et des couvercles sont constitués par des lamelles de verre qui permettent l'observation en microscopie optique. Avant la préparation du film, elles doivent être nettoyées soigneusement pour enlever les poussières et les molécules déposées en surface. Le protocole est le suivant : passage dans un bain d'eau distillée dans une cuve à ultrason, passage dans un bain d'éthanol, rinçage à l'eau distillée et enfin séchage à l'azote. Pour vérifier la qualité de nettoyage on peut faire un test visuel très simple ; il s'agit de constater l'absence de franges d'interférences après le séchage. Les cuves sont ensuite remplies avec le substrat liquide et un soin particulier est porté à l'obtention d'une surface très plane. Une goutte de cristal liquide est, ensuite, déposée à l'aide d'une aiguille sur le substrat liquide afin de réaliser l'interface libre air nématique après son étalement spontané.

2. Le choix du substrat liquide :

Le choix du substrat liquide a reposé initialement sur l'obtention d'un ancrage planaire et d'un mouillage total. On s'est donc intéressé dans un premier temps, aux exemples bien connus que nous avons cités précédemment : l'eau et le glycérol. Nous les avons testés afin de voir s'ils pouvaient convenir à notre étude.

Pour vérifier l'étalement et l'ancrage du nématique, nos observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope polarisant Leica DM 2500P, équipé des caméras digitales SONY (monochrome de résolution 1024×768 et en couleur de résolution 1600×1200) et d'un appareil photo Nikon couleur. Dans un premier temps on a observé sous microscope, avec analyseur et polariseur croisés, le comportement d'une goutte du 5CB sur une couche du glycérol anhydre de formule chimique $HOCH_2-CHOH-CH_2OH$. Initialement, la goutte semble s'étaler parfaitement et la persistance de textures biréfringentes montre bien que l'ancrage est planaire. En revanche, après quelques minutes d'observations, des gouttes de glycérol apparaissent à l'interface du film et commencent à former des structures unidimensionnelles sous forme de chaînes de gouttes. Ces phénomènes ont été étudiés soigneusement par d'autres groupes. Selon *U.Delabre* [78] le glycérol est légèrement soluble dans le 5CB. Dans un film de faible épaisseur (h autour de $1\mu\text{m}$) à température ambiante, cette faible solubilité suffit pour former des gouttelettes de glycérol au cours du temps. L'apparition de ces gouttes perturbait fortement nos observations expérimentales au temps longs car leur taille est du même ordre de grandeur que celle des particules colloïdales que l'on veut introduire dans nos films.

Dans le cas de l'eau Millipore seule, la solubilité du 5CB est bien plus faible et le problème précédent n'est pas observé. L'étalement d'une goutte du 5CB se fait bien mais aux temps longs (en moins d'une heure typiquement), on observe un léger démoillage. Des trous apparaissent tout d'abord dans le film du cristal liquide. Ceci est également expliqué dans la littérature [78] par la présence d'impuretés tensioactives qui peuvent rapidement venir à l'interface et perturber la stabilité du film. Finalement et à cause de ces perturbations, il est délicat d'utiliser l'eau Millipore seule comme substrat liquide mouillant.

Après ces tests, nous avons exploré la possibilité d'utiliser des solutions aqueuses d'alcool Polyvinylique (PVA de Sigma-Aldrich, $M_r = 20.000$ g/mol). Ces polymères sont connus pour assurer un excellent ancrage planaire aux gouttes de cristaux liquides en solution aqueuses [84] et ils sont aussi utilisés pour traiter les lames de verre pour donner des ancrages planaires. L'étude des coques nématiques, explorée dans le groupe de Montpellier (voir *M.A.Gharbi et al.* [50]) montre une excellente stabilité des membranes minces nématiques immergées dans des solutions aqueuses de PVA. Nous avons donc testé ces solutions, à différentes concentrations, comme substrat liquide pour finalement obtenir un parfait étalement du 5CB sur des solutions de quelques pourcent de PVA et tout en conservant un film stable et d'épaisseur homogène au cours du temps.

3. Observation des films minces sur une solution de PVA :

Après avoir testé des solutions aqueuses de différentes concentration de PVA, nous avons choisi de travailler avec une solution aqueuse de 5% de PVA. Lorsqu'on dépose la goutte du 5CB sur cette solution, elle s'étale rapidement (en quelques minutes) sur toute l'interface. Sous microscope polarisant, la texture des films nématique épais montre une structure à fils flottant dans la goutte épaisse [2]. Ces fils (disinclinaisons) sont flexibles et correspondent à des discontinuités linéaires, formant souvent des boucles fermées qui se réarrangent entre elles et finissent par disparaître au bout de quelques minutes. Plus tard, dans les films amincis, seules des textures 2D sont observées, on observe alors des défauts ponctuels de type $m = 1$ et $m = -1$. Les défauts de type $1/2$ ne sont pas observés car la texture du film nématique est hybride et empêche donc la formation de défauts demi-entiers. Après quelques minutes, ces défauts opposés s'attirent pour s'annihiler et obtenir un film avec des zones de textures uniformes à grande distance.

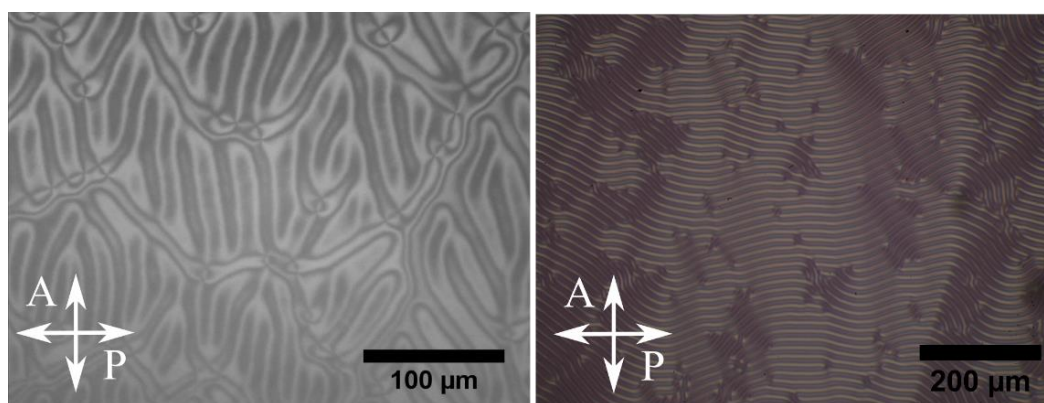


Figure 2.17 : Des instabilités élastiques observées sous microscope, entre polariseur et analyseur croisés, dans le cas d'un film nématique très mince (d'épaisseur inférieure à $0.4 \mu\text{m}$) étalé sur une solution aqueuse de 5% de PVA.

Cependant, pour une certaine gamme d'épaisseur inférieure à $0.4 \mu\text{m}$, une phase striée apparaît, correspondant à une faible modulation du vecteur directeur dans le plan (voir Figure 2.17). Ces instabilités ont été observées uniquement dans le cas des films très minces et leur organisation dépend fortement de l'épaisseur du film. Les textures élastiques observées dans cette gamme d'épaisseur ressemblent énormément à celles examinées par *U. Delabre* [78] et *Lavrentovich* [66,75] dans le cas des films nématiques hybrides très minces étalés sur l'eau et le glycérol, citées précédemment. Elles ne correspondent pas à des instabilités de démouillage mais elles proviennent plutôt d'une modulation du directeur dans le plan, comme cela était bien décrit dans le cas des films nématiques étalés sur le glycérol [75,78].

4. Conclusion :

Finalement, on utilisera le long de nos travaux ce système expérimental étant donné que notre film nématique, parfaitement étalé sur la solution aqueuse d'une fraction de 5% de PVA, est de texture uniforme et stable au cours du temps dès que son épaisseur est supérieure à $0.4\mu\text{m}$. Sous microscope, le film semble être d'épaisseur homogène à grande distance, vu qu'on observe des interférences d'une ou deux couleurs dans l'échelle des teintes de *Newton*.

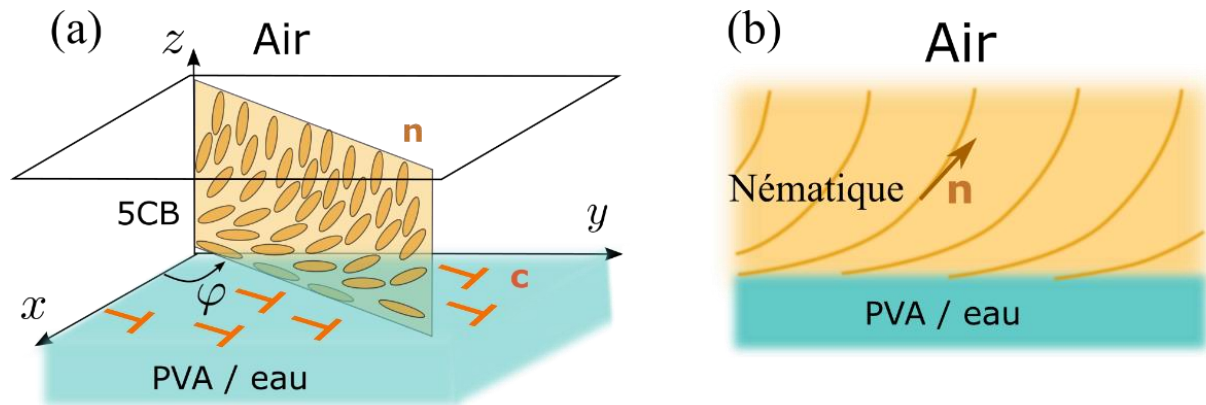


Figure 2.18: Schéma du film nématique hybride étalé sur une solution de PVA. (a) Les molécules nématiques sont perpendiculaires (ancrage homéotrope) à l'interface avec l'air et parallèles (ancrage planaire) à l'interface de la solution de PVA. Le vecteur \mathbf{c} est défini comme étant la projection orthogonale du directeur \mathbf{n} sur le plan (oxy) et caractérisé par son angle azimutal φ . (b) Vue de côté du film nématique hybride.

On s'intéressera alors dans la suite, au cas des films d'épaisseur supérieure à $0.4\mu\text{m}$ où toutes les stries et les instabilités élastiques ont disparu. On décrit dans la Figure 2.18 notre film 5CB hybride par la distorsion 3D du vecteur directeur \mathbf{n} selon l'axe (Oz) . L'ancrage à l'interface de la solution aqueuse du PVA est planaire dégénéré tandis qu'il est homéotrope à l'interface libre de l'air. On définit alors le vecteur directeur \mathbf{n} par, sa projection orthogonale dans le plan (Oxy) , $\mathbf{c} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$.

IV. Cartographie expérimentale des films nématiques hybrides :

Nos études ont demandé une mesure précise de l'épaisseur h des films hybrides. Les méthodes interférentielles sont généralement utilisées pour déterminer l'épaisseur des films minces des fluides isotropes. Les films nématiques sont cependant fortement biréfringents. Nous nous sommes donc basés sur la mesure du retard optique δ pour déterminer très précisément l'épaisseur locale h .

La mesure d'une épaisseur à l'aide de la biréfringence est une technique bien connue pour les milieux cristallins. Dans le cas le plus simple, celui de lames cristallines uniaxes dont l'axe optique est dans le plan, il suffit de connaître les deux indices de réfraction ordinaire et extraordinaire pour déterminer h à partir de δ en utilisant la relation $\delta = (n_e - n_o)h$. Cependant, dans le cas des films hybrides, l'axe optique varie fortement en direction dans l'épaisseur du film. La relation entre l'épaisseur h et le retard optique est alors, à priori, plus complexe. Dans la suite nous présentons les différentes méthodes développées pour remonter à l'épaisseur locale via la mesure du retard optique.

1. Mesure de l'épaisseur à l'aide de la biréfringence :

1.1. Rappel – mesure du retard optique d'une lame mince :

Lorsqu'une lame mince, d'épaisseur h , à faces et axe de biréfringence parallèles reçoit un rayon lumineux de longueur d'onde λ selon une incidence normale, les deux rayons ordinaires et extraordinaires qui la traversent restent confondus. Néanmoins, ces deux rayons se propagent avec deux vitesses différentes ce qui provoque un déphasage $\Phi = 2\pi\delta/\lambda$ entre eux tel que le retard optique est $\delta = \Delta n \cdot h$ où Δn est la biréfringence de la lame. En lumière monochromatique, l'intensité de la lumière, à la sortie de la lame, varie alors selon $\Phi : I \propto \sin^2 \Phi/2$. Le champ, est alors uniformément éclairé. Dans le cas d'une lumière incidente blanche, l'intensité transmise dépend fortement de l'épaisseur et de la biréfringence de la lame. Si la lame est épaisse ($h \gg \lambda/\Delta n$), on aura une teinte homogène blanche qu'on appelle blanc d'ordre supérieur. Si la lame est mince ($h \propto \lambda/\Delta n$), la lumière sera vivement colorée selon l'échelle des teintes de *Newton* avec une teinte centrale noire. On peut utiliser cette échelle pour déterminer la différence de marche de la lame. On n'observe, dans ce cas, que quelques cannelures larges.

1.2. Mesure quantitative de la biréfringence :

Plusieurs dispositifs existent pour mesurer le retard optique d'une lame mince. Le compensateur basculant est l'un des outils les plus simples pour le mesurer sous microscope. Il est principalement constitué d'une lame cristalline qui peut tourner selon un axe de rotation pour introduire une différence de marche variable mais connue. Le compensateur est introduit dans le microscope entre l'échantillon et l'analyseur de telle sorte qu'il fasse un angle de 45° avec les deux polariseurs croisés et ceci pour avoir un meilleur contraste. Pour mesurer le retard optique d'un échantillon, l'axe optique de la zone étudiée est tout d'abord orienté à 45° des polariseurs en l'absence du compensateur, ce qui donne lieu à une forte intensité transmise.

Une fois inséré, le compensateur permet de rétablir une extinction de la zone étudiée pour certaines inclinaisons de la lame. Les deux premiers angles d'extinction (de part et d'autre de l'horizontale) correspondent à une compensation du retard optique de la lame étudiée par celle du compensateur. Le retard optique sera déduit en additionnant les deux angles de compensation pour plus de précision et en lisant le retard optique correspondant sur un tableau d'étalonnage. Ainsi, pour un échantillon d'épaisseur connue, on peut facilement déterminer la biréfringence Δn et inversement, pour un échantillon d'indices de réfraction connus on peut déterminer l'épaisseur h . Une mesure très locale peut être faite si on isole une zone particulière, par exemple en utilisant une fenêtre d'observation réduite et en mesurant l'intensité à l'aide d'un capteur (photodiode ou photomultiplicateur).

1.3. Le polarscope (Abrio) :

1.3.1. Principe de fonctionnement :

Le système Abrio [85] (CRI Inc) permet également la mesure du retard optique avec une résolution meilleure que 1nm, tout en permettant la mesure simultanée sur chaque point d'une zone imagée avec une résolution spatiale meilleure que le micron (voir Figure 2.19). Comme le compensateur basculant, le polarscope permet de calculer la différence de chemin optique à partir de la variation d'intensité mesurée lorsqu'un compensateur universel introduit des différences de marche supplémentaires dans le chemin optique. Le système est installé sur un microscope droit Leica 2500P. L'échantillon dans ce système reçoit une lumière verte (filtre de 546nm), polarisée circulairement. La lumière issue de l'échantillon traverse ensuite un compensateur à cristaux liquides universel dont le retard est contrôlé électriquement avant d'être imagée sur une caméra CCD refroidie (Figure 2.19). A partir de l'intensité reçue par la caméra pour quatre valeurs différentes du compensateur universel, le logiciel associé peut rapidement déterminer le retard et l'axe optiques pour chaque pixel (voir Figure 2.20). Le logiciel permet également la prise de vue de la même zone en fond clair et intègre des programmes d'imagerie et des algorithmes permettant la capture automatique. Il nous permet de calculer facilement des surfaces et des angles, de donner des histogrammes et des rapports d'intensité. Une mesure réalisée se traduit par une représentation des données sous forme de cartes de champs superposés comme le montre la Figure 2.20 (vectoriel pour l'axe optique et scalaire pour le retard optique).

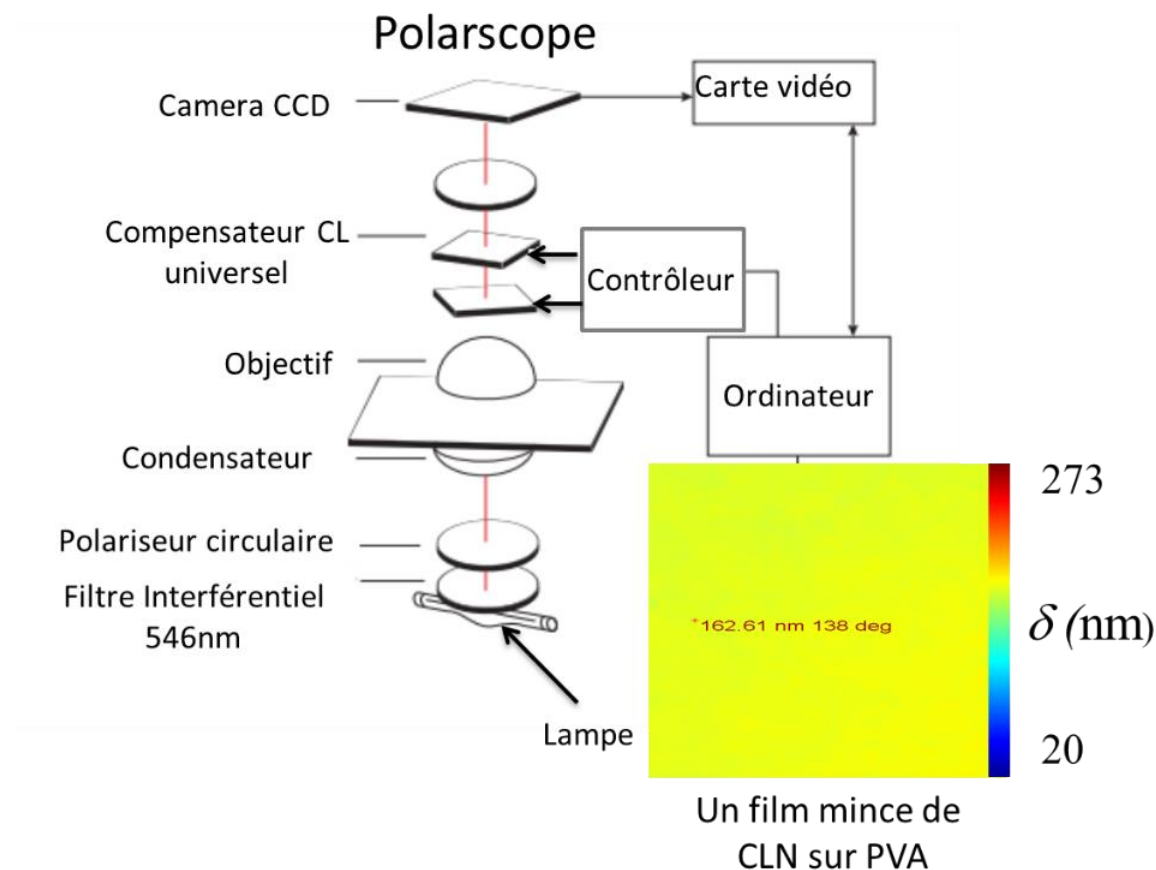


Figure 2.19 : Le système de fonctionnement du Polarscope (Abrio).

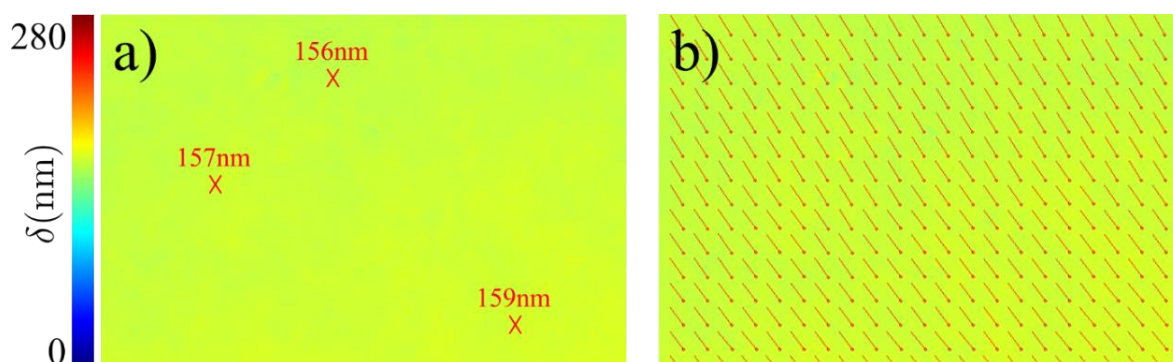


Figure 2.20 : La cartographie du retard optique (a) et du vecteur directeur (b), obtenues à partir du polarscope, d'un film nématique mince d'épaisseur et de texture homogènes.

Par ailleurs, même si les données sont enregistrées sur un format propriétaire (fichier de type PLI), les données de retard optique et d'orientation de l'axe facile ont pu être extraites des fichiers bruts, ce qui a permis de les traiter numériquement ultérieurement.

1.3.2. Limitation de la mesure :

La mesure du retard optique par le système ABRIO est limitée dans la gamme $\delta_M < 273\text{nm}$. En effet, les effets optiques utilisés pour la mesure évoluent périodiquement avec le retard optique (avec une période correspondant à celle de $\lambda = 546\text{nm}$). Par ailleurs dans la gamme $[0\text{nm}-546\text{nm}]$ deux retards symétriques autour de 273nm donnent des mesures identiques (mais avec des orientations à 90° pour l'axe facile). Cependant cette limitation peut être levée dans le cas d'un profil continu. Par exemple, sur la Figure 2.21, on montre les mesures brutes du retard optique de lentilles minces de 5CB sur un substrat liquide. Ces lentilles correspondent à des gouttes de 5CB déposées sur un substrat pollué qui donne lieu à un léger démouillage. A l'aide du polarscope, on peut déterminer en chaque point des lentilles le retard optique correspondant (contrairement au compensateur qui nous permet de le mesurer seulement en une position).

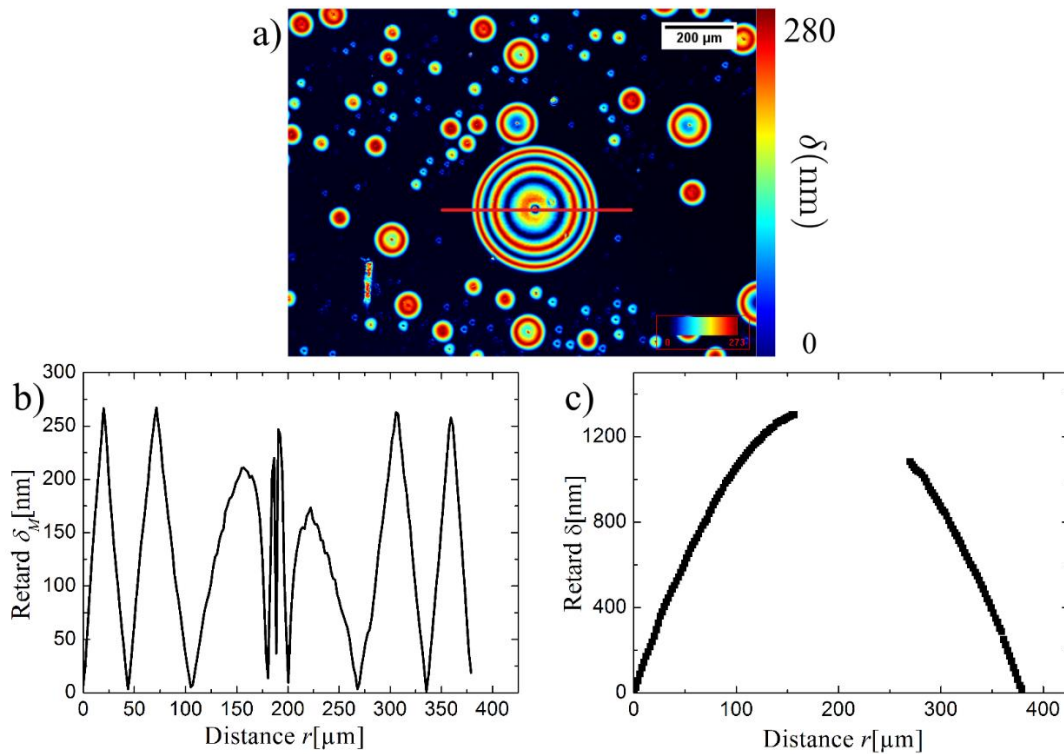


Figure 2.21 : Exemple de mesure du retard optique à l'aide du polarscope : (a) Des gouttes de 5CB sur une solution de PVA forment des lentilles fines en ajoutant des contaminants. Le retard optique est représenté par une échelle de couleurs. (b) La variation du retard optique δ_M limitée à 273nm en fonction de la distance le long du diamètre (ligne rouge) présentée sur la figure (a). La variation du retard optique réel δ le long de la ligne présentée dans la figure (a).

La représentation du retard sous forme de niveaux de couleur sur la Figure 2.21.a (allant du bleu correspondant à 0nm au rouge à 273nm) montre des cercles concentriques avec une périodicité apparente (mais non-physique) qui est due à la limitation discutée ci-dessus. La mesure du retard optique le long du diamètre de la goutte nématique (ligne rouge représentée sur la Figure 2.21.a), donne une courbe brute de la variation du retard optique en fonction de la distance (voir Figure 2.21.b) qui montre la limitation de la mesure à 273nm.

Cependant, le retard physique peut être déterminé en supposant que sa variation est continue, comme c'est le cas de la goutte de 5CB illustrée dans la Figure 2.21. Le long de la ligne de sélection la variation du retard mesuré est donc attendue sous forme de succession de montées et descentes entre 0nm et 273nm traduisant une seule montée jusqu'au centre et d'une redescende. Pour la gamme [0nm-273nm], on a $\delta = \delta_M$ modulo 546nm et pour la gamme [273nm-546nm] on a $\delta = 546 - \delta_M$. En déroulant le retard mesuré de cette manière dans les différentes gammes, on peut reconstruire le retard optique réel représenté dans la Figure 2.21.c.

1.4. Retard optique et épaisseur dans un milieu hétérogène :

Dans le paragraphe précédent, on a montré comment on peut déterminer facilement l'axe et le retard optiques sur chaque pixel à l'aide du système Abrio. Dans le cas d'une lame cristalline d'épaisseur variable, la cartographie de l'épaisseur peut être faite facilement si l'on connaît les valeurs des indices de réfraction ordinaire n_o et extraordinaire n_e même si l'axe optique varie dans le plan. L'épaisseur pour chaque point est en effet donnée directement par la mesure du retard optique seule selon $\delta = (n_e - n_o)h$.

Dans le cas d'un milieu hétérogène où la variation de l'axe optique est tridimensionnelle, la relation précédente n'est plus aussi simple. Dans ce type de milieu à gradient d'indice, l'axe optique est incliné d'un angle $\theta(z)$ par rapport à la normal et qui dépend également de z . Pour déterminer l'indice local \bar{n} dans ce cas (dans la direction de l'axe optique), il faut tenir compte des indices principaux, ordinaire n_o et extraordinaire n_e , ainsi que de l'angle d'inclinaison $\theta(z)$:

$$\bar{n} = \frac{1}{h} \int_0^h \frac{n_o n_e}{\sqrt{n_e^2 \cos^2 \theta + n_o^2 \sin^2 \theta}} dz \quad (30)$$

Le système Abrio permet toujours d'obtenir des cartes d'axes optiques et de retard optiques effectifs à ces conditions, mais les valeurs n'ont pas nécessairement de significations physiques

immédiates. Leur interprétation en termes d'épaisseur et de texture doit alors se faire à travers une modélisation de la distribution spatiale de l'axe optique.

Dans le cas d'un film nématique hybride, l'axe optique varie en raison de la distorsion complexe du directeur \mathbf{n} le long de l'axe (Oz). Dans ce cas, l'indice de réfraction ordinaire du film est bien n_o car le directeur reste confiné dans un plan vertical mais l'indice de réfraction extraordinaire effectif de la couche entière \bar{n}_e est différent de l'indice extraordinaire n_e du 5CB. Si on connaissait parfaitement l'orientation zénithale $\theta(z)$ du directeur, il serait formellement possible de calculer cet indice de réfraction extraordinaire effectif à partir de l'Eq(30) $\bar{n}_e = \bar{n}$ [86].

Cependant, la distorsion du vecteur directeur \mathbf{n} dans le film n'est pas parfaitement connue et on ne peut pas déterminer l'épaisseur h de nos films en utilisant le polarscope uniquement. On est seulement capable d'estimer la valeur de la biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ en se situant dans les conditions d'ancrages forts et d'une constante élastique unique $K_1 = K_3 = K = 7\text{pN}$ [87]. La densité d'énergie élastique libre s'écrit dans ce cas : $F_d = 1/2 K(d\theta/dz)^2$ et $\theta = \pi/2 (1 - z/h)$. Les indices de réfractons extraordinaire $n_e = 1.735$ et ordinaire $n_o = 1.537$ du 5CB sont connues à $T=23^\circ\text{C}$ et $\lambda=546\text{nm}$ [88]. Les calculs numériques de l'équation (30) nous permettent alors de déterminer une biréfringence effective $\Delta\bar{n} \approx 0.0945$, soit une valeur presque égale à la moitié de la biréfringence du 5CB $\Delta n \approx 0.198$ à $T=23^\circ\text{C}$. On vérifie que l'hypothèse d'une constante élastique unique ne modifie pas trop ce résultat. En effet, la valeur de la biréfringence trouvée en résolvant numériquement $\theta(z)$ à partir de la densité d'énergie élastique F_d ($F_d = 1/2 K_1 \sin^2 \theta (d\theta/dz)^2 + 1/2 K_3 \cos^2 \theta (d\theta/dz)^2$), tel que $K_1 = 6.3 \text{ pN}$ et $K_3 = 9 \text{ pN}$ [87], est très proche de celle obtenue précédemment ($\Delta\bar{n} \approx 0.0933$).

Ces valeurs calculées de la biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ sont forcément très proches de la valeur réelle mais ne sont pas exactes. Pour ces calculs, on s'est, en effet, basé sur des simplifications optiques et des hypothèses d'ancrage fort alors qu'on ne connaît pas parfaitement les valeurs des forces d'ancrage. Nous avons donc mené plusieurs expériences afin de relier expérimentalement la biréfringence effective de notre film nématique hybride à son épaisseur. Contrairement à plusieurs études expérimentales précédentes utilisant les teintes de l'échelle de *Newton* pour estimer l'épaisseur, nous avons introduit des approches plus raffinées pour mesurer précisément l'épaisseur h du film en calibrant la relation retard optique-épaisseur.

2. Calibration de la mesure de l'épaisseur par la biréfringence :

2.1. Analyse du spectre de réflexion :

2.1.1. Principe expérimental :

Le but de cette expérience est de déterminer l'épaisseur des films minces de 5CB étalés sur la solution aqueuse de PVA, en analysant leurs spectres de réflexion en longueur d'onde et lier cette épaisseur à la mesure du retard optique obtenu sur la même zone à l'aide du système Abrio. Dans un premier lieu, nous utilisons donc le polarscope en mode de transmission pour fixer une zone d'épaisseur homogène et tel que le vecteur directeur \mathbf{c} soit uniforme sur toute la zone. Nous déterminerons alors la moyenne du retard optique sur cette zone. Dans un second lieu, nous analysons le spectre de réflexion de cette même zone pour obtenir l'épaisseur h . Cette méthode est habituellement utilisée pour mesurer l'épaisseur des films minces isotropes [89]. Pour obtenir ce spectre, nous avons connecté au microscope (LEICA DM 2500P), utilisé en mode de réflexion avec une lumière blanche polychromatique, un spectroscopie Ocean Optics qui recueille et analyse la lumière réfléchi. Seul l'indice de réfraction ordinaire de la zone est parfaitement connu, la lumière incidente est donc polarisée selon l'indice de réfraction ordinaire n_o (perpendiculairement au vecteur directeur \mathbf{c} donné par Abrio). Nous obtenons alors la variation de l'intensité lumineuse réfléchi en fonction de la longueur d'onde. Notons enfin que le spectroscopie nécessite également une mesure de réflexion de référence réalisée initialement sur une lame de verre nue identique à celle de la cellule.

2.1.2. Résultats :

La réflexion aux deux interfaces du film nématique (5CB-air et 5CB-eau/PVA) est illustrée sur la Figure 2.22.a. A l'interface 5CB-air, le rayon incident normal de champ \mathbf{E}_0 sera réfléchi sous la forme $\alpha\mathbf{E}_0$ ($\alpha > 0$) et transmis dans le film nématique. Ce rayon transmis subira ensuite une réflexion à l'interface 5CB-eau/PVA et il sera enfin transmis à l'interface 5CB-air sous la forme $\beta\mathbf{E}_0 e^{i4\pi n_o h/\lambda}$ ($\beta > 0$). L'indice de réfraction de la solution aqueuse de PVA ($n_{eau} \approx 1.33$ à $T=20^\circ\text{C}$ [89]) est plus faible que l'indice ordinaire du 5CB ($n_o = 1.537$ à $T=23^\circ\text{C}$ [88]). Nous devons donc tenir compte d'un déphasage supplémentaire de π , lors de la réflexion à l'interface inférieure du film, c'est pourquoi le paramètre β doit être négatif. L'intensité lumineuse totale théorique s'écrit alors $I(\lambda) = A + B \cos 4\pi n_o h/\lambda$ avec A et B deux réels de signe opposés. Ce modèle simple oublie cependant les effets optiques liés à l'évolution de la longueur d'onde et pour déduire $n_o h$, nous réalisons sous le logiciel Origine.8,

un ajustement polynomial des amplitudes de la courbe de l'intensité lumineuse (voir l'exemple de la Figure 2.22.b).

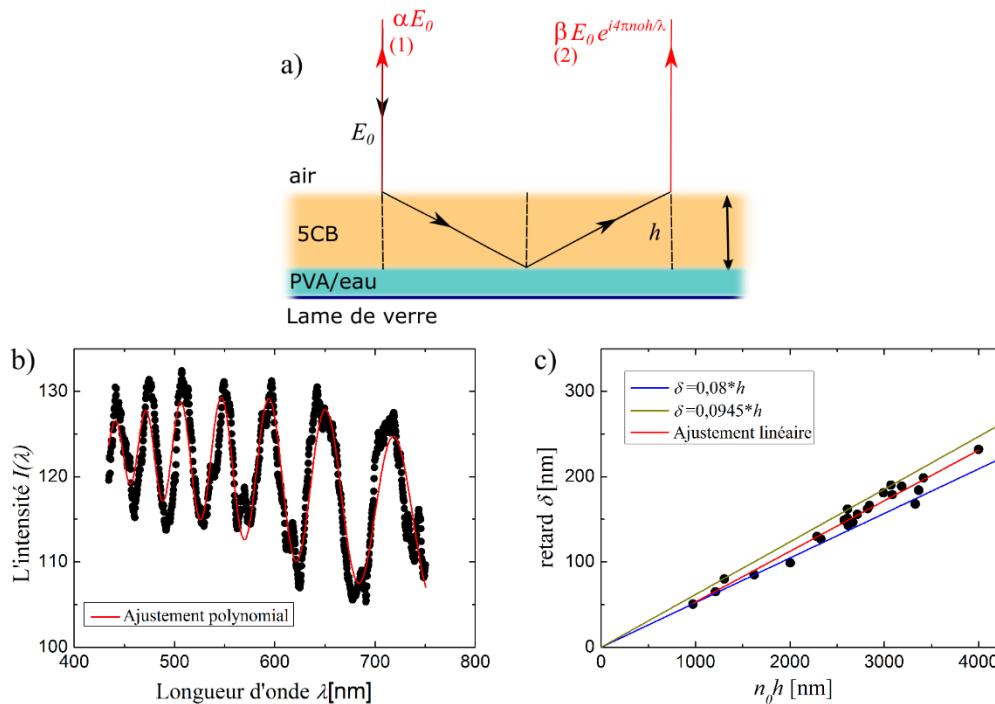


Figure 2.22 : (a) Chemin optique d'un faisceau lumineux d'incidence normale dans un film mince de cristal liquide nématique. (b) Le spectre de réflexion de l'intensité lumineuse en fonction des longueurs d'onde, d'un film nématique, obtenu à partir du spectroscope. On utilise un ajustement polynomial des amplitudes pour déterminer $n_o h$. (c) La courbe du retard optique en fonction de $n_o h$ de plusieurs films nématiques.

La méthode utilisée permet de comparer le retard optique et l'épaisseur obtenus de façon indépendante. Les points expérimentaux obtenus du retard optique en fonction de $n_o h$ sont un peu dispersés comme le montre la Figure 2.22.c. L'ajustement linéaire ne passe pas forcément par tous les points et admet une valeur de 0.09 de la biréfringence effective $\Delta \bar{n}$ à $T=23^\circ\text{C}$ et $\lambda=546\text{nm}$. Les points expérimentaux obtenus pour les faibles épaisseurs sont presque alignés avec une valeur de la biréfringence $\Delta \bar{n} \approx 0.08$. Tandis que, pour les films d'épaisseur plus importante, les points deviennent de plus en plus dispersés et ne dépassent pas une biréfringence effective de 0.0945. Nous remarquons alors que les points ont tendance à se courber par rapport à la droite de biréfringence effective 0.08, à forte épaisseurs. Ceci, peut provenir de la diminution des forces d'ancrages pour les films hybrides minces par rapport aux films plus épais. Ainsi, la valeur de la biréfringence déduite à partir du spectre de réflexion de

plusieurs films est entre une valeur minimale de 0.08 et une valeur de 0.0945 qui correspond à la valeur théorique attendue pour un ancrage fort.

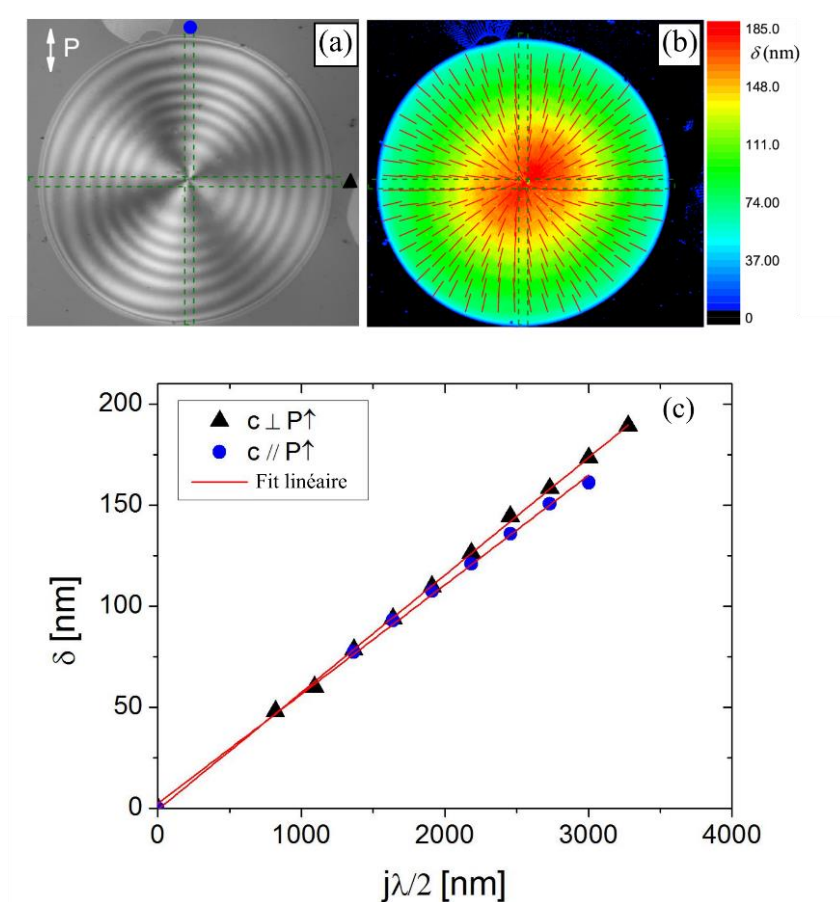


Figure 2.23 : Principe de la calibration des mesures du retard optique en mode de réflexion. La même goutte nématique déposée sur l'eau est prise en réflexion polarisée (a) et avec le polarscope Abrio (b) en affichant la distribution du vecteur directeur c . La courbe du retard optique (c) mesurée à partir du polarscope le long des deux diamètres, horizontal et verticale, de la goutte en fonction de son épaisseur obtenue en dénombrant les franges destructives parallèlement et perpendiculairement au polariseur en mode de réflexion ($\bar{n}h = j\lambda/2$).

Cette méthode de mesure n'est pas assez précise. Les valeurs dispersées de la biréfringence effective trouvées varient entre 0.08 et 0.0945. Cette dispersion peut provenir des petites variations thermiques dans nos échantillons (température variable de la salle de l'expérience, gradient thermique dans l'échantillon éclairé...) étant donné que les valeurs des indices de réfractons des cristaux liquides sont très sensibles à la température. Elle peut aussi provenir de la faible sensibilité du spectroscope qu'on a utilisé. Il faut noter également que l'orientation du vecteur directeur c en surface n'est pas toujours parfaitement homogène dans toute la zone étudiée et peut même varier, lorsqu'on essaye de le fixer perpendiculairement au polariseur linéaire.

2.2. Calibration à l'aide de la figure d'interférence :

2.2.1. Principe expérimental :

Nous avons également exploité une autre méthode plus précise pour déterminer la biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ de nos films nématiques hybrides. Cette expérience est basée sur le calibrage des mesures du retard optique, obtenues à partir du polarscope, avec celles de l'épaisseur locale obtenues à l'aide des interférences obtenues par réflexion [83]. Durant cette expérience, nous avons utilisé le microscope optique LEICA DM 2500P simultanément en mode ABRIO, afin de mesurer quantitativement la biréfringence effective et en mode réflexion, avec une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda=546\text{nm}$ (lumière issue d'une source de lumière blanche filtrée et polarisée linéairement) afin de créer des figures d'interférences dues aux variations d'épaisseurs du film. Plus précisément nous avons étudié des petites lentilles de 5CB à l'interface. Sous microscope on observe l'apparition des franges interférentielles circulaires constructives et destructives (Figure 2.23.a). Ces franges nous indiquent un phénomène similaire aux franges d'égales épaisseurs observées sur les films isotropes. Le retard optique entre deux rayons d'incidence normale et réfléchis respectivement à l'interface 5CB/air et à l'interface 5CB/eau+PVA est :

$$\delta = 2h\bar{n} + \lambda/2 \quad (31)$$

où \bar{n} est l'indice de réfraction, h est l'épaisseur de l'échantillon nématique au point considéré. Notons que le déphasage supplémentaire de π est lié à la réflexion à partir d'un milieu d'indice de réfraction plus élevé (5CB) sur un milieu d'indice plus faible (eau). Il y aura interférences destructives lorsque $2h\bar{n} = j\lambda$ où j est un entier.

Le principe de la calibration que nous avons adoptée consiste à déterminer sur une goutte de 5CB, le retard optique de biréfringence en utilisant le polarscope et d'autre part de détecter en réflexion les régions pour lesquelles $\bar{n}h = j\lambda/2$, en dénombrant les franges noires dans deux directions bien déterminées, lorsque \mathbf{c} est perpendiculaire et parallèle à la polarisation de la lumière utilisée en réflexion. Dans le premier cas, où \mathbf{c} est perpendiculaire au polariseur, on a $\bar{n} = n_o$. En comptant les franges destructives observées à partir du bord et en mesurant le retard optique via le polarscope dans cette même direction, nous pouvons aisément avoir la courbe $\delta = f(hn_o)$ représentée avec des triangles noirs sur la Figure 2.23.c. Nous procédons de la même manière dans l'autre direction, lorsque \mathbf{c} est parallèle au polariseur. Dans cette direction, $\bar{n} = \bar{n}_e$, nous obtenons alors la courbe $\delta = f(h\bar{n}_e)$ représentée avec des cercles bleus sur la Figure 2.23.c.

2.2.2. Résultats :

Nous répétons ce processus pour plusieurs gouttes de nématique et à partir des ajustements linéaires des deux courbes obtenues (voir Figure 2.23), nous aurons les pentes du retard que nous utiliserons après pour déterminer l'indice de réfraction extraordinaire effectif \bar{n}_e , étant donné que l'indice de réfraction ordinaire est connu ($n_o = 1.537$) à $T=23^\circ\text{C}$ et $\lambda=546\text{nm}$ [88]. Finalement la valeur moyennée de l'indice de réfraction extraordinaire effectif obtenue est $\bar{n}_e = 1.617$. Une fois les deux indices de réfraction de notre film 5CB sont connues, nous pouvons déduire la biréfringence effective expérimentale qui a une valeur de 0.08 ± 0.004 [83].

Cette méthode de calibration est plus précise que la précédente car elle utilise des valeurs locales du retard optique et de l'épaisseur. La valeur de la biréfringence trouvée est proche mais plus faible que celle de la valeur calculée théoriquement pour des ancrages forts. Elle appartient aussi à la gamme des biréfringences déterminées précédemment à partir de l'analyse du spectre de réflexion.

2.2.3. Conséquences sur l'ancrage présent aux interfaces :

La valeur de la biréfringence aux épaisseurs de l'ordre du micron, légèrement plus faible que celle attendue pour des ancrages forts, nous a amené à poser des questions sur la valeur de l'ancrage aux deux surfaces (et plus particulièrement à l'air). Pour avoir une idée des énergies d'ancrage du 5CB aux interfaces et en restant toujours dans les hypothèses d'ancrage fort, nous sommes revenus sur nos équations d'*Euler-Lagrange* (27) de la minimisation de l'énergie libre :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{d\theta}{dz}\right)^2 = 0 \\ K \frac{(\theta_p - \theta_h)}{h} + \frac{w_p}{2} \sin 2\theta_p = 0 \\ K \frac{(\theta_p - \theta_h)}{h} + \frac{w_h}{2} \sin 2\theta_h = 0 \end{array} \right.$$

avec $\theta(h, z) = (\theta_p - \theta_h)z/h + \theta_p$

A l'aide d'un calcul symbolique sous Maxima, on a essayé, à partir de l'expression (30) de la biréfringence effective $\Delta\bar{n}$ d'estimer la valeur de l'ancrage $W_{air} = w_h$ du 5CB avec l'air en prenant la constante élastique $K = 7.10^{-12}$ N et la biréfringence effective déterminée à partir de la calibration par réflexion dans le paragraphe précédent $\Delta\bar{n} = 0.08$. Pour cette valeur de la

biréfringence, les énergies d'ancrage trouvées ne peuvent pas être inférieures à $w \approx 10^{-4} \text{J.m}^2$. Cette valeur minimale est plus importante que la valeur de l'énergie d'ancrage du 5CB à l'interface de l'air, donnée par *Lavrentovich* $W_{air} = 10^{-5} \text{J.m}^2$ [66] et fréquemment reprise. Ce résultat était surprenant mais pas unique puisque plusieurs auteurs [72] ont également trouvé des ancrages restant bien définis même pour des très petites épaisseurs de films. Pour contrôler la validité de ce résultat, nous avons réalisé une série de mesures avec une technique indépendante aux très petites épaisseurs.

2.3. Interférométrie à décalage de phase (PSI) :

Pour avoir une idée sur les conditions d'ancrage de nos films nématiques minces et pour vérifier aussi la valeur de la biréfringence effective mesurée précédemment, nous avons utilisé l'interférométrie à décalage de phase (PSI). Dans cette expérience, nous avons remplacé la solution aqueuse de PVA par une lame commerciale traitée avec du Polyimide. Ce polymère est connu pour assurer un ancrage très fort aux cristaux liquides. Dans ces conditions, l'ancrage planaire est fort, nous essayerons alors d'estimer la valeur d'ancrage du 5CB à l'interface libre. Nous construirons donc le profil d'épaisseur de quelques petites lentilles sur une couche ultra-mince de 5CB ($h_0 \approx 0.1 \mu\text{m}$) et ensuite le comparer à celui du retard optique, mesuré à partir du polarscope.

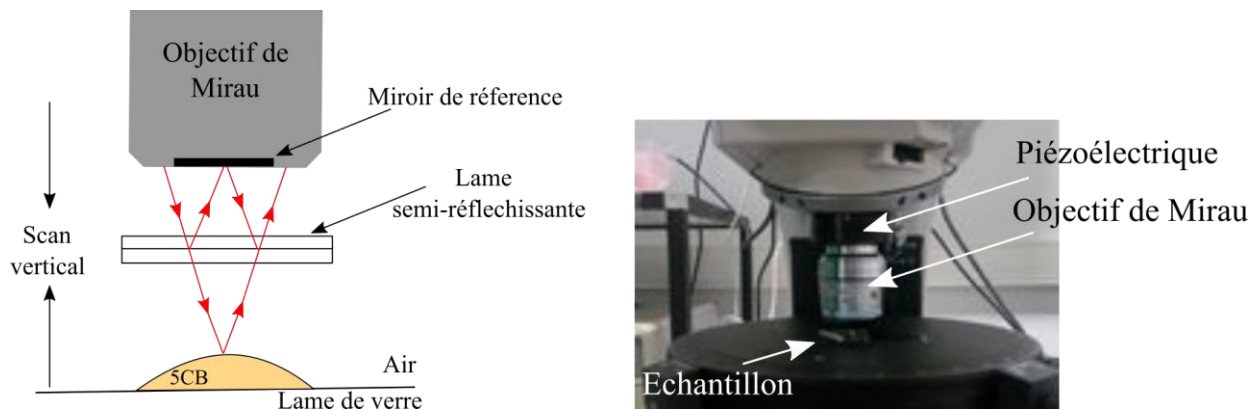


Figure 2.24 : Principe de l'interférométrie à décalage de phase.

2.3.1. Principe :

La microscopie interférométrique à décalage de phase (Phase Shift Interferometry PSI) est une technique bien connue pour la mesure des déformations et les profils des surfaces. Pour caractériser le profil de la goutte de 5CB nous avons utilisé la technique du PSI avec un objectif interférentiel de type Mirau x50 (Nikon) monté sur un positionneur piézoélectrique Nano-F (MCL). Le microscope qu'on a utilisé est un LEICA DM 2500P qui peut fonctionner en modes

réflexion ou transition, branché à une caméra digitale (SONY 1024 x 768). Dans notre cas, nous avons travaillé en mode de réflexion avec une lumière monochromatique de longueur d'onde $\lambda=546\mu\text{m}$ (lumière blanche filtrée à l'aide d'un filtre vert et polarisée linéairement) et avec une résolution verticale de 1nm. Lorsqu'on éclaire l'échantillon, le faisceau incident sera divisé sur deux faisceaux par une lame semi-réfléchissante dans l'objectif Mirau : Le premier sera réfléchi par le miroir de référence et le second sera réfléchi par l'interface de l'échantillon. Les deux faisceaux réfléchis interfèrent finalement ensemble sur le capteur de la caméra (voir Figure 2.24). En déplaçant l'objectif le long de l'axe optique (à l'aide du positionneur piézoélectrique), nous observons sur une surface de l'échantillon une série de franges interférentielles. L'intensité de la lumière reçue en chaque point (x,y) est alors donné par :

$$I_{\lambda}(x, y, D) = I_0(\lambda) \left(1 + \tau_0 \cos \left(\frac{4\pi(h(x, y) + D)}{\lambda} \right) \right) \quad (32)$$

où $I_0(\lambda)$ est l'intensité de la lumière incidente, τ_0 est la fonction de cohérence et $h(x,y)$ est la hauteur de la surface mesurée (l'épaisseur). La phase $((4\pi(h(x, y) + D))/\lambda)$, mesurée en chaque point (x,y) , varie donc sinusoidalement en fonction du déplacement D .

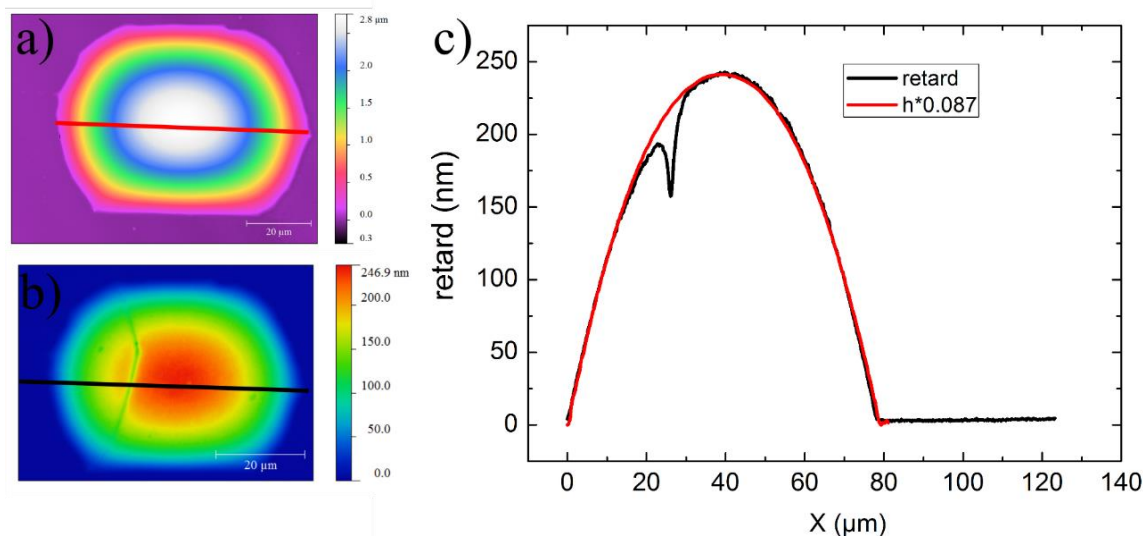


Figure 2.25 : Les cartes de l'épaisseur (a) et du retard optique (b) d'une goutte de 5CB déposée sur une lame de verre traitée de Polyimide. (c) la variation du retard optique des lignes de sélection noir sur la figure (b) et rouge sur a figure (a) pour une biréfringence effective $\Delta n = 0.087$.

Une dizaine d'images enregistrées sur des positions bien définies (sur une gamme limitée à λ) suffit alors pour bien mesurer la phase de chaque pixel, en fonction de la hauteur de la surface

$h(x,y)$. Cette phase étant cependant connue à 2π près, elle doit alors être déroulée pour obtenir une surface continue sur tout l'échantillon. Le déplacement et l'acquisition des images sont pilotés par des programmes Labview développés par Dr. Ch.Blanc. Les données finales sont visualisées et analysées à l'aide du logiciel libre (Gwyddion).

Pour le cristal liquide utilisé (5CB), la texture observée est hybride et parfaitement orientée selon l'axe facile du polyimide. Par ailleurs, l'indice ordinaire du 5CB est très proche de celui du verre, ce qui nous permet de travailler avec une lumière polarisée selon l'axe ordinaire du cristal liquide en évitant une réflexion supplémentaire à l'interface cristal liquide-verre.

2.3.2. Résultat :

La Figure 2.25.a montre la cartographie de l'épaisseur d'une petite goutte de 5CB déposée sur une lame de verre traitée de Polyimide alors que la Figure 2.25.b montre la cartographie du retard optique obtenue avec le polarscope. Les deux figures sont très proches à l'exception d'une ligne qui témoigne d'une paroi de retournement du directeur à l'intérieur de la goutte. En traçant la ligne de sélection rouge qui coupe la goutte en deux, on peut avoir la courbe de la variation de l'épaisseur en fonction de la distance $x[\mu\text{m}]$. En utilisant le polarscope, nous pouvons avoir la variation du retard optique correspondante, le long de la même ligne de sélection. Nous aurons donc la Figure 2.25.b qui représente la cartographie du retard optique. Finalement, à l'aide de ces deux cartes (Figure 2.25.a et b) nous pouvons obtenir les deux courbes de l'épaisseur et du retard optique en fonction de la distance. Par ailleurs, ces deux courbes coïncident bien pour une valeur de la biréfringence effective presque égale à celle déterminée dans le cas de nos films nématiques étalée sur la solution de PVA $\Delta\bar{n} = 0.087$ (Voir la Figure 2.25.c). Cependant, on est assuré dans ce cadre que l'ancrage planaire à l'interface de la lame traitée du Polyimide est fort. Ceci prouve alors que l'ancrage du 5CB à l'interface de l'air reste très fort aussi, car en utilisant cette valeur de la biréfringence effective, les calculs nous donneront une énergie d'ancrage bien plus élevée que celle connue dans la bibliographie ($W_{air} = 10^{-5}\text{J.m}^{-2}$ [66]). On a utilisé cette méthode pour plusieurs gouttes très minces de 5CB et finalement on trouve une valeur minimale de 10^{-4}J.m^{-2} pour l'ancrage du 5CB à l'interface de l'air. On peut alors confirmer que la texture de nos films nématiques étalés sur la solution de PVA reste hybride, même pour les faibles épaisseurs, et qu'on est bien dans les conditions des ancrages forts. Pour le reste de nos travaux, on utilisera la biréfringence effective $\Delta\bar{n} = 0.08$, qu'on a déterminé à l'aide de la calibration par réflexion.

V. Mesure des tensions de surface :

Nos études ont demandé la mesure des tensions de surface du 5CB à l'interface libre et à l'interface de la solution aqueuse de PVA. Pour ce faire, on s'est basé sur la technique de la goutte pendante.

1. Principe de la mesure : Technique de la goutte pendante

La technique de la goutte pendante pour mesurer les tensions interfaciales de fluides isotropes est aujourd'hui bien connue et on peut l'appliquer sur des interfaces libres (liquide/air) comme sur des interfaces liquide-liquide [91]. Le principe de cette méthode repose sur la comparaison entre le profil expérimental d'une goutte liquide obtenue sur un cliché et son profil théorique déduit de l'équation de *Young-Laplace* introduite dans le premier chapitre. Cette équation se base sur l'équilibre entre les effets de gravité et de capillarité définissant la forme axisymétrique de la goutte :

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \pm \Delta \rho g z + 2 \frac{\gamma}{R_0} \quad (33)$$

Considérons le profil de la goutte axisymétrique représentée sur la Figure 2.26 où R_1 et R_2 sont les deux rayons de courbure principale au point $M(y,z)$, R_0 le rayon de courbure au sommet de la goutte pendante O , γ la tension de surface et $\Delta \rho g z$ le terme gravitationnel ($\Delta \rho$ est la différence de masse volumique des fluides à l'intérieur et à l'extérieur de la goutte et g l'accélération de pesanteur). Pour réécrire l'équation de *Young-Laplace* sous une forme paramétrique, on définit l'abscisse curviligne s à partir du sommet de la goutte et l'angle θ représentés sur la Figure 2.26. En utilisant ces notations on a $R_1 = ds/d\theta$, $R_2 = y/\sin \theta$, avec $\cos \theta = dy/ds$ et $\sin \theta = dz/ds$, on peut alors déduire ce système d'équations (26) :

$$\begin{cases} \frac{d\theta}{ds} = \frac{2}{R_0} - \frac{\Delta \rho g}{\gamma} z - \frac{\sin \theta}{y} \\ \frac{dy}{ds} = \cos \theta \\ \frac{dz}{ds} = \sin \theta \end{cases} \quad (34)$$

Ce système d'équations paramétriques non linéaires n'admet pas de solutions analytiques. Par contre, on peut la résoudre numériquement en se basant sur un ajustement entre le profil expérimental de la goutte et la résolution numérique de l'équation de *Young-Laplace*.

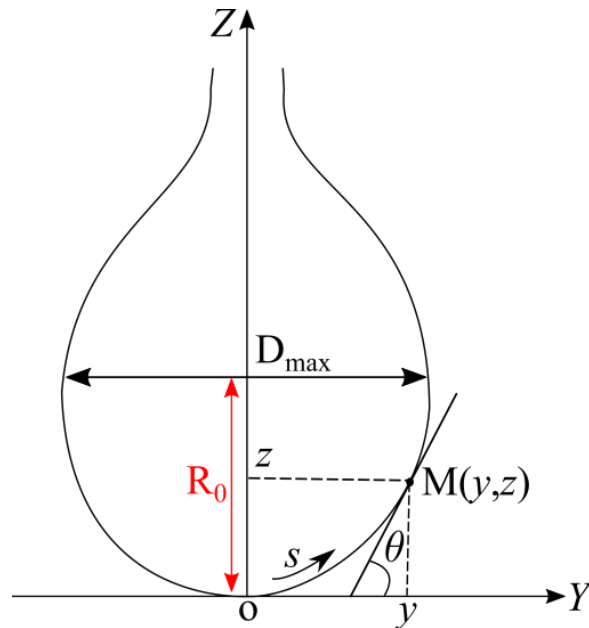


Figure 2.26 : La forme d'une goutte pendante.

2. Tensiomètre « maison » :

Il existe plusieurs appareils commerciaux automatisés pour mesurer les tensions interfaciales des gouttes pendantes (ou montantes). Pour notre étude, on a réalisé un tensiomètre « maison » pour mesurer les tensions interfaciales du 5CB $\gamma_{5CB/air}$ et $\gamma_{5CB/s.PVA}$. Ce tensiomètre est composé d'une lampe à lumière blanche qui éclaire la goutte du 5CB. La goutte se forme au sommet d'un tube capillaire recourbé et relié à une seringue placée dans une pousse seringue électrique pour ajuster précisément le volume de la goutte. Le tube capillaire est situé dans une cuvette en quartz de 2cm^3 de volume (vide pour mesurer la tension de surface du 5CB/air et rempli d'une solution aqueuse de PVA pour mesurer la tension de surface du 5CB/s.PVA). La détection des images de la goutte 5CB était assurée par une caméra CCD placée en face de la cuvette et reliée à un ordinateur.

3. Traitement des profils des gouttes :

Dans le premier chapitre, nous avons rappelé la notion des tensions de surface dans le cadre des fluides isotropes. Cependant, la situation est différente pour les cristaux liquides. En effet, la tension de surface dans le cas des cristaux liquides admet des termes supplémentaires, dus à leur nature anisotrope [92] : $\gamma = \gamma_{surface} + \gamma_{volume}$. Le premier terme $\gamma_{surface} = \gamma_{iso} + \gamma_{div} + \gamma_{aniso}$ comporte les termes liés aux énergies de surface, alors que γ_{volume} est le terme de l'élasticité en volume.

Dans le premier terme de surface, γ_{iso} est équivalent à la tension de surface des fluides isotropes (voir la première partie de ce chapitre) qui ne dépend pas du vecteur directeur et de l'élasticité du cristal liquide. Le terme de divergence γ_{div} est relié à l'énergie élastique de surface qui se base sur les constantes élastiques de divergence de l'énergie élastique de *Frank*, K_{13} et K_{24} . Le terme γ_{aniso} , concerne les contributions des énergies d'ancrage aux interfaces. Généralement, c'est le terme principale γ_{iso} qui domine devant les deux autres termes supplémentaires γ_{div} et γ_{aniso} (la tension de surface des cristaux liquides nématiques γ_{iso} est autour de 20 mJ.m^{-2} , l'énergie d'ancrage $w \approx 10^{-4} \text{ J.m}^{-2}$ et les constantes élastiques $K \approx 10 \text{ pN}$). Par ailleurs, si on compare les termes de l'énergie de surface γR^2 et de l'énergie élastique en volume qui évolue selon KR , on aperçoit que pour des gouttes nématiques de taille R très grand devant un rayon critique $R_c = K/\gamma$ ($K \approx 10^{-12} \text{ N}$ et $\gamma \approx 10^{-2} \text{ J.m}^{-2}$), le terme d'énergie élastique en volume sera très faible et c'est le terme γ_{iso} de surface qui domine. On considèrera alors par la suite, les mêmes équations de *Young-Laplace*, utilisées dans le cas des fluides isotropes.



Figure 2.27 : Détection du profil réel de la goutte ascendante 5CB dans une solution se PVA.

Les images qu'on a pris de nos gouttes nématiques sont alors traitées par un programme sous IDL (Interactive Data Language). En premier lieu, on réalise à l'aide de ce programme une détection du contour de la goutte pour extraire les coordonnées de son profil (y,z). On montre un exemple, sur la Figure 2.27, d'une goutte ascendante de 5CB dans une solution de PVA. En effet, pour avoir une importante différence de densité entre le 5CB et la solution de PVA, on rajoute à cette dernière 35% de CaCl_2 ($\rho_{5CB} = 1.02 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{s,PVA} = 1.28 \text{ g.cm}^{-3}$ mesurées à l'aide d'un densimètre Anton-Paar). En second lieu, on compare le profil de la goutte avec un ajustement obtenu du profil théorique, qu'on déduit de la résolution numérique de l'équation (34). En effet, l'équation (34) est décrite par deux paramètres a et b tel que $a = R_0$ et $b = \Delta\rho g/\gamma$. En connaissant alors ces deux paramètres, on peut déterminer la valeur de la tension de surface γ . Notre objectif est donc de trouver ce couple (a, b) qui convient le plus

au profil réel de notre goutte nématique. Tout d'abord, le programme nous demandera les valeurs initiales de ces paramètres a_0 et b_0 . Ensuite, à l'aide d'un ajustement, on pourra déduire le couple (a, b) et avoir le profil théorique de la goutte le plus proche du profil réel. Une fois qu'on a obtenu ces deux paramètres, on aura la valeur de la tension interfaciale. On répète cette procédure à plusieurs gouttes, pour le cas de l'air comme pour celui de la solution du PVA. Finalement, on fait une moyenne des tensions de surfaces mesurées pour les deux cas et on obtient les valeurs suivantes : $\gamma_{5CB/air} = 34.5 \pm 0.5 \text{ mN.m}^{-1}$ et $\gamma_{5CB/s.PVA} = 9 \pm 0.5 \text{ mN.m}^{-1}$ à une température $T = 23^\circ\text{C}$.

VI. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés, dans une première partie, aux films minces des cristaux liquides, en rappelant le phénomène de mouillage et en citant de nombreux résultats expérimentaux antérieurs portant sur les films nématiques minces de texture hybride. Dans une seconde étape, nous avons détaillé la démarche suivie pour réaliser nos propres films nématiques hybrides mouillants d'épaisseur homogène et qui seront stables au cours du temps. Nous avons également précisé les différentes méthodes utilisées pour mesurer l'épaisseur du film nématique de texture hybride, en se basant sur la technique de la mesure de la biréfringence pour déterminer l'épaisseur du film. Dans une dernière étape, nous avons exploré la technique de la goutte pendante pour mesurer les tensions de surfaces aux deux interfaces du film 5CB.

Chapitre 3

Colloïdes individuels piégés dans un film nématique mince

Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment réaliser des films nématiques plans de texture homogènes et d'épaisseur uniforme sur un substrat liquide. L'étape suivante a été de piéger des particules micrométriques dans un film nématique mince d'épaisseur inférieure à la taille des particules afin d'imposer une déformation capillaire. Des particules de différentes tailles et formes ont été étudiées. Dans ce chapitre, nous allons nous focaliser sur le cas des particules individuelles et explorer les déformations élastiques et capillaires causées par ces inclusions.

I. Observation expérimentale autour d'une microsphère piégée :

1. Dispersion des particules dans un film nématique mince :

1.1. Préparation des particules colloïdales :

Les colloïdes utilisés pour nos études sont des particules sphériques de silice d'origine commerciale (Bangs Labs) et de différentes tailles, variant entre $1\mu\text{m}$ et $20\mu\text{m}$. Avant utilisation, ces billes sont traitées à l'aide d'un silane pour assurer un ancrage homéotrope (perpendiculaire) au cristal liquide nématique (5CB). Le protocole utilisé pour traiter les surfaces des microsphères de $4\mu\text{m}$ de diamètre est le suivant (voir Figure 3.1) [20] :

Une solution de DMOAP (N, N-diméthyl-N-octadécyl-3-aminopropyl triméthoxysilyl chloride de Sigma-Aldrich) de masse $m=10.89\text{ g}$ est tout d'abord préparée. Elle contient 3.12% de DMOAP dans 87.23% de méthanol anhydre et 9.64% d'eau millipore. Ensuite, on rajoute à cette solution 0.37 g de silices déjà dispersées dans 10% d'eau Millipore. La solution finale est alors agitée par vortex puis laissée au repos durant quelques minutes. Le mélange obtenu est alors centrifugé au moins cinq fois successivement, avec une vitesse de 3600 tours/minute pendant cinq minutes, de manière à ce que les billes de silice sédimentent au fond du tube. Après chaque centrifugation le surnageant est retiré à l'aide d'une pipette, et les billes sont

redispersées avec de l'eau Millipore. Après la dernière centrifugation, les particules sont mises à sécher dans une étuve à 110°C pendant 24 heures.

Pour vérifier la qualité d'ancrage, on introduit par capillarité, dans une cellule commerciale à ancrage planaire, quelques gouttes de 5CB dans lesquelles nos particules traitées ont été dispersées. Lorsqu'on observe la cellule sous microscope, entre polariseur et analyseur croisés, chaque particule doit être accompagnée de son propre contre défaut de type hedgehog hyperbolique [14,15,19,93]. Généralement on observe, d'une part, des dipôles élastiques formés par les particules à contre défauts ponctuels de charge -1 et d'autre part, des quadripôles élastiques formés par les particules entourées d'anneaux de Saturne. Après quelques minutes, les colloïdes s'attirent sous l'influence des interactions élastiques et s'auto-organisent en formant des chaînes soit parallèles au vecteur directeur n , dans le cas des dipôles soit inclinées par rapport au directeur dans les cas des quadripôles.

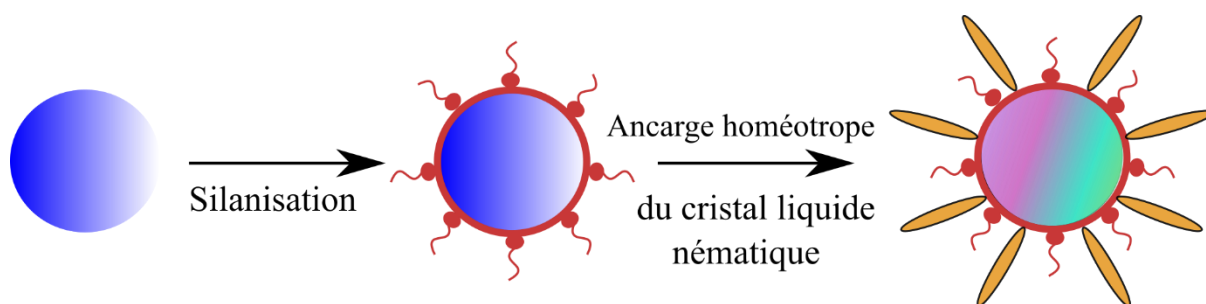


Figure 3.1 : Procédure de silanisation des billes de silices pour promouvoir un ancrage homéotrope à leurs interfaces.

1.2. Fabrication des films avec particules :

Après avoir vérifié la qualité d'ancrage des particules, une suspension de 5CB contenant 0.1% de billes est préparée à l'aide d'un bain à ultrasons. On dépose ensuite une petite goutte de ce mélange, qu'on sonique au départ durant quelques minutes, pour déposer les particules à l'interface de la solution de PVA. La goutte s'étale sur toute la surface pour former un film nématique mince avec des billes de silices piégées. L'épaisseur des films peut être grossièrement estimée à partir de la quantité du cristal liquide déposée sur la surface du substrat.

Dans certains cas, nous avons utilisé la méthode décrite dans la référence [47] pour piéger les particules à l'interface libre des films nématiques. Une cellule avec film nématique (préparé sans particule) est placée dans une boîte en plastique fermée, dans laquelle on dépose une petite quantité de colloïdes secs. Un jet d'air sec est appliqué à l'intérieur de la boîte à travers un petit trou. Cette action rapide ($t < 1s$) permet d'exploser les agrégats des colloïdes

qui se redéposent alors lentement, individualisés, dans toute la boîte et en particulier sur l'interface du film nématique.

2. Premières observations : de nouvelles géométries élastiques autour des particules :

Les techniques décrites dans le paragraphe précédent nous ont permis de piéger et d'observer des particules individuelles à l'interface libre air-nématique. Pour les films les plus épais, les observations sont similaires à celles décrites dans les références [47,49]. Lorsque des particules de $4\mu\text{m}$ de diamètre sont piégées à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $h > 4\mu\text{m}$, elles brisent la symétrie du film nématique hybride et se comportent comme des défauts de charge topologique $+1$ pour le vecteur \mathbf{c} , dû à l'ancrage homéotrope à leurs surfaces. Par analogie avec l'électrostatique, la charge élastique totale doit être nulle, ce qui entraîne la création d'un défaut point, très proche de chaque particule, de charge opposée -1 pour le vecteur \mathbf{c} . Ainsi, le couple défaut-particule forme le dipôle élastique classique (Figure 3.2). Les observations microscopiques, entre polariseurs et analyseurs croisés, montrent que tous les dipôles élastiques ainsi formés sont orientés selon la direction du vecteur \mathbf{c} .

La situation est différente lorsqu'on piège les particules dans un film nématique plus mince que la taille des billes ($h < 2\mu\text{m}$). En effet, si on observe des dipôles sous microscope polarisant, ceux-ci présentent une importante distorsion élastique à grande distance autour des billes (voir Figure 3.3.a). On distingue deux grands types de textures différentes. Dans certains cas, le défaut associé à la particule est positionné très loin, on parlera alors de « dipôles géants » (voir Figure 3.3.a, à gauche). Dans une approche bidimensionnelle, la particule se comporte comme un défaut point de charge $+1$ pour le vecteur \mathbf{c} , et crée son contre défaut de charge -1 . Nous verrons qu'il peut être localisé très loin de la particule, à une distance qui dépasse 100 fois sa taille. Dans d'autres cas, une distorsion importante est également observée mais sans défaut ponctuel identifiable à grande distance de la particule. La forme caractéristique de la figure de biréfringence autour de celle-ci nous a poussés à l'appeler « texture papillon » (voir Figure 3.3.a, à droite).

Ces deux textures sont très différentes mais la cartographie du retard optique obtenue à l'aide du système Abrio (Figure 3.3.b) révèle des profils de retards optiques très proches. La carte des retards semble indiquer que le film est plus épais au voisinage des colloïdes dans le cas des deux textures et présente un profil radial voisin. Ces premières observations indiquent

donc qu'il n'y a pas de couplage important entre la déformation interfaciale et la distorsion élastique du film nématique. Par conséquent, nous allons étudier séparément, successivement et plus quantitativement le profil de l'épaisseur autour des billes et les déformations élastiques du vecteur directeur.

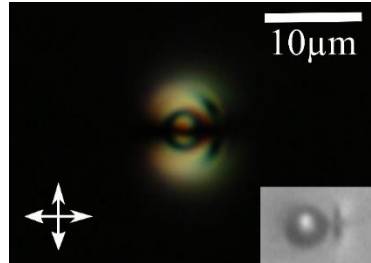


Figure 3.2 : Un dipôle élastique orienté dans la direction du vecteur c , formé d'une particule (de $4\mu\text{m}$ de diamètre) et son contre défaut à l'interface d'un film nématique hybride épais ($h > 4\mu\text{m}$).

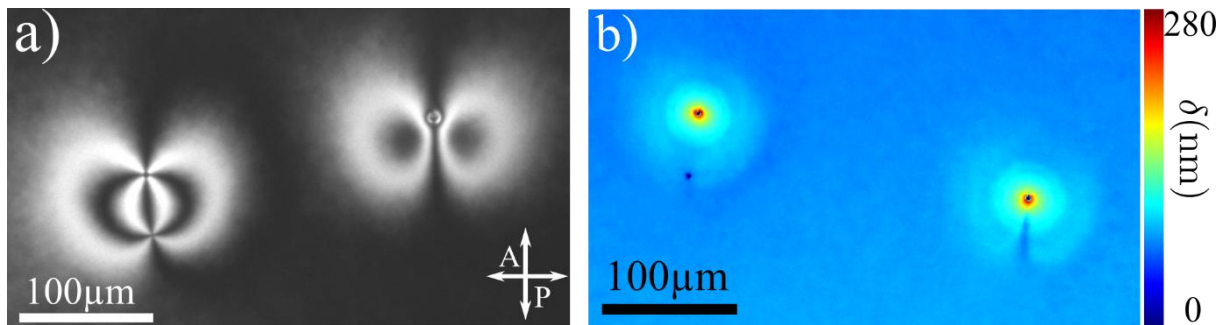


Figure 3.3 : Deux particules de $4\mu\text{m}$ de diamètre, piégées dans un film nématique mince d'épaisseur $h_0 = 0.9\mu\text{m}$. (a) Les deux textures communément observées entre polariseurs et analyseurs croisés. A gauche un dipôle géant est formé par la particule et son contre défaut localisé très loin d'elle ; à droite une texture « papillon » formée par la bille et son contre défaut présent dans son voisinage. (b) La cartographie du retard optique correspondant aux deux textures présentées en (a).

II. Profil de l'épaisseur autour des particules :

1. Principe de la mesure quantitative de la déformation interfaciale :

En utilisant le système Abrio, il est très facile de visualiser le gradient d'épaisseur autour des particules confinées dans un film nématique mince. Comme l'indique la Figure 3.3.b, ce gradient correspond à une déformation radiale et isotrope de l'interface nématique.

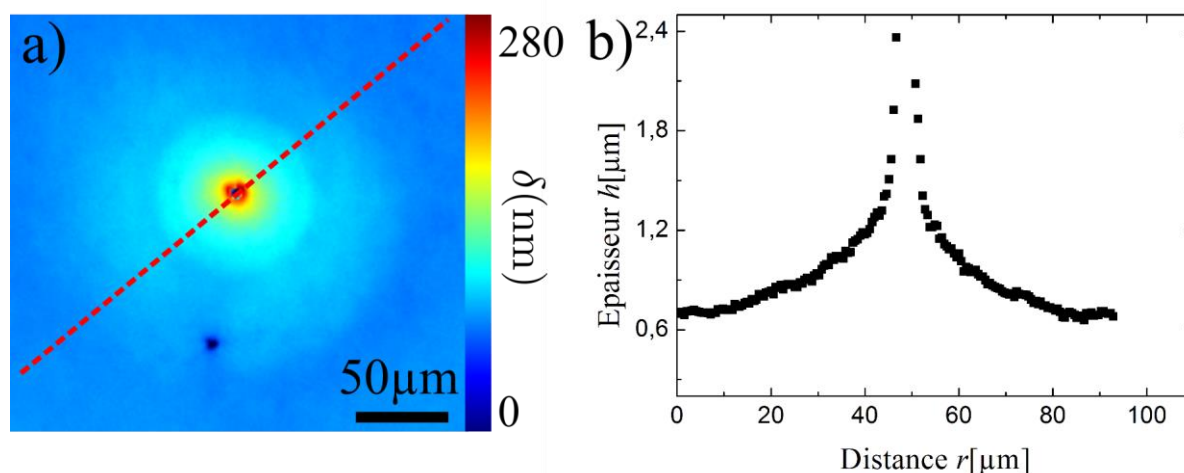


Figure 3.4 : La déformation de l'interface du film. (b) La variation de l'épaisseur autour d'un colloïde de taille $4\mu\text{m}$, formant un dipôle géant, le long de la ligne rouge présentée sur la figure (a).

Pour mesurer le profil de l'épaisseur autour des particules, nous nous sommes basés sur la méthode de mesure de l'épaisseur à partir du retard optique, décrite dans le chapitre précédent. Pour une particule piégée aux deux interfaces cristallines liquides, formant un dipôle géant, nous traçons une ligne de sélection qui coupe la bille à l'aide du polarscope. Ensuite, nous récupérons du polarscope les mesures du retard optique le long de la ligne sélectionnée. La déformation capillaire de l'épaisseur est donc déterminée le long de cette ligne, en utilisant la relation qui relie le retard optique et l'épaisseur $\delta = \Delta n \cdot h$, avec une biréfringence $\Delta n = 0.08$. Comme le montre la Figure 3.4, le film s'épaissit bien au voisinage des particules. La faible augmentation de l'épaisseur avec la distance qui reste inférieure à 0.1 radians, permet cependant d'utiliser une seule relation (celle d'un film homogène) pour calculer l'épaisseur locale. Cette méthode de mesure directe, pixel par pixel, de l'épaisseur le long de la ligne de sélection présente cependant des inconvénients. La courbe obtenue et représentée sur la Figure 3.4.b est un peu bruitée. En plus, on constate qu'il existe souvent une légère variation de l'épaisseur du film à longue distance. On a choisi alors d'utiliser une autre méthode simple et plus précise pour mesurer la déformation de l'interface nématique autour du colloïde. Il s'agit d'effectuer une moyenne angulaire de l'épaisseur sur chaque distance. Je récupère alors du polarscope les données de la carte du retard optique, d'une bille individuelle confinée dans un film nématique mince. J'utilise ensuite un programme sous IDL (Interactive Data Language), réalisé par Dr. Christophe Blanc. Ce programme affiche tout d'abord la carte du polarscope. Après sélection du centre de la bille, du rayon minimal et du rayon maximal souhaité, le

programme donne un tableau de variation du retard optique sur la zone comprise entre le rayon minimal et le rayon maximal sélectionnés.

On montre sur la Figure 3.5, un exemple de mesure dans le cas d'une particule provoquant une distorsion élastique de type dipôle géant. La courbe du profil de l'épaisseur obtenue ne présente plus de bruit et le gradient d'épaisseur au premier ordre, détecté dans la première méthode est éliminé. L'épaisseur du film s'amincit pour être enfin constante très loin de la particule. Cette méthode nous a donc permis d'améliorer les statistiques de nos mesures.

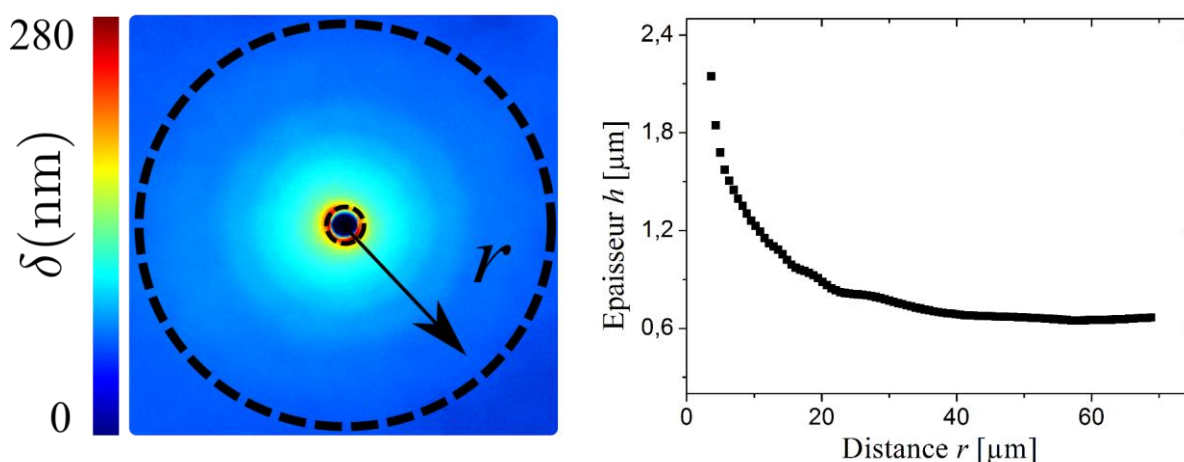


Figure 3.5 : Variation de l'épaisseur moyennée en fonction de la distance r autour d'une particule formant un dipôle géant.

2. Résultats :

La mesure des profils d'épaisseur a été faite sur de nombreuses billes, pour des épaisseurs de films et des diamètres variables. Les principaux résultats seront donnés et discutés, plus loin, dans le cadre des modèles théoriques que nous avons développés. Remarquons cependant que l'allure des courbes de la Figure 3.5 est systématiquement observée. Nous avons également utilisé cette méthode pour comparer les profils typiques d'épaisseur dans les deux textures élastiques observées. Nous avons ainsi mesuré l'épaisseur autour de deux billes de même taille ($4\mu\text{m}$ de diamètre) piégées dans une même zone du film nématique d'épaisseur initiale $h_0 \approx 1.2\mu\text{m}$. Les deux particules forment des textures élastiques différentes, la première présente un dipôle géant tandis que la seconde présente une texture « papillon ». Les deux courbes de déformation capillaire obtenues sont alors représentées sur la Figure 3.6. Elles sont quasi confondues et admettent la même allure. Ceci confirme notre

hypothèse du départ de découpler la déformation capillaire et la distorsion élastique et les étudier séparément.

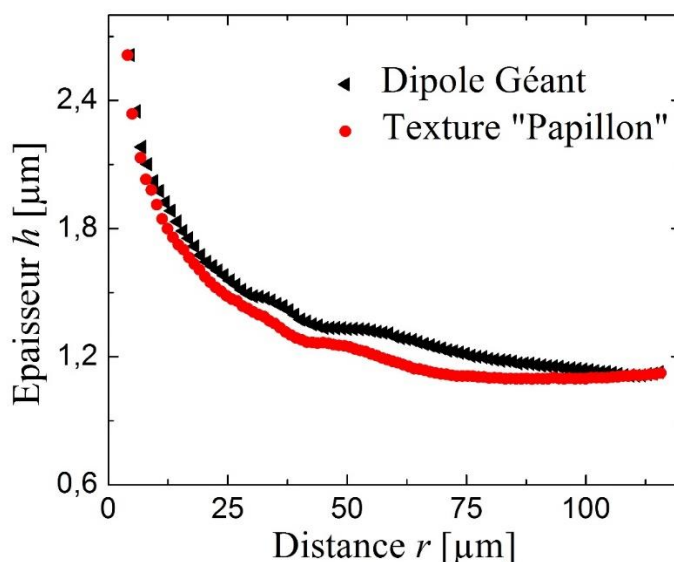


Figure 3.6 : Exemple de deux déformations capillaires de l'interface nématique autour de deux colloïdes de $4\mu\text{m}$ de diamètre. La courbe avec des triangles noirs correspond à un dipôle géant et celle avec des cercles rouges correspond à une texture « papillon ».

3. Exploitation théorique des données expérimentales :

Pour évaluer analytiquement la déformation capillaire du film autour d'une microsphère piégée, on s'est basé sur un modèle théorique inspiré du modèle de *Kralchevsky et al.* [94]. Nous avons donc étendu ce résultat théorique au cas des colloïdes immergés dans un film nématique hybride.

3.1. Particules dans un film isotrope : le modèle de *Kralchevsky*

En 1991, *Kralchevsky et al.* [94] se sont intéressés à la situation des particules colloïdales piégées à l'interface d'un film mince d'épaisseur inférieure à la taille des particules (étalées sur un substrat solide). Le colloïde dans ce cas déforme l'interface autour de lui. Cette déformation dépend fortement des propriétés de mouillage à la surface des particules étant donné que l'angle de contact θ (voir Figure 3.7), que fait le colloïde à l'interface, doit être constant quelle que soit l'épaisseur du film. La déformation capillaire de l'interface causera alors des forces capillaires latérales, entre les colloïdes, généralement de nature attractive. Afin d'étudier théoriquement ces forces capillaires, les auteurs ont commencé par déterminer la déformation capillaire provoquée autour des particules. Le confinement d'une particule est

alors accompagné d'une déformation capillaire de l'interface $h(r)$, centrée sur la particule et représentée sur la Figure 3.5. La symétrie est dans ce cas radiale et la ligne de contact autour de la bille est circulaire en raison de la symétrie du problème. Ainsi, la déformation $\zeta(r)$ obéit à l'équation de *Laplace*, avec γ la tension de surface :

$$\gamma \nabla \left(\frac{\nabla \zeta}{\sqrt{1 + |\nabla \zeta|^2}} \right) = P_{II}(\zeta) - P_I(\zeta) \quad (35)$$

où $P_I(\zeta)$ et $P_{II}(\zeta)$ sont respectivement les pressions du fluide 1 et 2 qui dépendent fortement de l'épaisseur du film.

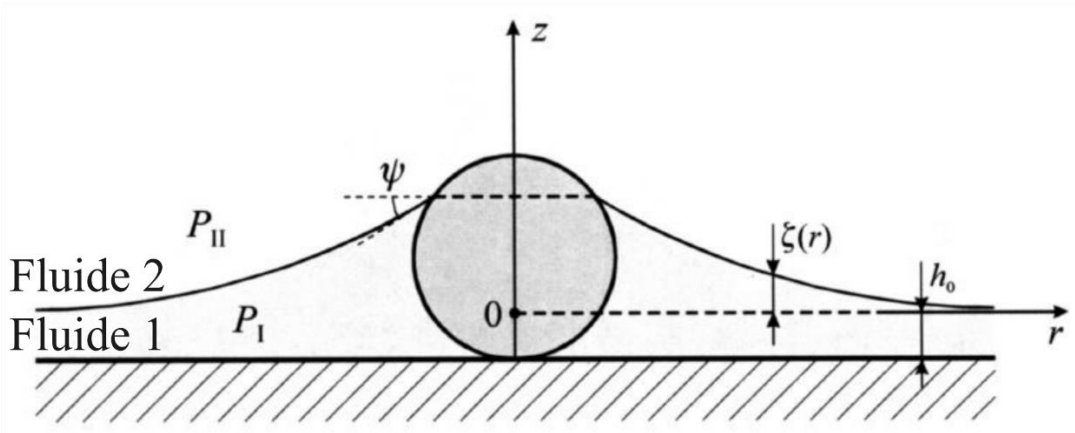


Figure 3.7 : Colloïde sphérique confiné dans un film mince. $\zeta(r)$ est la déformation de l'interface autour de la particule. P_I et P_{II} sont respectivement les pressions dans le fluide 1 et 2 et h_0 est l'épaisseur du film non distordu très loin du colloïde (d'après [94]).

Aux très faibles épaisseurs, les deux interfaces du film mince interagissent et la pression de disjonction $\Pi(h)$ intervient dans cette équation. Dans cette étude, l'origine de l'axe z ($z = 0$) est choisie lorsque le film est plan et à l'épaisseur d'équilibre h_0 , à longue distance de la particule. Les deux pressions $P_I(\zeta)$ et $P_{II}(\zeta)$ s'écrivent donc :

$$\begin{aligned} P_I(\zeta) &= P_I^{(0)} - \rho_I g \zeta + \Pi(h_0 + \zeta) \\ P_{II}(\zeta) &= P_{II}^{(0)} - \rho_{II} g \zeta \end{aligned} \quad (36)$$

où g est l'accélération due à la gravité, ρ_I et ρ_{II} sont respectivement les masses volumiques des fluides 1 et 2 et $P_I^{(0)}$ et $P_{II}^{(0)}$ sont les pressions des deux fluides équivalents en volume. Il faut noter que pour les films épais tel que $h_0 \geq 100\text{nm}$, la pression de disjonction devient négligeable devant les pressions hydrostatiques $\rho_I g \zeta$ et $\rho_{II} g \zeta$. Dans cette situation, c'est la gravité qui maintient le film plan et stable très loin de la particule. Par contre, lorsque le film est suffisamment mince, c'est la pression de disjonction qui entre en jeu pour assurer la stabilité

et l'équilibre du film plan à une grande distance du colloïde. Dans cette étude les auteurs ont supposé que le gradient de déformation de l'interface reste petit, donc que $|\nabla\zeta|^2 \ll 1$. Ils utilisent dans ce cas un développement limité de la pression de disjonction en h_0 de la forme :

$$\Pi(h_0 + \zeta) = \Pi(h_0) + h_0 \left. \frac{\partial \Pi}{\partial h} \right|_{h_0} \quad (37)$$

La condition d'équilibre du film loin de la bille s'écrit alors : $P_{II}^{(0)} = P_I^{(0)} + \Pi(h_0)$. La forme de l'interface $\zeta(r)$ obéit donc à l'équation linéarisée de *Young-Laplace* : $\nabla^2 \zeta = q^2 \zeta$ avec $q^2 = \gamma^{-1}(\rho_{II} - \rho_I)g + \gamma^{-1} \partial \Pi / \partial h|_{h_0}$. Le terme q^{-1} correspond à la longueur capillaire caractéristique et est de l'ordre de 2.7mm à l'interface d'un film épais d'eau avec l'air. Par contre, il est autour de 10-100nm pour les films très minces. Finalement, la solution de l'équation linéarisée de *Young-Laplace* est de la forme :

$$\zeta(r) = r_0 \sin \psi K^0(qr) \quad (38)$$

où r_0 est le rayon de la ligne de contact, ψ est l'angle que fait l'interface du film avec l'horizontal sur la ligne de contact et K^0 est la fonction de *Bessel* modifiée de seconde espèce d'ordre 0.

3.2. Cas d'un film nématique :

Les observations expérimentales ont bien montré que la variation de l'épaisseur du film autour de la particule est radiale, alors que le champ directeur ne l'est pas. On peut ainsi considérer que les effets capillaires dominant largement la déformation élastique 2D du vecteur \mathbf{c} , qui n'intervient donc pas dans notre modèle. Par contre, on ne peut pas négliger totalement les effets élastiques du nématique. En effet, dans notre cas, où l'ancrage du film 5CB est hybride, le vecteur directeur $\mathbf{n}(r)$ subit une importante distorsion élastique 3D. La densité de l'énergie libre d'un film nématique hybride, dans le cadre des ancrages forts avec $K = K_1 = K_3$, est $f_d = K/2 (d\theta/dz)^2$ où $\theta(z) = \pi/2 (1 - z/h)$. Ainsi, l'énergie élastique libre du film en fonction de l'épaisseur h s'écrit :

$$F_d = \int f_d dz = \frac{K\pi^2}{8h} \quad (39)$$

On a vu dans le chapitre précédent que pour les films micrométriques des cristaux liquides, la pression de disjonction reste importante contrairement aux cas des films isotropes. Si on reprend l'équation (29) : $\Pi_D = -\partial F_d / \partial h = K\pi^2 / 8h^2$, on remarque bien que les effets

élastiques n'interviennent pas directement dans l'étude de la déformation capillaire mais ils sont quand même présents dans le terme de la pression de disjonction.

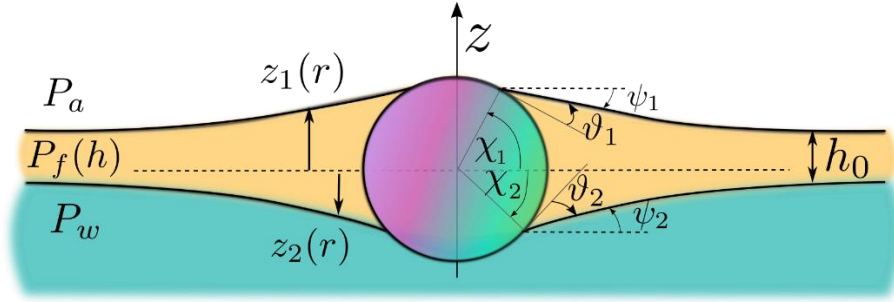


Figure 3.8 : Vue de côté d'une particule colloïdale piégée aux interfaces d'un film nématique mince.

Nous allons donc considérer la situation de la Figure 3.8, où la microsphère est piégée aux interfaces d'un film nématique d'épaisseur inférieure à sa taille. Le confinement de la particule est accompagné d'une déformation capillaire $h(r)$ de l'interface centrée sur la particule comme le montre la Figure 3.8, où : $h(r) = z_1(r) - z_2(r)$, tel que $z_1(r)$, $z_2(r)$ sont les deux positions de l'interface air-5CB et 5CB-eau/PVA et h_0 est l'épaisseur du film à grande distance. L'état d'équilibre mécanique du film dans cette situation est défini à partir des équations de *Young-Laplace* aux deux interfaces :

$$\begin{cases} P_a - P_f(h) = 2\gamma_1 H_1 \\ P_f(h) - P_w = 2\gamma_2 H_2 \end{cases} \quad (40)$$

où, γ_1 , γ_2 , H_1 et H_2 sont respectivement les tensions de surfaces et les courbures moyennes des interfaces air-5CB et 5CB-eau/PVA et P_a , $P_f(h)$ et P_w sont les pressions respectives de l'air, le film nématique et la solution de PVA. En négligeant les effets de la gravitation, on aura $P_a = P_f(h_0) = P_w$ à longue distance h_0 . En suivant le modèle de *Kralshesky* [94], on utilise un développement limité de la pression de disjonction en h_0 , l'épaisseur du film à l'infini : $\Pi_D(h) \approx \Pi_D(h_0) + \partial\Pi_D/\partial h|_{h_0}(h - h_0)$. Dans le cadre des petites déformations interfaciales ($|\nabla z_{1,2}|^2 \ll 1$), les déformations interfaciales $z_1(r)$ et $z_2(r)$ obéissent à l'équation linéarisée de *Young-Laplace* :

$$\begin{cases} \Delta z_1 = q_1^2(z_1 - z_2 - h_0) \\ \Delta z_2 = -q_2^2(z_1 - z_2 - h_0) \end{cases} \quad (41)$$

où $q_i = \sqrt{-\Pi'_D/\gamma_i}$ ($i=1,2$) et $\Pi'_D = \partial\Pi_D/\partial h|_{h_0}$.

La position moyenne \bar{z} des deux interfaces ($z_1(r)$ et $z_2(r)$) et l'épaisseur du film $h(r)$ vérifient donc :

$$\begin{aligned}\Delta h &= q^2(h - h_0) \\ \Delta \bar{z} &= w \frac{\Delta h}{2}\end{aligned}\quad (42)$$

où $q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}$ et $w = (q_1^2 - q_2^2)/(q_1^2 + q_2^2)$. Les solutions des équations (42) sont alors les suivantes :

$$\begin{aligned}h(r) &= h_0 + AK^0(qr) \\ \bar{z}(r) &= \frac{T + wAK^0(qr)}{2}\end{aligned}\quad (43)$$

où A et T sont des constantes d'intégration à déterminer, r la distance radiale du centre de la particule et K^0 est la fonction de *Bessel* modifiée de seconde espèce d'ordre 0. A partir de ces équations (43), on peut déterminer les expressions des positions des interfaces $z_1(r)$ et $z_2(r)$:

$$\begin{cases} z_1(r) = \frac{T + h_0 + AK^0(qr)(w + 1)}{2} \\ z_2(r) = \frac{T - h_0 + AK^0(qr)(w - 1)}{2} \end{cases}\quad (44)$$

Les constantes d'intégrations A et T peuvent être déterminées en utilisant la relation de *Young-Dupré* qui fixe l'angle de contact ϑ_i (voir Figure 3.8) sur les deux lignes triples localisées respectivement en r_1 et r_2 tel que :

$$\tan \psi_i = \left. \frac{dz_i}{dr} \right|_{r_i}, \quad \sin \chi_i = \frac{z_i(r_i)}{R}, \quad \cos \chi_i = \frac{r_i}{R}\quad (45)$$

En tenant compte des conditions géométriques suivantes : $\psi_1 = \vartheta_1 + \chi_1 - \pi/2$, $\psi_2 = \pi/2 - \vartheta_2 + \chi_2$ les équations (44) et (45) nous permettront alors de déduire A et T :

$$A = \begin{cases} \frac{2}{q \tan(\vartheta_1 + \chi_1) K^1(qR \cos \chi_1)(w + 1)} \\ \frac{2}{q \tan(\vartheta_2 - \chi_2) K^1(qR \cos \chi_2)(w - 1)} \end{cases}\quad (46)$$

$$T = \begin{cases} \frac{[q \tan(\vartheta_1 + \chi_1) K^1(qR \cos \chi_1)(2R \sin \chi_1 - h_0) - 2K^0(qR \cos \chi_1)]}{q \tan(\vartheta_1 + \chi_1) K^1(qR \cos \chi_1)} \\ \frac{[q \tan(\vartheta_2 - \chi_2) K^1(qR \cos \chi_2)(2R \sin \chi_2 + h_0) + 2K^0(qR \cos \chi_2)]}{q \tan(\vartheta_2 + \chi_2) K^1(qR \cos \chi_2)} \end{cases}\quad (47)$$

où K^l est la fonction de *Bessel* de seconde espece d'ordre 1. Finalement, pour obtenir le profil théorique de l'interface du film nématique, on résoud numériquement les deux équations pour obtenir $\chi_i(R, \vartheta_1, \vartheta_2, q, h_0)$.

4. Adéquation du modèle théorique :

4.1. Profils d'épaisseurs :

Après avoir déterminé l'expression de la déformation capillaire dans un modèle théorique simple :

$$h(r) = h_0 + AK^0(qr), \quad (48)$$

Nous avons vérifié que ce modèle simple était en accord avec nos résultats expérimentaux. Nous avons donc déterminé, dans un premier temps, la forme du profil expérimental de l'épaisseur autour de particules individuelles, formant soit un dipôle géant soit une texture « papillon ».

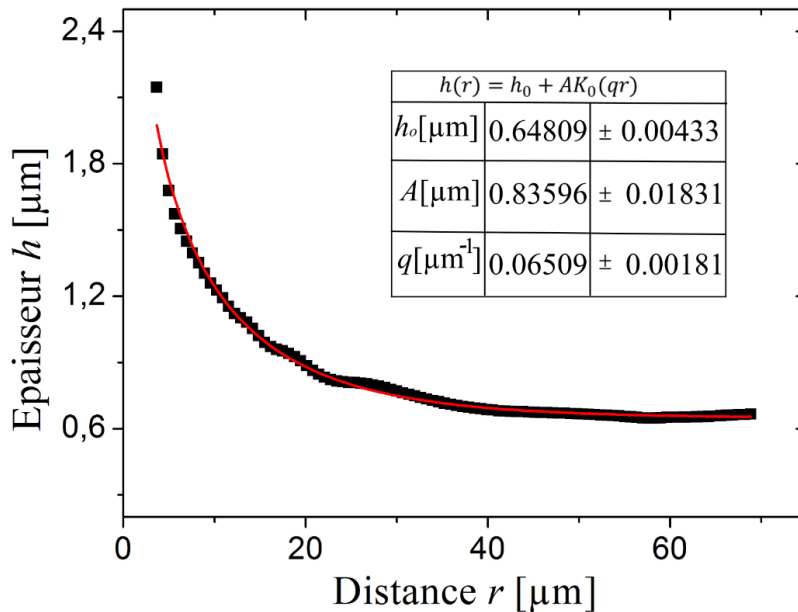


Figure 3.9 : Exemple d'ajustement de la courbe de déformation du film nématique autour d'une particule de taille $4\mu\text{m}$, formant un dipôle géant.

Ensuite, nous avons vérifié que la forme du profil mesurée était bien compatible avec l'expression (48) de $h(r)$ pour des billes de différentes tailles ($4\mu\text{m}$ et $7\mu\text{m}$). L'ajustement des courbes expérimentales est excellent, comme nous pouvons le voir sur l'exemple de la Figure 3.9. L'ajustement est réalisé sous Origine.8 et permet d'avoir accès aux valeurs expérimentales

h_0 , q et A . A partir de ces résultats, nous avons, par la suite systématiquement contrôlé l'évolution des paramètres q et A en fonction de h_0 , que l'expérimentateur peut contrôler.

4.2. Longueur capillaire d'un film nématique :

La valeur de q obtenue à partir d'un grand nombre de billes de diamètre $4 \mu\text{m}$, déposées dans des films d'épaisseur variant entre 0.4 et $2.4 \mu\text{m}$ est donnée sur la Figure 3.10. Cette valeur augmente fortement aux épaisseurs les plus fines, ce qui nous a permis de tester la validité de l'hypothèse élastique à l'origine de la pression de disjonction. En introduisant la pression de disjonction $\Pi_D = K\pi^2/8h^2$ (hypothèse d'ancrage fort aux deux interfaces) dans l'expression de q ($q = \sqrt{q_1^2 + q_2^2}$ avec $q_i = \sqrt{-\Pi'_D/\gamma_i}$). On retrouve alors :

$$q_{el} = \beta_{el} h_0^{-3/2} \text{ avec } \beta_{el} = \frac{\pi}{2} \sqrt{K(\gamma_1^{-1} + \gamma_2^{-1})} \quad (49)$$

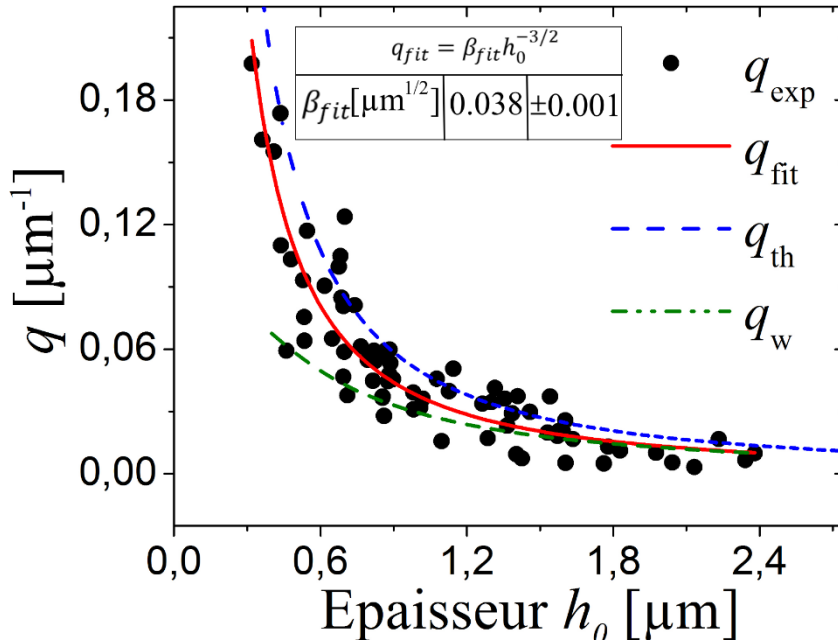


Figure 3.10 : La variation de q en fonction de l'épaisseur du film h_0 . La variation théorique q_{th} est en bon accord avec l'ajustement des points expérimentaux, q_{fit} , ce qui prouve l'origine élastique de la pression de disjonction. Les conditions d'ancrages faibles, avec $w_h = 6.10^{-5} \text{J.m}^{-2}$ et $w_p = 4.10^{-5} \text{J.m}^{-2}$, diminuent la variation théorique q_w surtout aux faibles épaisseurs. Quant à l'allure, elle reste la même.

Comme le montre la Figure 3.10, cette variation théorique de q en fonction de l'épaisseur h_0 est compatible avec nos observations expérimentales. L'ajustement de la variation expérimentale de q selon $q_{el} = \beta_{fit} h_0^{-3/2}$ donne $\beta_{fit} = 0.038 \pm 0.001 \mu\text{m}^{1/2}$. A $T=23^\circ\text{C}$, la constante élastique moyenne $K \approx 7\text{pN}$ [87] et les deux tensions de surfaces $\gamma_1 =$

$34.5 \pm 0.5 \text{mN.m}^{-1}$ et $\gamma_2 = 9 \pm 0.5 \text{mN.m}^{-1}$ ont été mesurées en utilisant la méthode de la goutte pendante décrite dans le chapitre précédent, on devrait alors avoir $\beta_{th} \approx 0.049 \mu\text{m}^{1/2}$. Cette valeur est plus grande que la valeur expérimentale, mais elle est bien du même ordre de grandeur.

L'hypothèse d'ancrage fort aux deux interfaces peut sans doute être questionnée (voir la référence [83] et la discussions de la partie « interférométrie à décalage de phase » du chapitre 2). Avec des conditions d'ancrages faibles, la densité de l'énergie élastique dans un film hybride devient (voir chapitre 2) :

$$F_d = \int_0^h \frac{K}{2} \left(\frac{d\theta}{dz} \right)^2 dz + \frac{w_p}{2} \cos^2 \theta_p + \frac{w_h}{2} \sin^2 \theta_h \quad (50)$$

où θ_p , θ_h et w_p , w_h sont respectivement les angles que fait le directeur \mathbf{n} et les énergies d'ancrages aux deux interfaces inférieure et supérieure du film nématique hybride. La minimisation de cette énergie libre nous permettra de déterminer la variation de l'angle $\theta(z)$ en fonction de z : $\theta(z) = \theta_p - (\theta_p - \theta_h)z/h$ avec

$$\begin{cases} 2K(\theta_p - \theta_h/h) = w_h \sin 2\theta_h \\ 2K(\theta_p - \theta_h/h) = w_p \sin 2\theta_p \end{cases} \quad (51)$$

Avec ces expressions, on peut calculer numériquement la variation de q en fonction de l'épaisseur h . Ainsi, les valeurs obtenues q_w , comme celles représentées sur la Figure 3.10, deviennent plus faibles surtout aux fines épaisseurs. La comparaison des valeurs expérimentales de q avec q_w , en tenant compte des mesures de la biréfringence détaillées dans le chapitre 2, indique cependant que les énergies d'ancrages de notre film nématique hybride ne peuvent pas être plus faibles qu'une valeur minimale typique de $w \approx 5 \cdot 10^{-5} \text{J.m}^{-2}$. Cette valeur seuil apparaît assez élevée (notamment pour l'interface 5CB-air) par rapport à la mesure présente déjà dans la littérature ($W_{5CB/air} = 10^{-5} \text{J.m}^{-2}$ [66]). Cependant, le bon suivi du modèle semble indiquer un ancrage plus fort que celui estimé dans la littérature. Nos mesures de la biréfringence d'un film très mince et de son épaisseur par interférométrie (voir chapitre 2) nous ont confortés dans la validité d'une valeur importante de l'ancrage.

Pour conclure, nous pouvons dire que notre modèle théorique simple pour déterminer le profil de la déformation capillaire autour des colloïdes, est bien en accord avec nos résultats expérimentaux.

4.3. Amplitude de déformation :

On a indiqué précédemment que l'ajustement du profil expérimental de la déformation interfaciale du film nématique (Figure 3.9), nous permet d'obtenir la variation expérimentale de la constante d'intégration A_{th} , avec l'épaisseur à grande distance h_0 . Contrairement à la courbe de q , les points expérimentaux retrouvés de A_{exp} et représentés sur la Figure 3.11, sont plus dispersés. Par ailleurs, on peut déterminer la variation théorique de A_{th} en fonction de l'épaisseur h_0 , à partir des équations (46) et (47) de notre modèle théorique, dans le but de faire une comparaison entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques. Cependant, il nous faut des mesures précises des angles de contacts ϑ_1 et ϑ_2 sur les lignes triples qui séparent la particule des deux interfaces air-5CB et 5CB-eau/PVA, respectivement. Pour réaliser ces mesures macroscopiques des angles de contacts, on a procédé ainsi (voir Figure 3.12) :

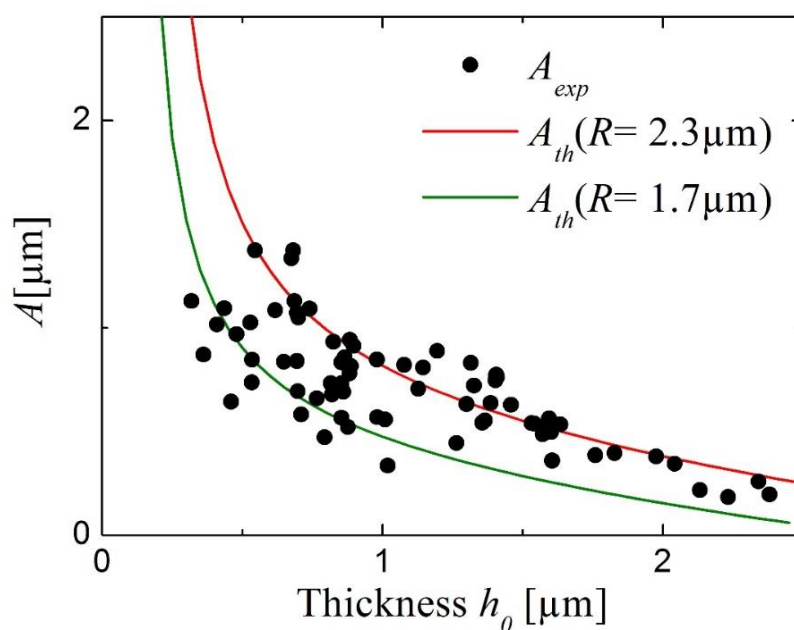


Figure 3.11 : Variation de la constante d'intégration A en fonction de l'épaisseur à grande distance h_0 . Les valeurs théoriques de A_{th} (les lignes en rouge et en vert), calculées à partir des conditions aux limites du système pour $R = (2 \pm 0.3)\mu\text{m}$, semblent être compatibles avec la variation expérimentale de A_{exp} (les disques noirs).

On dépose initialement une petite goutte de 5CB de rayon spécifique 0.5 mm, sur une lame de verre silanisée avec du DMOAP (la lame joue le rôle de la surface silanisée des billes de silice). On place la lame dans une cuve en verre transparent et on image la goutte à l'aide d'une caméra CCD liée à un ordinateur. Pour déterminer ϑ_1 , l'angle de contact entre l'air, le

5CB et la lame de verre silanisée, on prend directement les images prises par la caméra, de différentes gouttes, puis on les traite pour mesurer l'angle de contact. La valeur moyenne de ϑ_1 trouvée est $\vartheta_1 = (40 \pm 3)^\circ$. Par contre, pour déterminer ϑ_2 , on a rempli la cuve avec la solution aqueuse de PVA, pour avoir des gouttes de 5CB sur la lame silanisée et à l'interface de la solution du PVA.

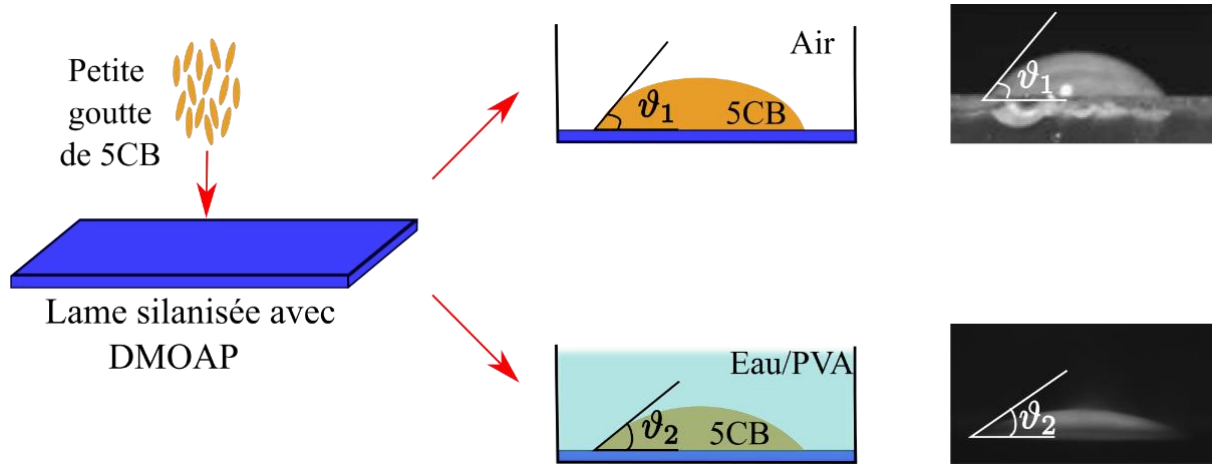


Figure 3.12 : Procédure de la mesure macroscopique des angles de contact ϑ_1 et ϑ_2 d'une goutte de 5CB déposée sur une lame de verre silanisée, respectivement, avec l'air et la solution aqueuse de PVA.

Comme précédemment, on prend ensuite les images de différentes gouttes et on les traite pour déterminer l'angle de contact. La valeur moyenne trouvée pour ϑ_2 est $\vartheta_2 = (30 \pm 2)^\circ$. Une fois on a les mesures macroscopiques des angles de contact ϑ_1 et ϑ_2 ainsi que les mesures des tensions de surfaces γ_1 et γ_2 (voir chapitre 2), on peut finalement calculer numériquement la variation théorique de A_{th} en fonction de l'épaisseur h_0 . Comme le montre la Figure 3.11, la constante d'intégration A_{exp} dépend fortement de la taille des billes. Ceci explique bien la dispersion des points expérimentaux A_{exp} , étant donné que nos particules sont un peu dispersées de taille ($R = (2 \pm 0.3)\mu\text{m}$). En revanche, la variation théorique A_{th} en fonction de h_0 , reste compatible avec les résultats expérimentaux A_{exp} .

III. Les différentes textures élastiques :

Désormais la déformation capillaire du film autour des particules dans les différentes textures est bien expliquée. Dans cette partie, on s'intéressera à la déformation élastique du vecteur directeur autour des nouvelles géométries élasto-capillaires. Nous commençons par décrire l'étude expérimentale plus quantitative des textures typiques.

1. Le dipôle géant :

1.1. Description :

On a vu précédemment, qu'une particule dans la configuration dipôle élastique géant se comporte comme un défaut topologique de charge +1 pour le vecteur directeur \mathbf{c} et elle est accompagnée par son contre défaut point de charge opposée -1 pour \mathbf{c} (voir Figure 3.13). Ce défaut, contrairement au cas des dipôles classiques courts, s'échappe très loin de la particule [83,95].

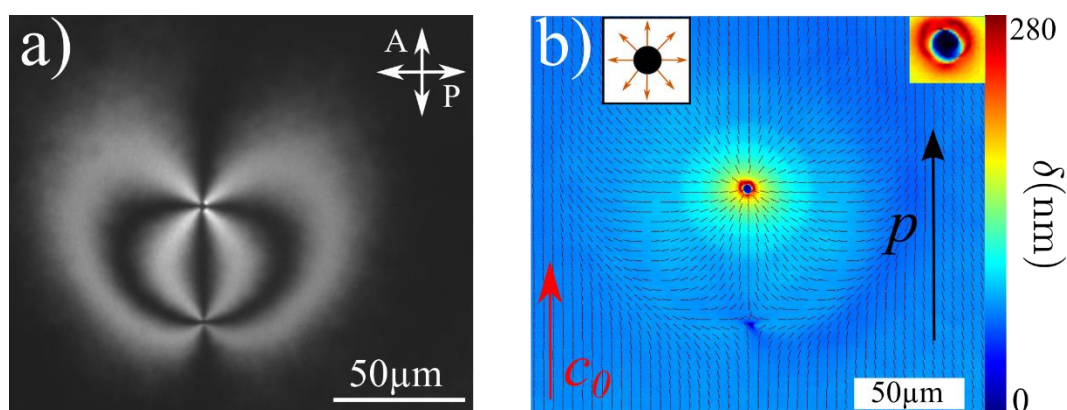


Figure 3.13 : (a) Un dipôle élastique géant observé sous microscope entre polariseur et analyseur croisés. Le contre défaut point se situe à une distance très grande de la particule de 4 μm de diamètre. (b) La cartographie du retard optique et du vecteur directeur \mathbf{c} du même dipôle géant représenté dans (a), obtenue à partir du système Abrio. Les inserts de (b) montrent le vecteur directeur (à droite) et le retard optique (à gauche) autour de la particule.

Dans cette situation, le moment dipolaire \mathbf{p} , représenté sur la Figure 3.13.b et défini du défaut point vers la particule, est toujours orienté dans le sens de \mathbf{c}_0 , le vecteur directeur \mathbf{c} à grande distance. La particule dans cet état est comme une « source » pour le vecteur directeur \mathbf{c} et le dipôle élastique est considéré comme un dipôle parallèle quelle que soit l'épaisseur du film, étant donné qu'il est parallèle à \mathbf{c} . Le rôle du gradient d'épaisseur autour des particules est nécessairement très important pour expliquer la création des dipôles géants où le défaut point part très loin du colloïde. On peut penser que pour minimiser son énergie de cœur, le défaut point migre très loin de la particule vers la partie la plus fine du film. Cette explication a déjà été proposée dans le cas des coques nématiques minces (à ancrage planaire), où le défaut +1/2 se déplace toujours vers la partie la plus mince de la coque nématique [96]. Cependant, une analyse plus attentive montre que l'énergie de cœur du défaut ne peut pas être responsable de cet échappement. En effet il ne s'agit pas du même type de défaut topologique. Dans notre situation le défaut point pour \mathbf{c} est un défaut de surface de charge -1 pour le vecteur \mathbf{n} (il

correspond à un boojum) et est donc peu sensible à l'épaisseur locale du film, alors que le défaut $+1/2$ dans les coques est une ligne de disinclinaison tridimensionnelle du vecteur directeur \mathbf{n} , dont l'énergie est proportionnelle à l'épaisseur locale.

1.2. Evolution du dipôle géant avec l'épaisseur :

Les dipôles géants sont observés dans le cas des films minces et distordus autour des colloïdes. Cependant, les dipôles de plus grande taille ne sont pas observés forcément dans les films les plus déformés (les plus minces). Pour préciser ce point, on a suivi l'évolution de la distance d'équilibre d_e séparant la particule de son contre défaut en variant l'épaisseur du film h_0 [83].

Pour des billes de $4\mu\text{m}$ de diamètre, on a mesuré tout d'abord la distance d_e des dipôles géants sur des films de différentes épaisseurs h_0 et ceci en utilisant le système Abrio. Dans d'autres cas, on a suivi l'évolution de cette distance d_e , en rajoutant (ou enlevant) des petites quantités de 5CB pour augmenter (ou diminuer) l'épaisseur du film h_0 , ou encore en utilisant la mini-cuve de *Langmuir*. Pour chaque mesure, on attend environ 10 minutes pour relever la distance d'équilibre d_e et l'épaisseur h_0 . La Figure 3.14.a montre la variation de d_e en fonction de l'épaisseur et révèle trois comportements différents des dipôles parallèles. Le premier comportement est observé pour la gamme des épaisseurs inférieures à $1.6\mu\text{m}$, dans laquelle on observe des dipôles géants de grande taille telle que la distance d_e augmente avec l'épaisseur. Dans cette région, les mesures expérimentales obtenues sont légèrement dispersées et cette dispersion peut provenir de la dispersion de taille de nos billes de silice. Chaque point représenté sur la Figure 3.14.a correspond donc à une moyenne de 10 mesures individuelles. Ainsi, jusqu'à une épaisseur $h_0 = 1.6\mu\text{m}$, seulement les dipôles géants sont observés. La deuxième gamme d'épaisseur est entre $1.6\mu\text{m}$ et $2.6\mu\text{m}$. Dans cette région deux états peuvent être observés simultanément dans un même film : le dipôle élastique géant et le dipôle classique court. Si l'on suit une particule en variant l'épaisseur, la distance d_e continue à augmenter avec l'épaisseur pour atteindre son maximum (voir la courbe en triangle violet sur la Figure 3.14.a), avant de diminuer et réaliser la première transition du dipôle géant vers le dipôle parallèle court lorsque le défaut se colle à la particule ($d_e < 4\mu\text{m}$). La troisième gamme est pour des épaisseurs supérieures à $2.6\mu\text{m}$, dans laquelle on observe uniquement les dipôles courts classiques.

Ce scénario expérimental est observé pour des colloïdes de tailles différentes (de diamètre variant de $1\mu\text{m}$ à $20\mu\text{m}$) mais pour des gammes d'épaisseurs distinctes. Quelle que

soit la taille du colloïde, la distance d'équilibre d_e augmente dans un premier temps, avec l'épaisseur du film h_0 jusqu'à atteindre son maximum.

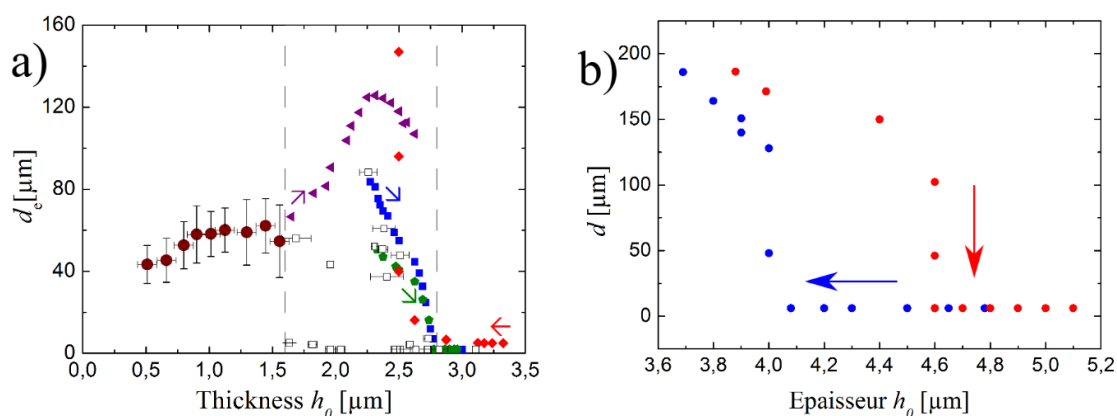


Figure 3.14 : (a) L'évolution de la distance d'équilibre d_e , séparant une particule de $4\mu\text{m}$ de diamètre de son-contre défaut, en fonction de l'épaisseur du film h_0 . Pour des épaisseurs inférieures à $1.6\mu\text{m}$, chaque point de la courbe (les cercles en marron) correspond à une moyenne de 10 mesures individuelles dans une gamme d'épaisseur égale à $0.1\mu\text{m}$. Pour des épaisseurs supérieures à $2.6\mu\text{m}$, le défaut point est toujours observé collé à la particule (les points de la courbe correspondent à des mesures individuelles). Dans la gamme d'épaisseur entre $1.6\mu\text{m}$ et $2.6\mu\text{m}$, les points expérimentaux sont dispersés : le défaut point peut être collé à certaines particules ou se positionner très loin de quelques autres (les carrés vides). Les courbes en couleurs accompagnées par des flèches correspondent à la distance particule-défaut obtenue en augmentant ou en diminuant continument l'épaisseur h_0 . (b) Evolution de la distance d_e entre une particule de $7\mu\text{m}$ de diamètre et son contre défaut, en diminuant (flèche en rouge) ou en augmentant (flèche en bleu) l'épaisseur h_0 . Une hystérésis est présente dans la région à deux phases.

Ensuite, elle commence à diminuer progressivement jusqu'à une première transition brusque entre le dipôle élastique géant et le dipôle classique court. Comme l'indique les données de la Figure 3.14.a, la région à deux phases est bien observée lorsqu'on varie doucement et continûment l'épaisseur du film. Dans cette région, le dipôle géant et le dipôle classique coexistent ensemble. Finalement, pour des fortes épaisseurs, uniquement les dipôles parallèles courts sont observés. Néanmoins, la variation de la taille des particules provoque tout de même quelques modifications [95]. En effet, une bille plus grosse entraîne une déformation capillaire plus importante et un moment dipolaire élastique plus grand, pour une même épaisseur h_0 du film. En outre, la région à deux phases sera décalée et plus large pour les billes de grosse taille. Ainsi, on a suivi l'évolution d'un dipôle géant, formé par une particule de $7\mu\text{m}$ de diamètre, en variant l'épaisseur du film à l'aide de la mini-cuve de *Langmuir*. Dans la région à deux phases,

une hystérésis (prévue) est bien observée (voir Figure 3.14.b). Tout d'abord, on commence à suivre l'évolution d'un dipôle parallèle court à l'interface d'un film 5CB épais, en diminuant progressivement l'épaisseur h_0 . Une première transition vers un dipôle géant est détectée à $h_0 \approx 4\mu\text{m}$ lorsque le défaut s'échappe loin de la particule. Ainsi, la distance d'équilibre d_e augmente. Réciproquement, lorsqu'on augmente l'épaisseur, la transition du dipôle géant vers le dipôle court est bien observée mais cette fois-ci à une épaisseur plus élevée $h_0 \approx 4.6\mu\text{m}$. Par ailleurs, la région à deux phases déterminée à partir de plusieurs billes est plus grande que celle de l'hystérésis et ceci peut provenir de la dispersion de taille des colloïdes utilisés. Nos observations montrent que le dipôle géant et le dipôle parallèle court coexistent dans une gamme d'épaisseur entre $3.2\mu\text{m}$ et $4.6\mu\text{m}$, pour les particules de $7\mu\text{m}$ de diamètre. Cette région est bien plus large que la région à deux phases observée dans le cas des billes de $4\mu\text{m}$ de diamètre.

2. Les textures « papillon » :

Nos observations expérimentales ont montré que 30% des particules confinées aux deux interfaces d'un film nématique mince d'épaisseur inférieure à leurs taille, ne forment pas la texture dipôle géant mais forment une texture « papillon » [95]. La bille dans une telle texture provoque aussi la création d'un défaut point de surface de charge -1, mais contrairement au dipôle géant, il reste très proche d'elle avec une distorsion élastique détectée à grande échelle. Cette texture est caractérisée par la présence d'une paroi π qui est localisée du même côté du défaut point, dans certains cas et du côté opposé dans d'autres (voir Figure 3.15).

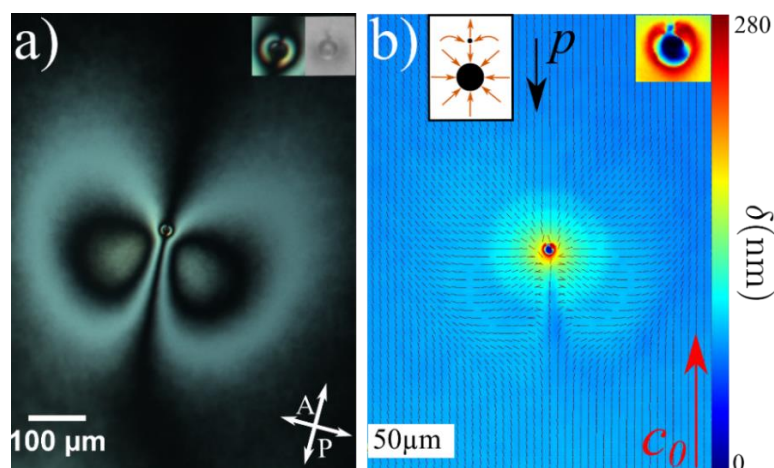


Figure 3.15 : (a) La texture « papillon » observée sous microscope entre polariseur et analyseur croisés. Le contre défaut (voir l'insert en haut) est localisé au voisinage de la particule de $4\mu\text{m}$ de diamètre. (b) La cartographie du retard optique et du vecteur directeur c de la texture « papillon » (a).

On trouve parmi ces textures, celles qui sont stables au cours du temps, tel que le contre défaut reste toujours collé à la particule quel que soit l'épaisseur du film. Et on trouve d'autres textures qui se transforment en dipôles géants en variant l'épaisseur du film. Sur la Figure 3.15, nous montrons un exemple de texture « papillon » stable telle que la paroi π est détectée du côté opposé du défaut par rapport au colloïde. Le moment dipolaire \mathbf{p} dans cette configuration est antiparallèle à \mathbf{c}_0 , contrairement aux dipôles géants. Ainsi, la particule dans cette géométrie élastique présente « un puits » pour le vecteur \mathbf{c} et le couple défaut-particule forme un dipôle élastique antiparallèle.

Néanmoins, la texture « papillon » n'est pas spécifique aux dipôles antiparallèles seulement et on peut aussi la retrouver dans le cas des dipôles parallèles. La Figure 3.16.a montre deux microsphères, de $4\mu\text{m}$ de diamètres, piégées à l'interface d'un film nématique épais ($h_0 \approx 4\mu\text{m}$), formant deux dipôles classiques courts l'un est parallèle et l'autre est antiparallèle à \mathbf{c}_0 . Lorsqu'on commence à diminuer progressivement l'épaisseur du film (à l'aide de la mini-cuve de *Langmuir*), les textures autour des particules changent. Quand l'épaisseur devient inférieure à $3.5\mu\text{m}$, les figures de biréfringence apparaissent à une très grande échelle autour des colloïdes, sous microscope polarisant (Figure 3.16.b). Les observations montrent que le vecteur directeur \mathbf{c} suit le gradient d'épaisseur autour des particules. Dans cette situation, les deux dipôles courts, parallèle et antiparallèle forment deux textures « papillon » mais d'apparence légèrement différentes. La texture « papillon » du dipôle antiparallèle est stable quelle que soit l'épaisseur du film et n'arrive jamais à se transformer spontanément en un dipôle géant (Figure 3.17.b). Par contre la texture « papillon » du dipôle parallèle est observée uniquement dans une gamme d'épaisseur bien limitée entre $1.6\mu\text{m}$ et $3\mu\text{m}$ (Figure 3.17.a). La paroi π dans cette géométrie est localisée du même côté du défaut point du dipôle parallèle. Lorsqu'on pénètre dans la région à deux phases autour de $2\mu\text{m}$ d'épaisseur, cette texture devient métastable et peut brusquement se transformer en un dipôle élastique géant, dès que le défaut s'échappe très loin de la particule (la paroi π n'est plus observée). Il faut enfin noter que si on chauffe notre échantillon à 40°C pour passer en phase isotrope et ensuite le refroidir pour revenir à la phase nématique, tous les dipôles antiparallèles formant des textures « papillon » se transforment dans ce cas en dipôles parallèles, ce qui semblerait indiquer la présence de barrières énergétiques importantes et d'effets métastables entre ces deux textures.

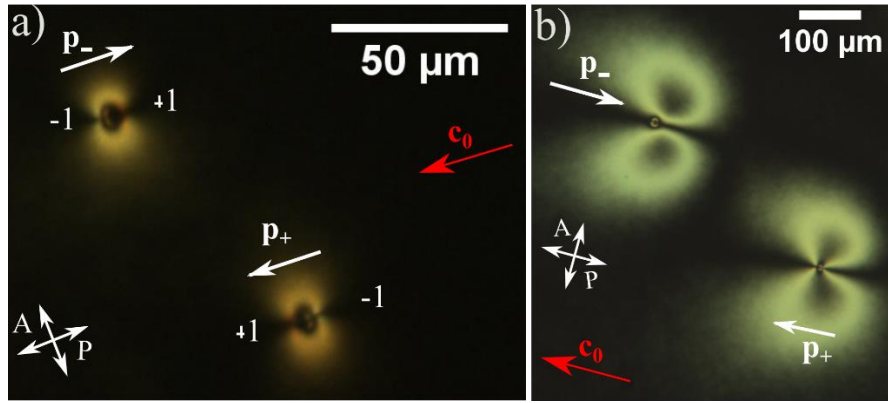


Figure 3.16 : (a) Deux dipôles parallèle et antiparallèle observés sous microscope, entre polariseur et analyseur croisés, dans un film nématique épais ($h_0 \approx 4\mu\text{m}$). (b) Les textures « papillon » obtenues à partir des dipôles parallèle et antiparallèle de la figure (a), en diminuant l'épaisseur du film ($h_0 \approx 2\mu\text{m}$).

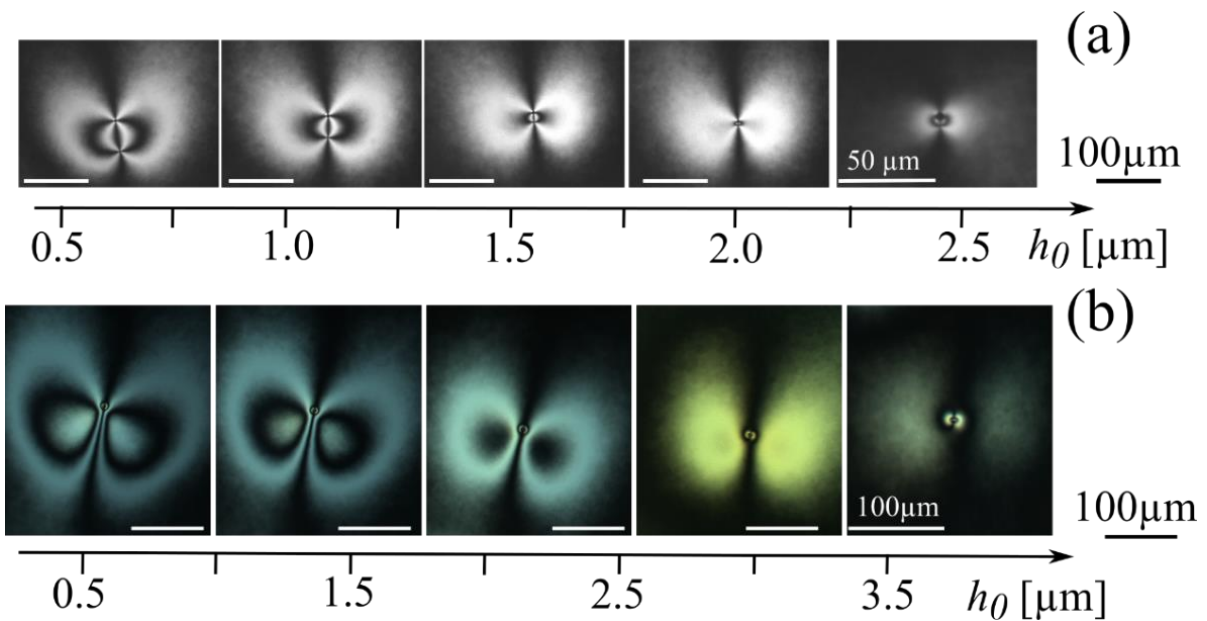


Figure 3.17 : Evolution expérimentale des textures élasto-capillaires avec l'épaisseur du film h_0 , observées entre polariseur et analyseur croisés. (a) Dipôle parallèle et (b) dipôle antiparallèle. L'échelle donnée est de $100\mu\text{m}$ sauf pour les images finales de (a) et (b).

IV. Etudes théoriques 2D des textures élasto-capillaires :

Dans cette partie, nous allons montrer que l'on peut retrouver théoriquement les déformations élastiques 2D du vecteur directeur \mathbf{c} dans les différentes textures élasto-capillaires observées expérimentalement. Nous utiliserons alors un simple Ansatz bidimensionnel, en couplant la capillarité et l'élasticité, pour expliquer la déformation élastique à grande distance du vecteur directeur \mathbf{c} dans le cas des dipôles géants et des textures « papillon ».

1. Modélisation 2D :

Pour expliquer les déformations élastiques observées autour des colloïdes piégés aux interfaces d'un film mince d'épaisseur inférieure à leurs tailles, on définit une version simplifiée de l'énergie élastique d'un film nématique distordu. En effet, l'énergie libre élastique du système, à déformation interfaciale donnée, doit dépendre du vecteur directeur \mathbf{n} , de h et du gradient d'épaisseur ∇h . En raison de l'ancrage hybride imposé, la distorsion verticale de \mathbf{n} ne peut avoir le même coût selon l'orientation globale de \mathbf{n} avec le gradient d'épaisseur. Comme le montre la Figure 3.18, le directeur \mathbf{c} peut par exemple être, soit antiparallèle, soit parallèle au gradient d'épaisseur ∇h du film nématique. L'énergie libre élastique diffère alors dans les deux configurations. Pour simplifier donc notre étude, on a découplé la distorsion verticale 3D du vecteur directeur \mathbf{n} et la déformation 2D du vecteur directeur \mathbf{c} dans le plan. L'énergie libre du film peut alors s'exprimer en fonction de \mathbf{c} seulement selon un Ansatz bidimensionnel déjà établi [97,98] en tenant compte de la déformation capillaire du film autour des particules. Il s'agit d'une approximation de la densité de l'énergie libre 2D d'un film nématique hybride distordu :

$$f_{2D} = \frac{1}{2} K (\nabla_{xy} \varphi)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\Theta + \mathbf{c} \cdot \nabla_{xy} h}{h} \right)^2 \quad (52)$$

où ∇_{xy} est le gradient à deux dimensions, $\varphi(x, y)$ est l'angle azimutal du vecteur directeur \mathbf{c} dans le plan xy ($\mathbf{c} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$) et $\Theta = \theta_p - \theta_h$ (voir chapitre 2). Le premier terme de l'énergie concerne les déformations élastiques en flexion et en éventail du directeur \mathbf{c} dans le plan xy . Dans ce modèle on néglige donc les déformations en torsion de \mathbf{n} et le module élastique K est approximativement égal à la moitié de la constante élastique en 3D K ($K \approx K/2$) puisque le directeur évolue d'un ancrage planaire (déformations en torsion et éventail maximales) à homéotrope (pas de déformations) sur l'épaisseur du film [99]. Le second terme de l'énergie élastique est la contribution de la distorsion verticale avec une correction due au gradient d'épaisseur du film distordu. En effet, le vecteur directeur \mathbf{n} subit moins de distorsion lorsque \mathbf{c} est antiparallèle au gradient d'épaisseur que lorsqu'il est parallèle. $\mathbf{c} \cdot \nabla_{xy} h$ correspond alors à la correction géométrique angulaire au premier ordre. Enfin, nous utiliserons la partie de l'énergie élastique qui dépend uniquement de la texture bidimensionnelle du vecteur directeur \mathbf{c} donnée par :

$$F_{2D} = \iint \left(f_{2D} - \frac{K\Theta^2}{2h^2} \right) h(x, y) \, dx dy \quad (53)$$

Une telle énergie élastique favorise l'orientation radiale du vecteur directeur \mathbf{c} suivant l'opposé du gradient d'épaisseur du film ($\mathbf{c} \cdot \nabla_{xy} h < 0$). L'ancrage homéotrope à la surface des billes de silices entraîne un gradient axisymétrique et radial de l'épaisseur qui, à son tour, favorise donc une distribution radiale à grande distance du vecteur \mathbf{c} autour des particules.

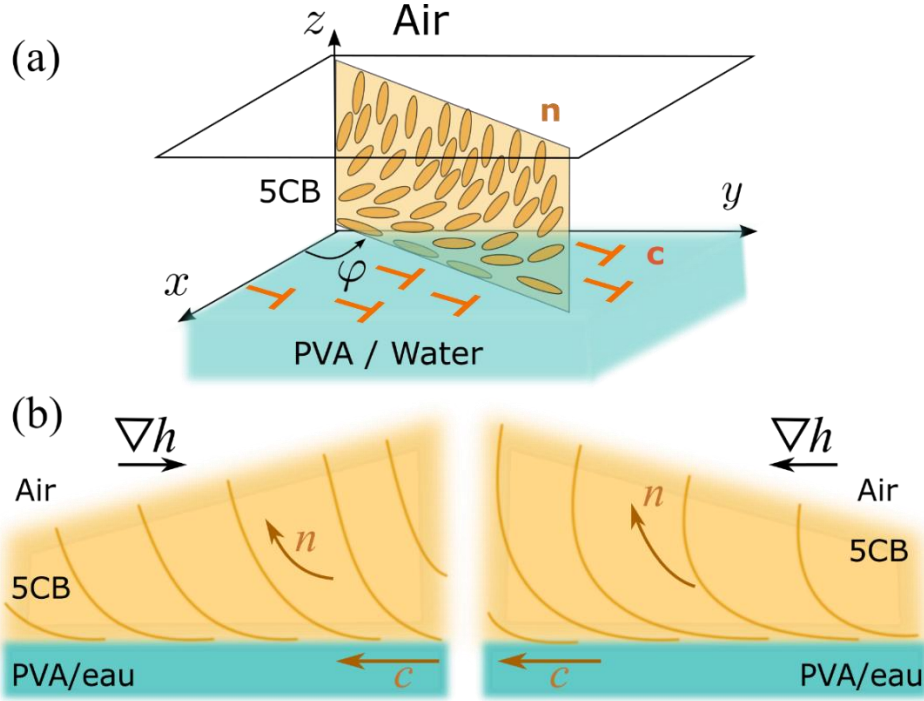


Figure 3.18 : Schéma du film nématique hybride étalé sur une solution de PVA. (a) Le film nématique est plan et d'épaisseur uniforme. Le vecteur \mathbf{c} est défini comme étant la projection orthogonale du directeur \mathbf{n} sur le plan (Oxy) et caractérisé par son angle azimutal φ . (b) Les deux configurations extrêmes sont présentées lorsque le film n'est pas uniforme. Le gradient d'épaisseur ∇h est antiparallèle au directeur \mathbf{c} à droite, et parallèle à \mathbf{c} , à gauche. La première configuration est favorable car \mathbf{n} subit une moindre déformation de type splay-bend.

2. Principe de la modélisation :

Pour déterminer numériquement les textures élastiques 2D provoquées par le piégeage des microsphères, nous nous intéresserons à la partie de l'énergie élastique F_{2D} qui dépend de l'angle $\varphi(x, y)$. Dans un premier temps, nous nous situerons dans des conditions d'ancrage fort aux deux interfaces ($\Theta = \pi/2$). Pour une épaisseur du film h_0 fixée, le profil axisymétrique du film, déterminé au début du chapitre, est donné par : $h(r) = h_0 + A_{th}K^0(q_{th}r)$, où K^0 est la fonction de *Bessel* modifiée de seconde espèce d'ordre zéro et $A_{th}(h_0)$ est une constante d'intégration calculée numériquement à partir des relations de *Young* sur les lignes triples (voir Figure 3.8). Dans notre étude, q^{-1} est la longueur capillaire caractéristique qui dépend de la pression de disjonction du film hybride avec $q_{th}(h_0) = \beta_{th}h_0^{-3/2}$ avec $\beta_{th} = 0.049\mu\text{m}^{1/2}$.

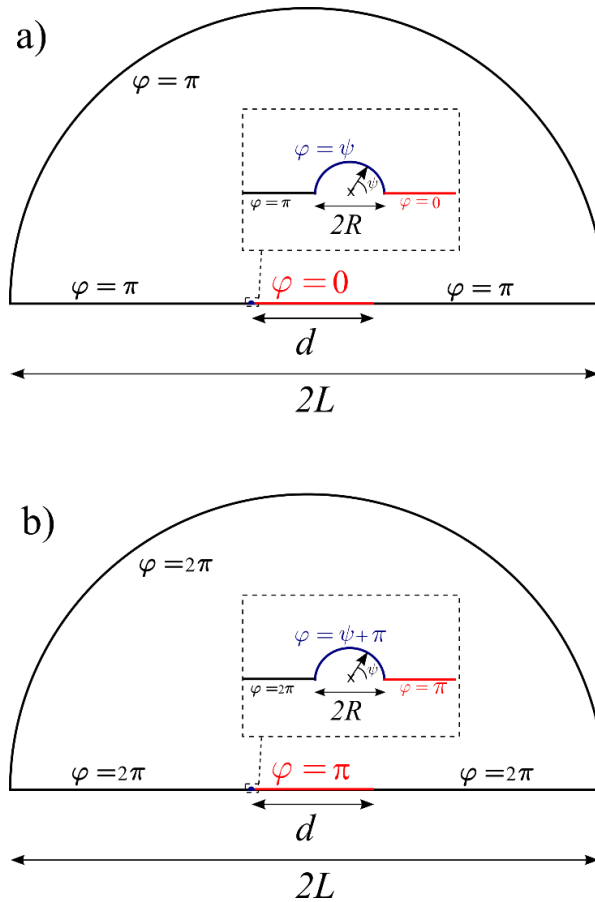


Figure 3.19 : Le domaine d'éléments finis Ω , utilisé pour la minimisation numérique de l'énergie élastique correspondant à un demi disque centré au milieu du dipôle élastique (entre le défaut et la particule, représentée sur le rectangle zoomé). Nous avons déterminé numériquement l'orientation du directeur $\varphi(x, y)$, en utilisant deux conditions limites différentes (a) pour le dipôle parallèle et (b) pour le dipôle antiparallèle.

Dans un second temps, nous nous intéresserons aux dipôles élastiques formés par une bille et son contre défaut $m = -1$, qui peuvent être soit parallèles soit antiparallèles à \mathbf{c}_0 , le vecteur directeur \mathbf{c} à grande distance. On définit alors le dipôle élastique à partir de la distance d , séparant la particule de son contre défaut. Cette distance correspond donc à son état d'équilibre qui présente le minimum de l'énergie élastique F_{2D} , à une épaisseur h_0 fixée. Par la suite, nous avons utilisé le logiciel Freefem++ pour la résolution numérique des équations aux dérivées partielles par les méthodes de type éléments finis, afin de trouver les textures qui minimisent l'énergie élastique F_{2D} , c'est à dire la fonction $\varphi(x, y)$. Le programme qu'on a adopté est réalisé par mon encadrant Dr. Christophe Blanc. Tout d'abord, nous commençons par définir les conditions aux limites employées. Le domaine d'éléments finis est un demi-disque Ω de rayon $L = 400R$ (représenté sur la Figure 3.19), qui rend compte de la présence d'une particule de rayon R et d'un défaut, en utilisant la symétrie miroir le long de l'axe des x .

Loin de la particule, le directeur \mathbf{c} est uniforme, orienté selon x (on peut donc avoir sur le cercle extérieur soit $\varphi = 0 [2\pi]$ soit $\varphi = \pi [2\pi]$). On suppose un ancrage fort sur la particule soit $\varphi(r = R) = \psi [2\pi]$, soit $\varphi(r = R) = \psi + \pi [2\pi]$. Enfin la position du défaut est définie par une sphère de très petite taille ($r_d \ll R$) autour de laquelle l'orientation de φ bascule de π (voir Figure 3.19). Ces conditions aux limites distinguent donc deux types de textures avec un dipôle élastique soit parallèle soit antiparallèle à l'orientation du directeur à grande distance. Une fois les conditions aux limites imposées, l'énergie élastique F_{2D} est minimisée en utilisant un algorithme de gradient conjugué non-linéaire du package de Freefem++ pour une épaisseur h_0 et une distance d fixées. Ce procédé est répété jusqu'à ce que la variation relative de la norme du gradient de la fonctionnelle F_{2D} , sur tous les degrés de liberté soit inférieure à 10^{-5} (on utilise une grille adaptative pour une meilleure résolution numérique). Cette approche donne donc l'énergie élastique pour une configuration d'équilibre pour laquelle le défaut est situé à une distance imposée d . En répétant l'opération avec des valeurs de d distinctes, on peut ainsi obtenir la variation de l'énergie libre en fonction de la distance d entre la particule et le défaut et trouver le minimum absolu de F_{2D} qui correspond à la configuration d'équilibre attendue. Notons enfin que les configurations numériques peuvent être facilement comparées avec les configurations expérimentales soit en représentant le champ vectoriel $\mathbf{c} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$ ou encore une texture de biréfringence entre polariseurs croisés en représentant l'intensité transmise $I \propto \cos^2 \varphi \sin^2 \varphi$ (voir chapitre2).

3. Résultats :

3.1. Evolution des textures élastiques en fonction de l'épaisseur :

Nous avons tout d'abord étudié numériquement l'évolution de l'énergie élastique F_{2D} en variant la distance d , d'une bille de $4\mu\text{m}$ de diamètre, en fonction de l'épaisseur du film h_0 (voir les résultats obtenus Figure 3.20).

3.1.1. Dipôles parallèles :

Dans le cas du dipôle parallèle, un unique minimum absolu est détecté aux faibles épaisseurs ($h_0 < 1.95\mu\text{m}$). Ce minimum correspond à la texture du dipôle géant, et la distance d'équilibre d_e , représentée sur la région A de la Figure 3.21, augmente continûment avec l'épaisseur du film. Dans la deuxième région à deux phases B, représentée sur la Figure 3.21, l'énergie libre admet deux minima locaux indiquant la coexistence possible des deux états, le dipôle géant et la texture « papillon » du dipôle parallèle ensemble. A partir d'une épaisseur

$h_0 = 2.7\mu\text{m}$ dans la région C, l'énergie libre admet un seul minimum absolu qui correspond cette fois au dipôle parallèle court.

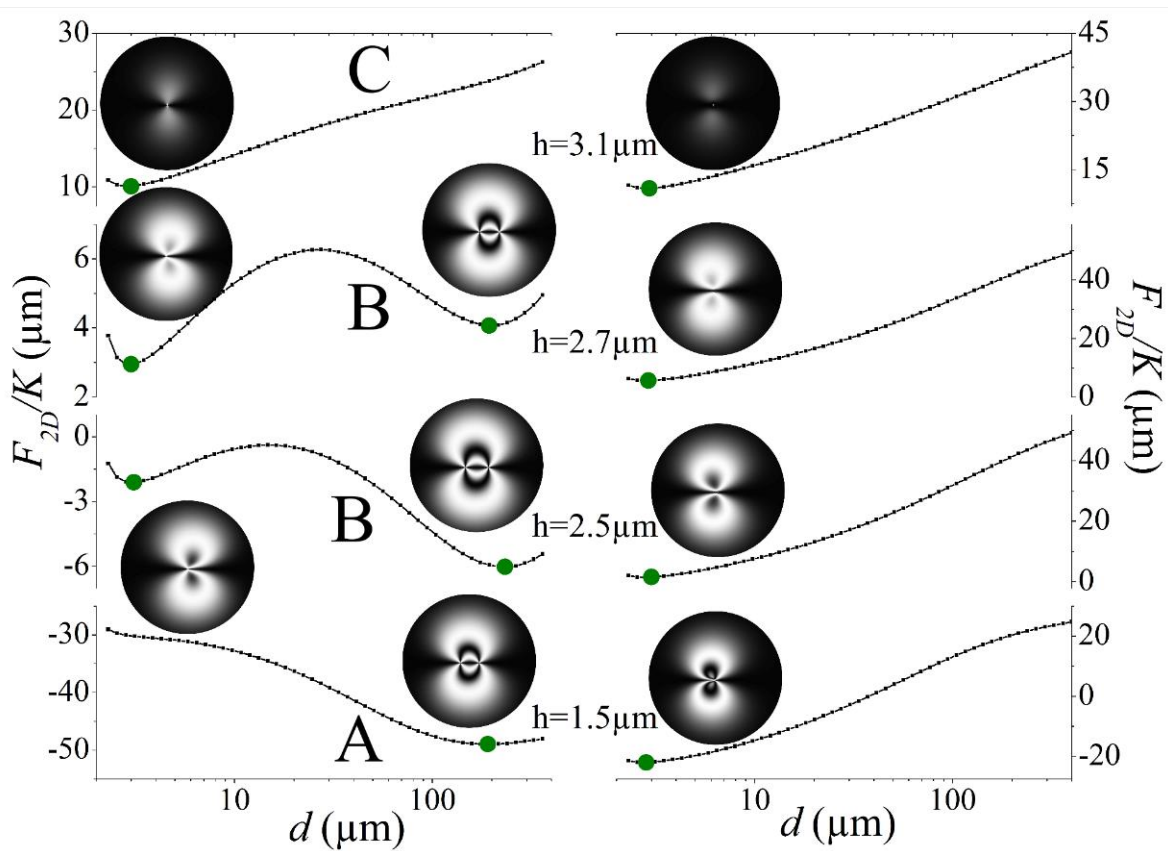


Figure 3.20 : Evolution de l'énergie élastique libre F_{2D} [Eq(53)], avec la distance d séparant la particule ($4\mu\text{m}$ de diamètre) de son défaut, du dipôle parallèle à gauche et du dipôle antiparallèle à droite. Les états d'équilibre, pour différentes épaisseurs, sont marqués avec des cercles verts sur les courbes et accompagnés par les figures de biréfringence simulées du directeur c .

La variation obtenue à partir des simulations numériques 2D, de la distance d_e d'un dipôle élastique parallèle, montre donc qu'on retrouve le même comportement observé expérimentalement et décrit précédemment pour le dipôle parallèle. Par ailleurs, les valeurs obtenues numériquement sont proches des valeurs expérimentales. Cependant, on signale un petit décalage entre les valeurs expérimentales et théoriques de l'épaisseur h_0 et de la distance d_e . En effet, la région à deux états B de la Figure 3.21 ($1.95\mu\text{m}$ - $2.7\mu\text{m}$) est plus large que celle observée et représentée sur la Figure 3.14.a. D'autre part, la distance d_e obtenue numériquement, est plus élevée que la distance mesurée pour une même épaisseur h_0 . Ce petit décalage peut provenir de notre modèle théorique simplifié qui ne tient pas compte des termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie élastique libre, comme les des déformations en

torsion. De plus, l'hypothèse des ancrages forts utilisée dans cet Ansatz peut aussi intervenir dans nos résultats, étant donné qu'un ancrage moins fort entraîne des valeurs plus faibles de la distance d_e pour épaisseur h_0 ($\theta < \pi/2$).

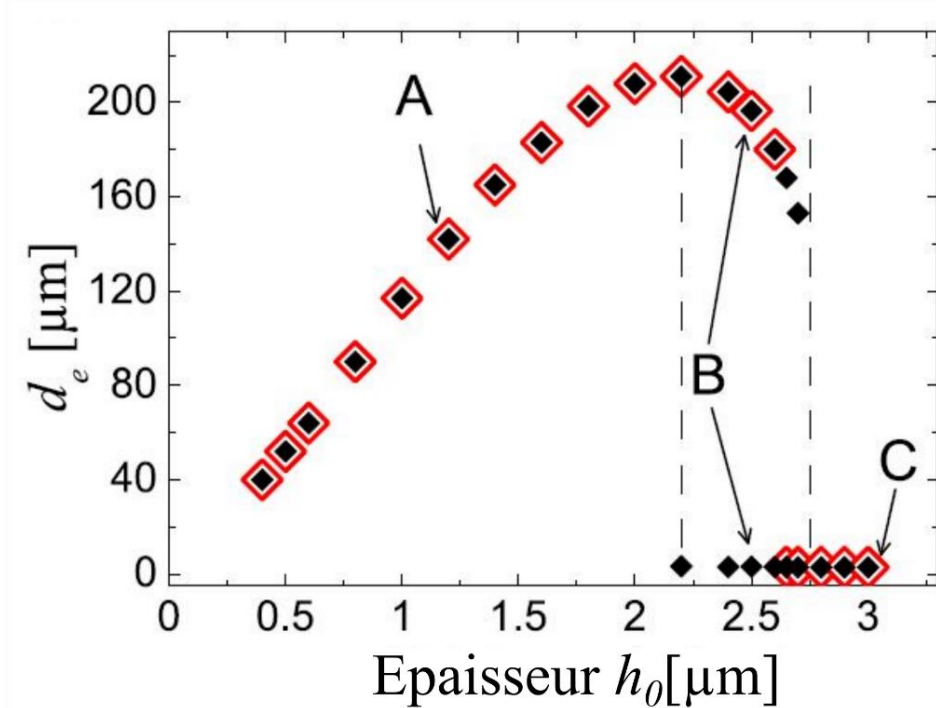


Figure 3.21 : La variation de la distance d_e en fonction de l'épaisseur h_0 d'un dipôle élastique parallèle, déterminée numériquement à partir du modèle théorique 2D (pour une bille de $4\mu\text{m}$ de diamètre). Les losanges noirs sur la courbe représentent les minimums locaux de l'énergie élastique libre, tandis que les losanges rouges vides correspondent aux minimums absolus. Les trois régions A, B et C sont représentées sur la Figure 3.20 et indiquent les trois différentes allures de la dépendance énergie-distance en fonction de l'épaisseur h_0 . Cette courbe est à rapprocher avec les valeurs expérimentales montrées sur la Figure 3.14.a.

3.1.2. Dipôles antiparallèles :

La Figure 3.20 révèle aussi l'évolution de l'énergie libre F_{2D} avec la distance d , dans la situation d'un dipôle antiparallèle, en variant l'épaisseur h_0 . Contrairement au dipôle parallèle, l'énergie élastique admet, dans ce cas, un unique minimum quelle que soit l'épaisseur du film. Ainsi, le défaut point est toujours localisé au voisinage de la particule (à une distance $d \approx 2R$) et n'arrivera jamais à s'échapper loin d'elle. Même si le défaut associé est proche de la particule, une distorsion de c est cependant observée à grande distance. On peut expliquer qualitativement cet aspect physique. En effet, l'éloignement du défaut topologique de la particule est provoqué lorsqu'il favorise le vecteur directeur c antiparallèle au gradient d'épaisseur autour du colloïde. Par conséquent, la formation du dipôle géant est spontanément

favorisée pour les dipôles parallèles lorsque la distorsion de l'interface devient importante. En effet, \mathbf{c} est spontanément antiparallèle au gradient dans la région qui entoure la particule (voir Inset de la Figure 3.13.b). Par contre elle est toujours défavorable aux dipôles antiparallèles car un départ du défaut entraînerait une large région autour du colloïde dans laquelle \mathbf{c} serait parallèle à ∇h .

On représente également, sur la Figure 3.20, les textures élasto-capillaires 2D obtenues à partir de la simulation numérique dans les deux configurations des dipôles parallèles et antiparallèles. Si on compare entre les figures de biréfringence autour des colloïdes, observées expérimentalement (représentées sur la Figure 3.17) et les figures de biréfringence simulées (Figure 3.20), on remarque qu'on retrouve les mêmes textures élasto-capillaires quand l'épaisseur du film nématique est inférieure à la taille des colloïdes.

3.2. Rôle de la taille des particules

Les résultats précédents ont été obtenus pour des billes de $4\mu\text{m}$ de diamètre, cependant ils restent qualitativement proches lorsque des tailles différentes sont utilisées dans les calculs numériques.

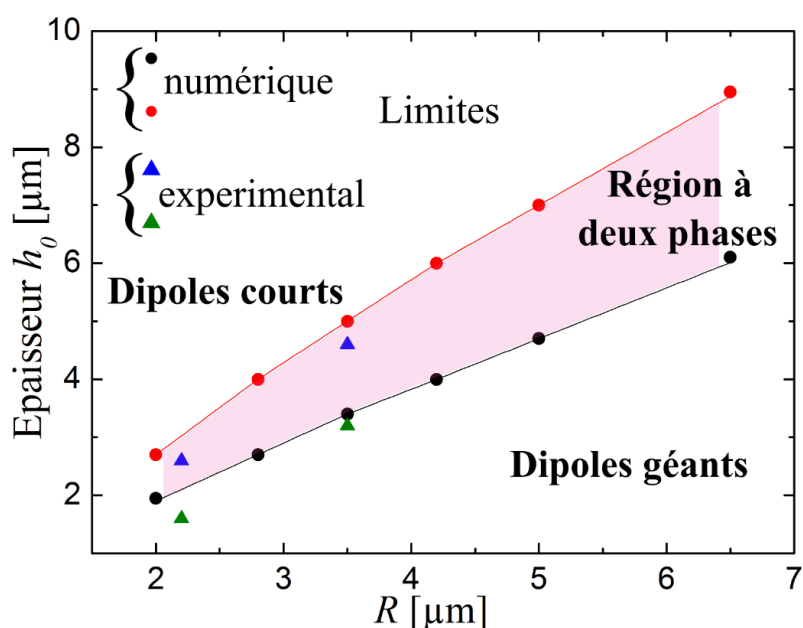


Figure 3.22 : Le diagramme des phases, expérimental et théorique, d'un dipôle élastique parallèle en variant la taille des particules.

Par ailleurs, on retrouve également un diagramme de phase équivalent au diagramme expérimental du dipôle parallèle en variant la taille expérimentale des particules. Nous avons indiqué sur la Figure 3.22 les frontières expérimentales de la zone de coexistence B pour deux

tailles précises (diamètre de 4 et 7 μm). Ces résultats ont été obtenus en observant précisément un grand nombre de particules colloïdales (plusieurs centaines). La région B déterminée théoriquement devient plus large et décalée vers des épaisseurs plus élevées en augmentant la taille des billes, ce qui est en accord avec nos observations expérimentales. Par ailleurs, la bonne position de la zone de coexistence avec des populations plus limitées de microsphères dans la gamme 1-20 μm (échantillon de billes de taille dispersée) nous permet de dire que le diagramme de phases théorique est très proche de celui observé.

3.3. Aspects énergétiques

La Figure 3.21 montre aussi que l'énergie élastique du dipôle antiparallèle est toujours supérieure à celle du dipôle parallèle pour les configurations d'une même épaisseur. La texture du dipôle géant représente alors la texture la plus stable, ce qui permettrait d'expliquer la transition de toutes les textures « papillon » des dipôles antiparallèles vers des dipôles géants lorsqu'on chauffe l'échantillon pour passer rapidement à la phase isotrope et le refroidir pour revenir à la phase nématique. Comment alors expliquer la métastabilité des dipôles antiparallèles ? En 2D un dipôle antiparallèle ne peut pas se transformer spontanément vers un dipôle parallèle étant donné que l'ancrage homéotrope à la surface des particules est très fort et est difficile à casser. Seul un ancrage un peu faible permettrait une telle transition comme le montre la séquence de transition possible d'un dipôle antiparallèle vers un dipôle parallèle lorsque l'ancrage se casse à la surface d'une bille, représentée sur la Figure 3.23.

Le film nématique a cependant une épaisseur et il est possible que des mécanismes 3D puissent permettre de transformer spontanément un dipôle antiparallèle en un dipôle parallèle. Aussi, pour étudier plus en détail la métastabilité des dipôles antiparallèles nous avons collaboré avec un théoricien pour calculer plus précisément la déformation nématique autour d'un colloïde piégé dans un film.

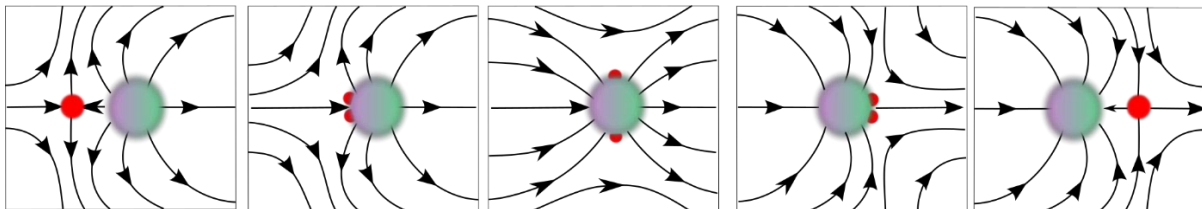


Figure 3.23 : Séquence de transition d'un dipôle parallèle vers un dipôle antiparallèle, lorsque l'ancrage à la surface de la bille se casse.

V. Déformation élastique 3D autour des colloïdes :

Le modèle théorique 2D que nous avons utilisé, nous a permis d'expliquer la déformation élastique à grande échelle du dipôle géant ainsi que des textures « papillon ». Par contre, il devient incorrect dans le régime des dipôles élastiques courts car les effets 3D seront plus pertinents pour ces configurations. En outre, il ne nous permet pas d'étudier la déformation élastique 3D au voisinage de la particule, ni de révéler la métastabilité du dipôle antiparallèle. Dans cette partie, nous essayerons d'expliquer, expérimentalement et théoriquement, l'origine physique et la métastabilité des dipôles élastiques parallèle et antiparallèle.

1. Le rôle du confinement des colloïdes aux interfaces :

Pour expliquer la présence et la stabilité des dipôles élastiques parallèle et antiparallèle, nous avons suivi l'évolution des textures élastiques avec l'épaisseur du film lorsque les billes sont initialement piégées à l'interface libre (5CB/air) uniquement [95]. Tout d'abord, on prépare un film de 5CB épais ($h_0 \gtrsim 7\mu\text{m}$) dans la mini cuve de *Langmuir*. On dépose ensuite à sec des billes de silice (de $4\mu\text{m}$ de diamètre) à l'interface supérieure du film, en appliquant la méthode décrite plus haut [47,49]. On observe alors sous microscope des dipôles élastiques courts orientés dans le même sens (voir Figure 3.24.a). Pour déterminer si ce sont des dipôles parallèles ou antiparallèles, la mini cuve de *Langmuir* est étendue pour diminuer l'épaisseur du film. Lorsque les colloïdes touchent la surface inférieure (interface 5CB/eau-PVA), le film commence à se déformer autour des particules. Finalement, on observe uniquement des dipôles antiparallèles en texture « papillon » quand le film est suffisamment mince ($h_0 \approx 2\mu\text{m}$).

La situation est cependant différente si, avant d'amincir le film, on le chauffe pour passer rapidement en phase isotrope et après on le refroidit pour revenir à la phase nématique. Avec cette procédure, seuls des dipôles parallèles sont observés, quelle que soit l'épaisseur du film, comme l'exemple de la Figure 3.24.b. Ces observations expérimentales prouvent que le piégeage à une seule interface suffit pour expliquer la présence et la métastabilité des deux types de dipôles.

Il faut néanmoins noter que le piégeage à l'interface inférieure du film nématique intervient également dans la formation des textures élastiques. En effet, lorsqu'on dépose les particules à sec sur un film d'épaisseur inférieur à $7\mu\text{m}$ ($h_0 \approx 5\mu\text{m}$), les deux types de dipôles parallèles et antiparallèles sont simultanément observés (voir Figure 3.24.c). Ainsi, la position de la surface inférieure du film par rapport à la bille agit aussi sur la texture élastique autour

des colloïdes. Par conséquent, le confinement des particules aux interfaces du film nématique joue un rôle très important sur l'existence et le contrôle de la métastabilité des textures élasto-capillaires observées.

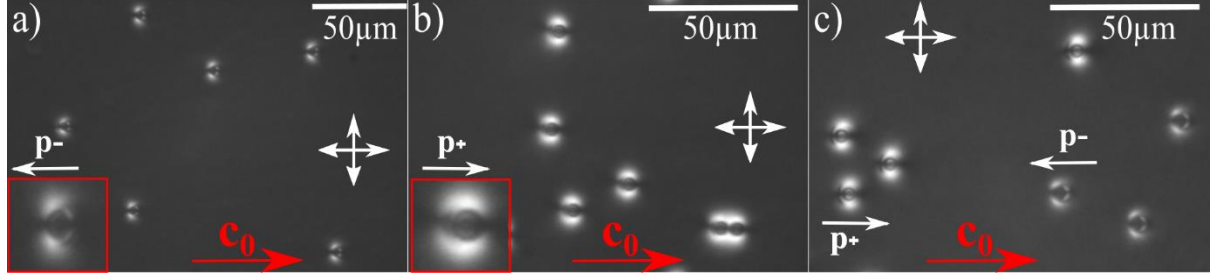


Figure 3.24 : Des billes de silice de $4\mu\text{m}$ de diamètre, piégées à l'interface 5CB/air, observées entre polariseur et analyseur croisés. (a) Les dipôles élastiques formés par les particules, sont tous antiparallèles, orientés dans le sens contraire du directeur \mathbf{c}_0 , à l'interface d'un film d'épaisseur $h_0 \approx 10\mu\text{m}$ (a) qui se transforme à des dipôles parallèles (b) lorsque l'échantillon est chauffé pour passer rapidement à la phase isotrope et ensuite le refroidir pour revenir à la phase nématique. On observe les deux types de dipôles, parallèles et antiparallèles (c) lorsque le film est d'épaisseur moins importante $h_0 \approx 7\mu\text{m}$.

2. Etude théorique 3D :

Pour bien saisir le rôle du confinement des particules, ainsi que pour visualiser plus précisément la distorsion élastique 3D au voisinage d'un colloïde, nous avons tenté de minimiser l'énergie libre élastique complète du film. Ce calcul numérique 3D a été réalisé par Dr. Mykola Tasinkevych [95]. On a donc étudié la situation d'un colloïde sphérique confiné sur une ou deux interfaces nématiques non déformées. Nous nous intéressons ici plus au rôle du confinement de l'interface qu'à sa déformation. On supposera alors dans la suite que le film nématique est plan.

2.1. Principe de la modélisation :

2.1.1. L'énergie libre de Landau-de Gennes :

Dans le cadre de la théorie phénoménologique de Landau-de Gennes, le nématique est décrit par un paramètre d'ordre tensoriel Q_{ij} ($i, j=1, \dots, 3$) tel que la densité d'énergie libre de Landau-de Gennes F_{LdG} peut s'écrire comme une fonctionnelle du paramètre d'ordre [6] :

$$F_{LdG} = \int_V \left(aQ_{ij}^2 - bQ_{ij}Q_{jk}Q_{ki} + c(Q_{ij}^2)^2 + \frac{L_1}{2} \partial_k Q_{ij} \partial_k Q_{ij} + \frac{L_2}{2} \partial_j Q_{ij} \partial_k Q_{ik} \right) dV \quad (54)$$

$$+ W \int_{\partial V} f_s ds$$

La fonction $a(T)$ dépend de la température et elle satisfait $a(T) = a_0(T - T^*)$, où a_0 est un paramètre positif et T^* est la température caractéristique appelée température spinodale, en dessous de laquelle la phase isotrope est complètement instable. D'autre part, b et c sont des paramètres dépendant du matériau et L_1, L_2 sont des paramètres liés aux constantes élastiques de la théorie de *Frank-Oseen* par un calcul formel de l'Ansatz $Q_{ij} = 3Q_b(n_i n_j - \delta_{ij}/3)/2$ où n_i représentent les composantes cartésiennes du vecteur directeur et Q_b est la valeur critique du paramètre d'ordre scalaire tel que $K_{11} = K_{33} = 9Q_b^2(L_1 + L_2/2)/2$ et $K_{22} = 9Q_b^2 L_1/2$. Généralement, K_{11} et K_{33} sont différentes, mais la différence entre les deux termes est souvent négligeable et dans la suite, on considérera $K_{11} \approx K_{33}$. La première intégrale de l'Eq (54) est prise sur le volume V occupé par le cristal liquide en 3D, tandis que la seconde intégrale est prise sur le domaine ∂V de la surface du colloïde en contact avec le cristal liquide, avec une énergie d'ancrage W . Pour un ancrage planaire dégénéré, on utilise $f_s^{\parallel} = (\tilde{Q}_{ij} - \tilde{Q}_{ij}^{\perp})^2 + (\tilde{Q}_{ij}^2 - \frac{3}{2}Q_b^2)^2$ [100], où $\tilde{Q}_{ij} = Q_{ij} + Q_b \frac{\delta_{ij}}{2}$ et $\tilde{Q}_{ij}^{\perp} = (\delta_{ik} - N_i N_k) \tilde{Q}_{kl} (\delta_{lj} - N_l N_j)$ avec N le vecteur normal à la surface du confinement, unitaire et dirigé vers l'extérieur. Pour un ancrage homéotrope faible, on utilise $f_s^{\perp} = (Q_{ij} - Q_{ij}^s)^2$, où $Q_{ij}^s = 3Q_b(N_i N_j - \delta_{ij}/3)/2$. Par ailleurs, un milieu nématique uniaxe, avec $Q_b = b/8c(a + \sqrt{1 - 8\tau/9})$, est thermodynamiquement stable lorsque $\tau \equiv 24ac/b^2 < 1$. On utilise donc pour les calculs numériques, les valeurs du cristal liquide 5CB avec $T^* = 307$ K [101]: $a_0 = 0.044 \times 10^6$ J/m³, $b = 0.816 \times 10^6$ J/m³, $c = 0.45 \times 10^6$ J/m³, $L_1 = 6 \times 10^{12}$ J/m, and $L_2 = 12 \times 10^{12}$ J/m. Pour ces valeurs des paramètres physiques, la longueur de corrélation à la transition de phase Isotrope-Nématique à $\tau = 1$ est $\xi = 2\sqrt{2c(3L_1 + 2L_2)}/b \cong 15$ nm.

2.1.2. Approche numérique :

La densité de l'énergie libre de *Landau-de Gennes* F_{LdG} est minimisée en utilisant la méthode des éléments finis avec une grille convenable pour avoir une meilleure résolution numérique. On adopte alors les éléments linéaires triangulaires, pour la surface du colloïde et tétraédrique pour le volume V du nématique. Ensuite, on réalise l'intégration numérique en utilisant une symétrie de quadrature Gaussienne. Finalement, la minimisation de F_{LdG} est exploitée à l'aide du programme d'optimisation INRIS's M1QN3. La référence [102] présente plus de détails de cette simulation numérique 3D.

2.1.3. Les conditions initiales des calculs :

On considère un colloïde sphérique de rayon R et de centre $r_c = (0,0,z_c)$, confiné à l'interface d'un film nématique plan de volume $V = L \times L \times L_z$. Le niveau $z = 0$ est choisi à l'interface libre du film nématique, tandis que $z = -L_z$ coïncide avec l'interface inférieure du film (nématique-eau). L'énergie d'ancrage aux deux interfaces nématiques est $W = 10^{-3} \text{ J/m}^2$ (l'ancrage est planaire à l'interface nématique-eau et perpendiculaire à l'interface nématique-air). Autour de la bille colloïdale ($x = \pm L/2$ et $y = \pm L/2$), la texture nématique est hybride.

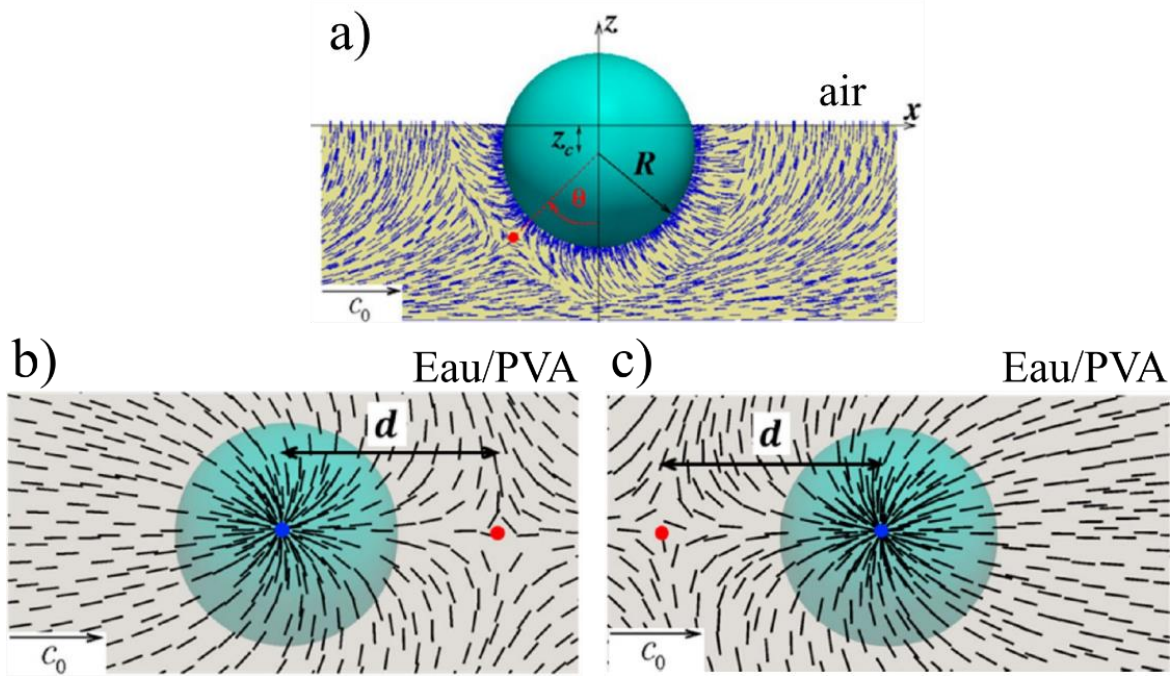


Figure 3.25 : Schéma représentatif des conditions initiales utilisées pour la minimisation de l'énergie libre de Landau de Gennes F_{LdG} (Eq (54)). (a) Un colloïde sphérique de rayon R confiné dans un film nématique étalé sur l'eau ($z = -L_z$, ancrage planaire) et à l'interface libre de l'air ($z = 0$, ancrage perpendiculaire). La position du centre du colloïde r_c est à $(0,0,z_c)$. Un défaut de type hedgehog hyperbolique accompagne le colloïde pour former un dipôle élastique incliné d'un angle θ par rapport à l'axe des z . (b) et (c) sont les représentations 2D du dipôle élastique formé par deux défauts de surface de charge $m = +1$ (cercles en bleu assimilés à la particule) et $m = -1$ (les cercles en rouge assimilés à la projection du hedgehog hyperbolique). Les deux défauts sont séparés par une distance d tel que le vecteur sortant du défaut -1 vers le défaut +1 soit parallèle (a) ou antiparallèle (b) à \mathbf{c}_0 .

En premier lieu, on utilise une combinaison entre la texture hybride uniaxe et l'Ansatz du dipôle élastique établi par Lubensky et al. [16]. Ainsi, pour une position satisfaisant $\| \mathbf{r} - \mathbf{r}_c \| > 1.5R$, la condition initiale du vecteur directeur est fixée tel que $\mathbf{n}_i = \mathbf{n}^H = (-z, 0, z + L_z) / \sqrt{z^2 + (L_z + z)^2}$ avec un degré initial du paramètre d'ordre $Q_0 = Q_b$. Alors que, une

position r tel que $\|r - r_c\| \leq 1.5R$, le directeur \mathbf{n}_i correspond à celui décrit par les trois premiers termes de la partie droite de l'équation (31) dans la référence [16]. L'Ansatz établi par *Lubensky et al.* explique une configuration nématique dipolaire formée par le colloïde et son contre défaut de type hedgehog hyperbolique. Ce couple représente le dipôle élastique, orienté selon l'axe des z . Dans notre étude théorique, nous varions la position du dipôle élastique en variant l'angle θ qui le fait avec l'axe des z (voir Figure 3.25). Par ailleurs, nous avons utilisé d'autres conditions initiales en prenant $\mathbf{n}_i = \mathbf{n}^H$. Par contre, le vecteur directeur $\mathbf{n}_s(\mathbf{r})$ à l'interface inférieure du film est supposé planaire dégénéré, admettant des défauts de surface 2D de charge +1 (disques bleus sur la Figure 3.25.b et c) ou de charge -1 (disques rouges). La distance qui sépare le colloïde de son contre défaut est noté d . Différentes configurations élastiques initiales sont alors obtenues en variant également la distance d .

2.2. Résultats :

Les résultats de cette étude théorique 3D montrent qu'on est capable de reproduire les deux géométries élastiques du dipôle parallèle et antiparallèle. La distance l séparant le colloïde de l'interface inférieure du film nématique joue un rôle considérable dans l'origine des différentes configurations élastiques finales. Sur la Figure 3.26, on représente quelques géométries élastiques obtenues lorsqu'un colloïde est piégé à l'interface libre d'un film nématique hybride de large épaisseur h . Dans cette situation, les deux types de dipôles parallèle et antiparallèle sont retrouvés. Le colloïde dans la configuration dipôle parallèle est accompagné soit d'un défaut point de type hedgehog hyperbolique, situé à côté de la bille suivant $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ (voir Figure 3.26.b), soit d'une ligne de disinclinaison -1/2 fermée (voir Figure 3.26.a et c). En effet, le défaut hyperbolique correspond en réalité à une petite boucle de disinclinaison. Ainsi, cette boucle peut s'élargir pour se transformer à un anneau situé à côté du colloïde et incliné vers le sens négatif des x , par rapport à l'axe des z . En revanche, la configuration du dipôle élastique antiparallèle semble être plus complexe. L'anneau de disinclinaison -1/2 est dans ce cas plus large, et chevauche la ligne triple air-nématique-colloïde. Dans la plupart des cas, l'anneau est incliné vers la partie des x positifs par rapport à l'axe des z , en entourant toute la surface inférieure de la bille.

Les Figure 3.27, Figure 3.28 et Figure 3.29 représentent les configurations obtenues lorsque le film est moins épais pour. Dans cette situation, le vecteur directeur $\mathbf{n}_s(\mathbf{r})$ à l'interface planaire de dessous sera uniforme comme le cas des Figure 3.27 et Figure 3.29.a.

Mais, il peut également présenter des défauts 2D de surface (boojums) comme les exemples des Figure 3.28 et Figure 3.29.b, c et d.

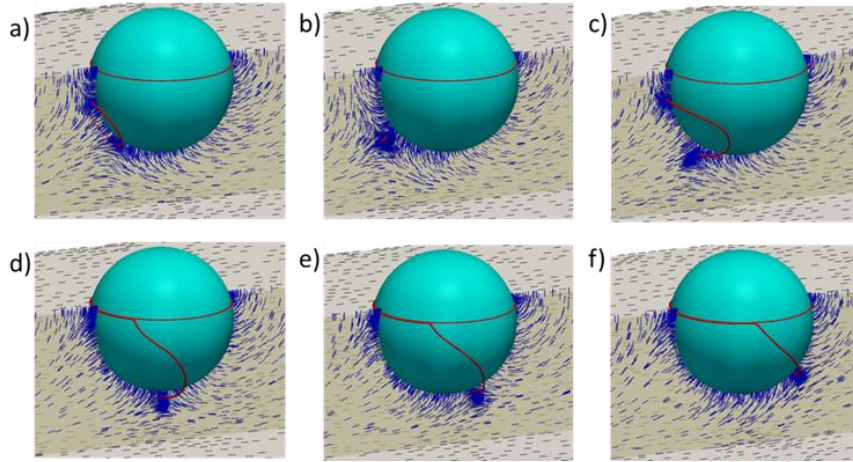


Figure 3.26 : Un colloïde sphérique de rayon $R = 1\mu\text{m}$, piégé à l'interface libre (à ancrage perpendiculaire) d'un film nématique d'épaisseur $L_z = 2\mu\text{m}$. Le centre du colloïde est placé à $r_c = (0,0,z_c)$ avec $z_c = -R/4$. Toutes les configurations sont « équilibrées » à partir des conditions initiales représentées sur la Figure 3.25 , en variant l'angle θ du défaut hedgehog : (a) $\theta = 63^\circ$, (b) $\theta = 46^\circ$, (c) $\theta = 34^\circ$, (d) $\theta = 0^\circ$, (e) $\theta = -23^\circ$ et (f) $\theta = -46^\circ$. Les tiges en bleu représentent une vue en coupe transversale du directeur $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ sur le plan $x = 0$. Les tiges en noirs représentent le vecteur directeur à l'interface de dessous du film ($z = -L_z$, ancrage planaire). Les défauts de types ligne de disinclinaison sont représentés sur (a), (c), (d) et (f) par des tubes rouges. Les fines lignes rouges schématisées au niveau de la ligne triple colloïde-nématique-air ne représentent pas des défauts topologiques mais plutôt la région du nématique avec un paramètre d'ordre scalaire réduit $Q < Q_b$. Le défaut hedgehog hyperbolique représenté sur (b) est assimilé à un petit anneau de disinclinaison, de l'ordre de quelques ξ (la longueur de corrélation nématique).

Dans ces conditions, le dipôle parallèle possède trois configurations différentes. Les deux premières ressemblent fortement aux géométries du dipôle parallèle lorsque le film est plus épais (h est importante). C'est-à-dire que le colloïde est accompagné soit d'un défaut hyperbolique comme dans les exemples de la Figure 3.27.b et de la Figure 3.29.a, soit d'un anneau de disinclinaison équatorial schématisé sur la Figure 3.27.c et d. La troisième configuration élastique est celle de la Figure 3.29.b. Dans ce cas le colloïde est accompagné par quatre défauts topologiques : deux de charge $-1/2$ et deux de charge $+1/2$. Chaque paire de défauts de même charge topologique peut être vue comme un seul défaut de surface dont le cœur diverge. Cette divergence peut être très importante et prendre la forme d'une disinclinaison en volume reliant les défauts $1/2$ en surface et dont la longueur rejoint la taille

du colloïde. Concernant le dipôle antiparallèle, il admet également trois configurations différentes.

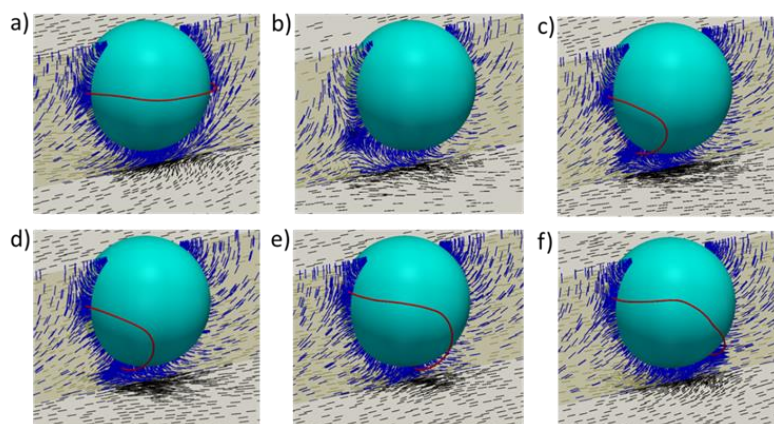


Figure 3.27 : Un colloïde sphérique de rayon $R = 1\mu\text{m}$, placé à $r_c = (0,0,-3R/4)$ à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $L_z = 2\mu\text{m}$. (a) A des conditions initiales isotropes, (b) $\theta = 40^\circ$, (d) $\theta = 34^\circ$, (f) $\theta = -40^\circ$ et (e) seulement aux conditions hybrides du nématique sans considérer la texture dipolaire de *Lubensky*. Le vecteur directeur $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ est représenté par des tiges bleues et les défauts topologiques par des tubes rouges.

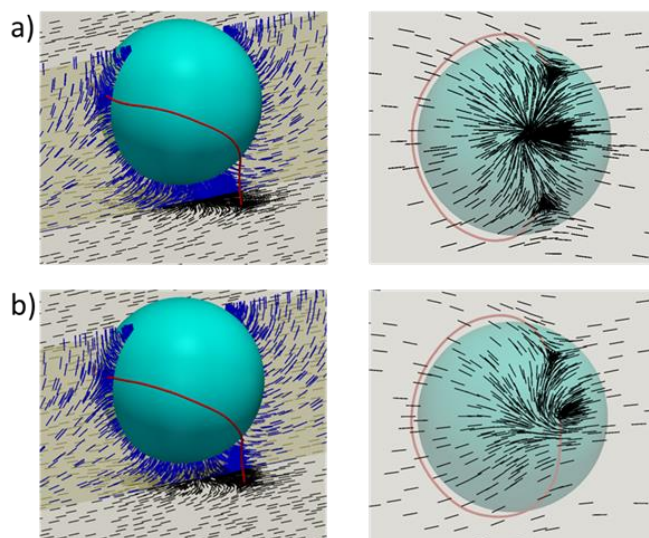


Figure 3.28 : Un colloïde sphérique de rayon $R = 1\mu\text{m}$, placé à $r_c = (0,0,-3R/4)$ à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $L_z = 2\mu\text{m}$. Les configurations élastiques du vecteur directeur correspondent à (a) $\theta = -29^\circ$, (b) $\theta = -34^\circ$. A droite on montre la distribution du vecteur directeur à l'interface inférieure nématique-eau présentant des boojums.

La première est celle de la Figure 3.27.f qui ressemble beaucoup à la configuration de la Figure 3.26.f. Néanmoins, la boucle de disinclinaison $-1/2$ entoure dans ce cas le colloïde sans se superposer avec la ligne triple air-nématique-colloïde. La deuxième configuration, illustrée sur la Figure 3.29.c, est très proche de celle de la Figure 3.29.b. Toutefois, les deux défauts $-1/2$

dans cet état migrent vers la partie des x positifs. La dernière configuration est différente des autres (voir Figure 3.29.d). Excepté les deux paires de défauts de surfaces de charge $-1/2$ et $+1/2$, cette géométrie possède en particulier un anneau de Saturne qui entoure le colloïde au niveau de son équateur.

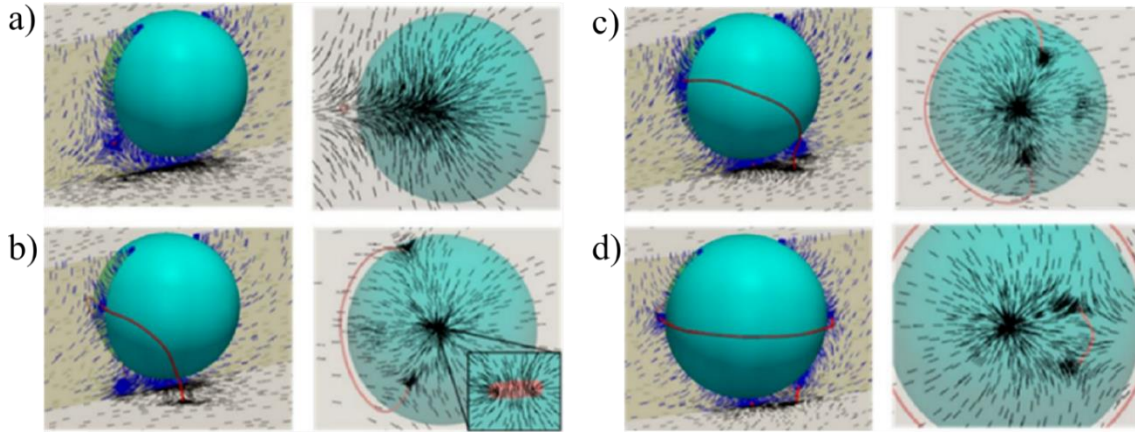


Figure 3.29 : Un colloïde sphérique de rayon $R = 1\mu\text{m}$, placé à $r_c = (0,0,-0.88R)$ à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $L_z = 2\mu\text{m}$. Toutes les configurations sont obtenues à partir des conditions initiales de la Figure 3.25 avec : (a) $\theta = 57^\circ$, (b) $\theta = 40^\circ$, (c) $\theta = -40^\circ$ et (d) correspond à une condition initiale isotrope. Le vecteur directeur $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ et les défauts topologiques sont représentés respectivement par les tiges bleues et les tubes rouges. On montre à droite de chaque configuration, la projection du directeur à l'interface nématique-eau (les tiges noires).

D'un autre côté, on a étudié la situation d'un colloïde piégé à l'interface inférieure du film nématique (nématique-eau). Le colloïde à ancrage homéotrope est alors équivalent à un défaut de surface de charge $+1$. Donc, pour avoir une charge de surface totale nulle, d'autres défauts doivent accompagner le colloïde. On peut dans ce cas avoir un défaut de surface de charge -1 situé à côté du colloïde comme l'exemple du dipôle parallèle de la Figure 3.30.d. On peut également avoir deux boojums de charge $-1/2$ connectés par une ligne de disinclinaison formant soit un dipôle parallèle (Figure 3.30.c) soit un antiparallèle (Figure 3.30.a et e). Par ailleurs, les configurations élastiques obtenues lorsque le colloïde est confiné aux deux interfaces du film nématique plan sont très proches de celles de la Figure 3.30.

Finalement, le dipôle classique court observé expérimentalement quand le film nématique est suffisamment épais, révèle des différences de géométries élastiques locales qui s'installent dès que le colloïde est piégé à la première interface. Lorsque l'épaisseur du film diminue, la distorsion du directeur autour des colloïde devient plus importante, ce qui provoque des modifications des textures élastiques. Une fois que le film autour des colloïdes est déformé,

le directeur \mathbf{c} suit spontanément la déformation radiale du film. Pour une petite déformation capillaire, tous les défauts sont encore piégés au voisinage des colloïdes, donnant naissance à différentes textures « papillon ». Quand le film s'amincit, la déformation capillaire autour des billes impose une distribution radiale au vecteur \mathbf{c} à grande échelle. Ainsi, dans certaines configurations présentant un dipôle parallèle, les défauts topologiques s'échappent très loin des colloïdes formant un dipôle élastique géant. Cependant, les autres textures « papillon » présentant un dipôle antiparallèle, restent stables au cours du temps et les défauts topologiques demeurent aux voisinages des colloïdes et n'arrivent pas à s'échapper.

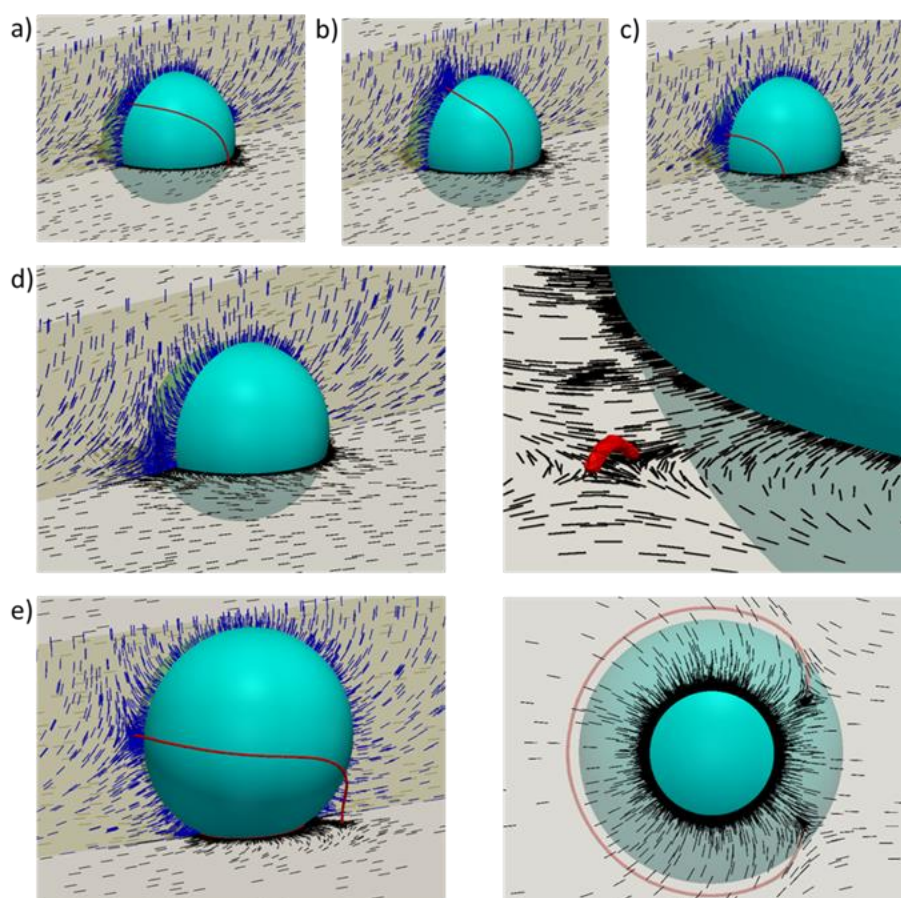


Figure 3.30 : Un colloïde sphérique de rayon $R = 1\mu\text{m}$, placé à $\mathbf{r}_c = (0,0, -7R/4)$ à l'interface inférieure nématique-eau d'un film nématique d'épaisseur $L_z = 2\mu\text{m}$. Les configurations élastiques des vecteurs directeurs autour du colloïde sont obtenues pour (a) $\theta = -86^\circ$, (b) $\theta = 29^\circ$, (c) $\theta = 74^\circ$, (d) $\theta = 86^\circ$ accompagné à droite par un zoom sur le défaut de surface, (e) le colloïde est placé à $\mathbf{r}_c = (0,0, -1.12R)$. Le vecteur directeur est représenté par des tiges bleues en volume et noires à la surface nématique-eau. Les défauts topologiques sont schématisés par des tubes rouges.

VI. D'autres facteurs agissant sur les textures élasto-capillaires :

1. Le rôle de l'ancrage à la surface des colloïdes :

Toutes les textures observées précédemment ont été obtenues dans des conditions d'ancrage fort. Les colloïdes ont été initialement silanisés pour imposer une orientation perpendiculaire au vecteur directeur \mathbf{n} à leurs surfaces. Par conséquent, ils se comportent comme un défaut de charge +1 pour le vecteur directeur \mathbf{c} , ce qui entraîne la création des défauts à leurs voisinages. Ainsi, le colloïde formant un dipôle parallèle à \mathbf{c}_0 , aux fortes épaisseurs du film, provoque une texture du dipôle géant lorsque le film est suffisamment mince. La déformation capillaire autour d'une telle particule pousse le défaut très loin. En revanche, le défaut reste collé au colloïde dans le cas d'un dipôle antiparallèle à \mathbf{c}_0 et la déformation de l'interface crée une grande distorsion élastique formant une texture « papillon » aux faibles épaisseurs. Comme nous l'avons déjà discuté au premier chapitre de ce manuscrit, les conditions d'ancrage fixent la topologie du champ directeur à la surface des colloïdes. Pour étudier alors l'influence des conditions d'ancrage sur les textures élasto-capillaires observées, nous avons modifié la qualité et le type d'ancrage à la surface des colloïdes piégés.

1.1. Colloïdes à ancrage homéotrope faibles :

Le protocole de la silanisation que nous avons utilisé [20], assure un ancrage homéotrope fort à la surface des billes de silice. Comme nous l'avons signalé antérieurement, la qualité de l'ancrage a été vérifiée en dispersant des colloïdes traités dans une cellule de nématique à ancrage planaire. La création des défauts topologiques de type hedgehog hyperbolique dans le cas d'un dipôle élastique ou de type anneau de Saturne dans le cas d'un quadripôle, montre que l'ancrage à la surface des particules est homéotrope fort. Par contre, nous avons remarqué que la qualité d'ancrage change avec le temps. En effet, lorsque nous dispersons des billes de silices silanisées anciennement (plus d'un an) dans un film nématique mince, nous distinguons quelques particules qui se comportent différemment. Ces particules entraînent des textures « papillon » distinctes de celles étudiées précédemment. Les distorsions élastiques autour de ces billes ne correspondent pas aux dipôles élastiques (parallèle ou antiparallèle). La Figure 3.31 expose quelques exemples de ces textures inhabituelles. La particule dans cette situation n'est plus accompagnée par un seul contre défaut de charge -1 pour le vecteur \mathbf{c} , mais elle peut provoquer plusieurs défauts à son voisinage qui ne sont pas

toujours facilement identifiables topologiquement. L'étude des zones d'extinction laisse cependant penser que l'ancrage est cassé par endroit sur la surface (nous avons ainsi repéré la présence de 2 boojums similaires à ceux de la Figure 3.31). L'ancrage à la surface des billes devient alors moins fort avec le temps. Il faut noter aussi que la statistique des textures élasto-capillaires change dans ce cas puisque nous observons plus de textures « papillon » que de dipôles géants.

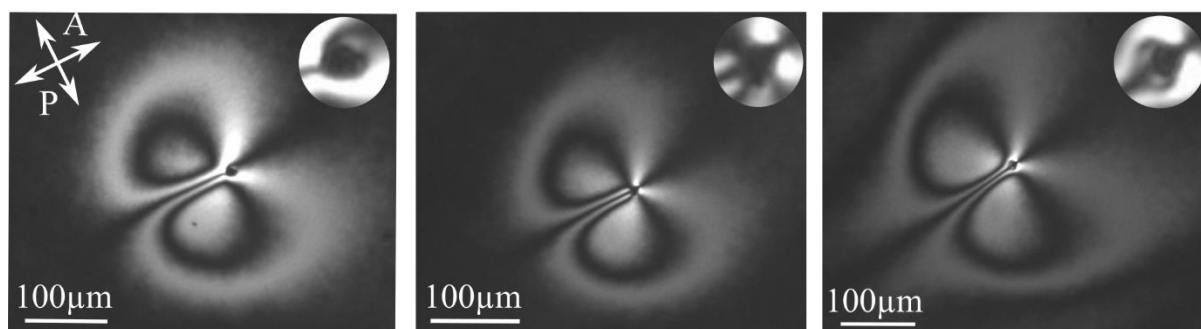


Figure 3.31 : Des particules de silice à ancrage homéotrope faible, piégées à l'interface d'un film nématique mince et formant différentes textures « papillon ».

1.2. Colloïdes à ancrage planaire :

1.2.1. Cas des billes de silices non silanisées :

Dans un premier temps, nous avons utilisé des billes de silices non traitées (de $4\mu\text{m}$ de diamètre). L'ancrage à la surface de ces colloïdes est planaire dégénéré mais avec une forte mémoire d'ancrage. Nous avons donc essayé de piéger ces particules à l'interface des films nématiques minces. Les observations sous microscope ont montré un comportement différent des colloïdes. Entre polariseur et analyseur croisés, la majorité des particules dispersées n'entraînent pas de distorsion élastique aussi fortes dans leurs voisinages comme l'exemple de la Figure 3.32.a et b. En outre, l'épaisseur du film nématique reste dans ce cas assez uniforme autour des inclusions. Nous avons alors utilisé le système Abrio pour vérifier que le film n'était pas déformé autour des colloïdes. Notamment, quelques particules engendrent une texture « papillon » différente de celle étudiée précédemment. La paroi π est bien présente dans ce type de texture, mais le défaut accompagnant le colloïde n'est plus détecté. La Figure 3.32.c et d montre ainsi qu'à une épaisseur h_0 identique, le film nématique est faiblement déformé autour des colloïdes. Néanmoins, le profil de l'épaisseur est différent de celui provoqué par une particule à ancrage homéotrope. Les courbes représentées sur la Figure 3.32.d montrent que la déformation de l'interface du film nématique autour d'une particule silanisée est beaucoup plus importante.

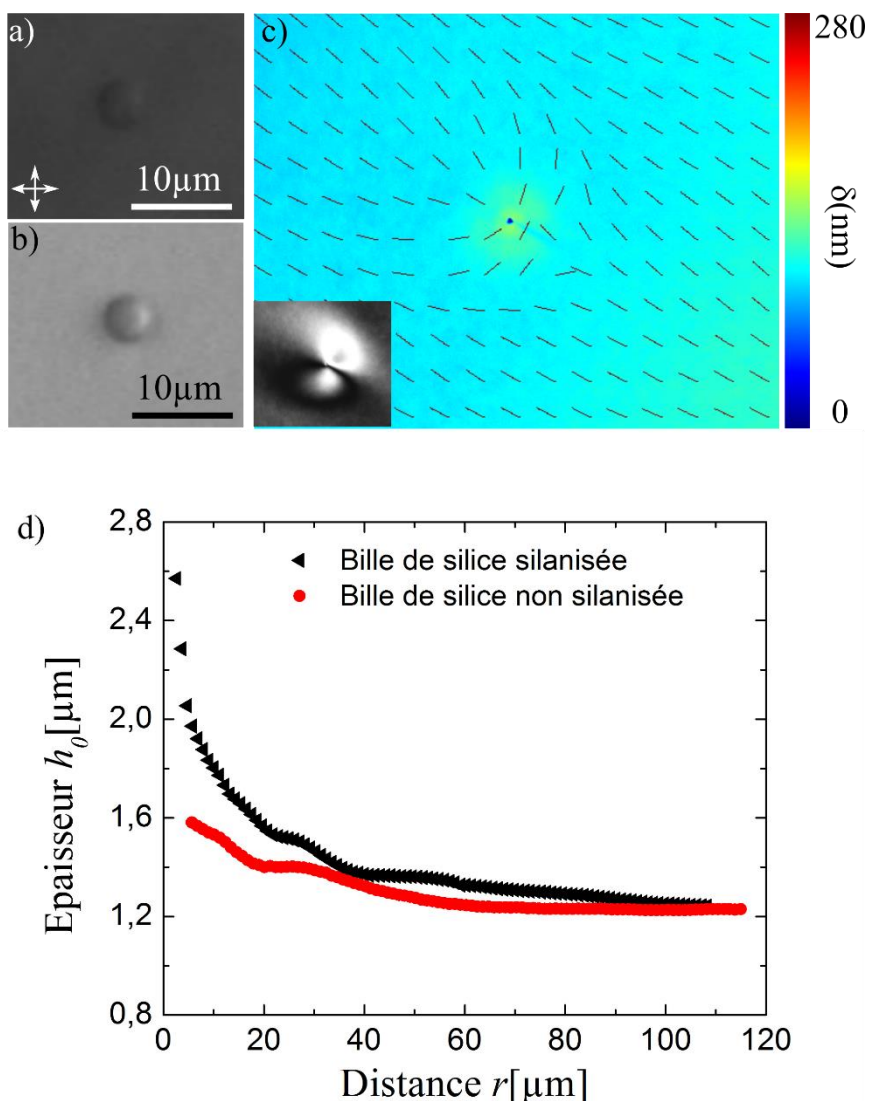


Figure 3.32 : Des billes de silice non silanisées, de 4 μm de diamètre, piégées dans un film nématique mince. Le colloïde observé sous microscope en lumière blanche (b) ne déforme pas le vecteur directeur lorsqu'on l'observe entre polariseur et analyseur croisés (a). La carte du vecteur directeur et du retard optique d'un colloïde provoquant une texture « papillon » avec une faible déformation capillaire à son voisinage (c). Les déformations capillaires (d) autour d'une bille de silice silanisée (triangles en noir) et non silanisée (disques en rouge).

1.2.2. Cas des billes de mélamine :

Dans un second temps, nous avons utilisé des billes de mélamine plus grosses (de 6 μm de diamètre). La mélamine est connue pour assurer un ancrage planaire fort aux cristaux liquides de type nCB [21]. Nous avons alors vérifié la qualité d'ancrage en introduisant dans une cellule commerciale à ancrage planaire, quelques gouttes de 5CB dans lesquelles nous avons dispersé une petite quantité de nos particules. Lorsqu'on observe la cellule sous microscope entre polariseur et analyseur croisés, on remarque l'apparition de deux boojums localisés aux pôles de chaque particule, qui sont diamétralement opposés et alignés selon l'axe

du nématique (voir Figure 3.33.a). Après quelques minutes d'observation, les quadripôles élastiques (colloïde + boojums) s'attirent pour former des chaînes inclinées par rapport au vecteur directeur, comme l'exemple des deux particules dans la Figure 3.33.a. Ces observations montrent bien que l'ancrage planaire à la surface des billes est très fort.

Par ailleurs, lorsque les billes de mélamine sont dispersées à l'interface d'un film nématique suffisamment mince ($2R < h_0$), elles se comportent approximativement comme les particules de silice non traitées. La majorité des colloïdes tombent dans l'eau en dessous du film et ne déforment plus le vecteur directeur à leurs voisinages. Nous distinguons, en revanche, quelques particules qui forment une texture « papillon » différente, où le défaut point n'est plus présent (voir Inset de la Figure 3.33.b). Cette texture est caractérisée par une déformation capillaire radiale plus importante que celle observée autour des billes de silice non traitées (voir Figure 3.33.b). La carte du vecteur directeur et du retard optique, montre que le gradient d'épaisseur autour d'un tel colloïde, impose une distribution radiale du vecteur directeur à très grande échelle malgré l'ancrage planaire à la surface des billes (voir Figure 3.33.b). Les effets capillaires, dans cette situation, dominent les forces d'ancrage du cristal liquide ce qui engendre une distorsion élastique à grande distance autour des billes.

1.2.3. Conclusion :

Ces observations expérimentales ont montré que la majorité des colloïdes à ancrage planaire fort (les billes de mélamines), ou faible (les billes de silice non traitées) n'arrivent pas à être piégées à l'interface 5CB-air et tombent en dessous du film. Précédemment, nous avons précisé que l'état d'équilibre d'un colloïde situé à l'interface entre deux fluides est assuré par son angle de contact à cet interface. Cet angle est fixé par la relation de *Young-Dupré* et il dépend fortement des propriétés de mouillage à la surface des colloïdes. La silanisation des colloïdes (silice à ancrage homéotrope) rend alors la surface plus hydrophobe. Ainsi, l'angle de contact que fait une particule traitée doit être plus important que celui des billes de silices nues, par exemple. Ceci peut alors expliquer pourquoi la majorité des colloïdes à ancrage planaire tombent en dessous du film et n'arrivent pas à s'accrocher à l'interface supérieure du film étant donné que leurs surfaces sont plus hydrophiles.

D'un autre côté, dans quelques cas particuliers, nous avons observé des textures « papillon » différentes, où le défaut accompagnant les particules n'est jamais constaté. Il faut noter également que la texture du dipôle géant n'est jamais observée. En effet, l'ancrage planaire à la surface des colloïdes n'entraîne pas une configuration topologique dipolaire autour

des particules, ce qui explique l'absence du contre défaut et par conséquent l'absence de la texture du dipôle géant. Cependant, la texture « papillon » est, dans cette situation, à l'origine de la déformation capillaire dominante du film autour des colloïdes, qui impose une distribution radiale au vecteur directeur \mathbf{c} à très grande échelle. Nous pouvons considérer dans ce cas, que la force capillaire gagne devant l'élasticité et la force d'ancrage du cristal liquide nématique à l'interface des colloïdes piégés.

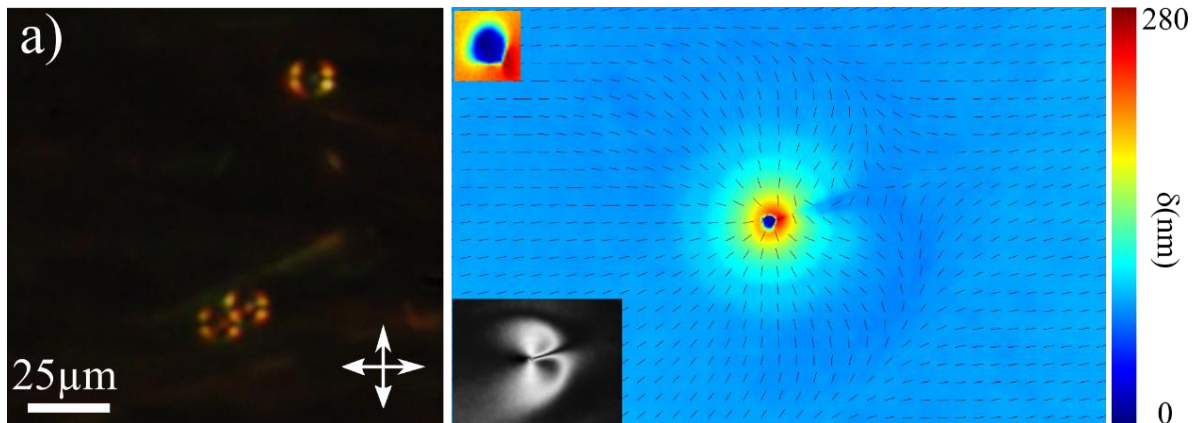


Figure 3.33 : (a) Des particules de mélamine de $6\mu\text{m}$ de diamètre, dispersées dans une cellule de nématique à ancrage planaire. Les deux boojums qui apparaissent indiquent que l'ancrage à la surface des particules est planaire fort. (b) Une bille de mélamine confinée dans un film nématique mince provoque une déformation capillaire dominante qui impose une distribution radiale du directeur à grande échelle malgré l'ancrage planaire fort à sa surface.

2. Rôle de la forme des particules :

Dans le but d'étudier l'influence de la forme des colloïdes sur nos textures élasto-capillaires, nous avons confiné des microcylindres dans les films nématiques minces. Les colloïdes que nous avons utilisés font $6\mu\text{m}$ de diamètre mais ils ont des longueurs variées. Comme dans le cas des microsphères, les cylindres de verre utilisés sont initialement traités avec du DMOAP pour assurer un ancrage homéotrope au champ directeur à leurs surfaces. Ainsi, lorsqu'un microcylindre est piégé à l'interface d'un film nématique, il se comportera comme un défaut de charge $+1$ pour le vecteur \mathbf{c} . A l'exemple des colloïdes sphériques, le cylindre crée son contre défaut de charge de surface -1 pour former un dipôle élastique parallèle ou antiparallèle à \mathbf{c}_0 . Par conséquent, quand le film nématique est suffisamment mince ($2R > h_0$), nous observons les deux types de textures élasto-capillaires : le dipôle géant et les textures « papillon » (voir Figure 3.34).

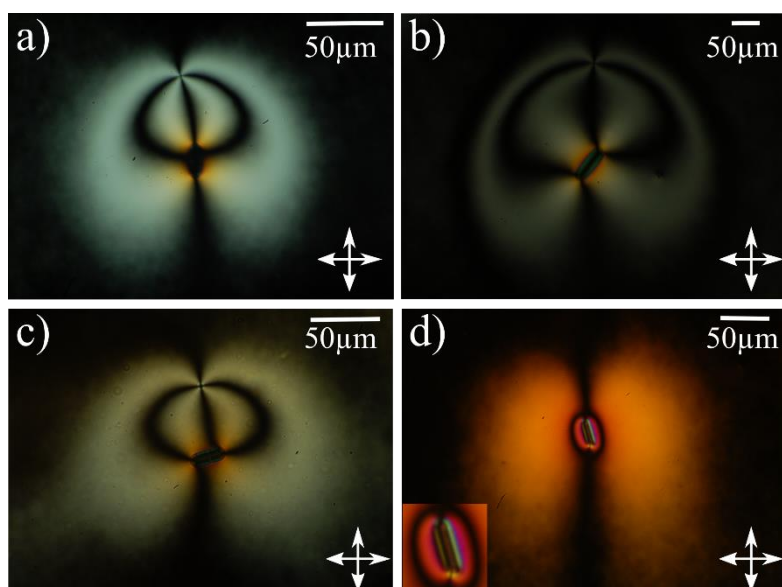


Figure 3.34 : Les différentes textures élasto-capillaires engendrées par le piégeage des microcylindres aux interfaces d'un film nématique mince ($2R > h_0$). La création d'un dipôle élastique géant parallèle à \mathbf{c}_0 , dans le cas d'un cylindre d'axe parallèle (a), incliné (b) et perpendiculaire (c) à \mathbf{c}_0 . (d) Un dipôle antiparallèle, en texture « papillon », formé par un cylindre et son contre défaut.

Le dipôle élastique, défini du défaut point vers le centre du cylindre, est toujours observé aligné dans la direction de \mathbf{c}_0 . Il peut alors être soit parallèle soit antiparallèle. Comme les sphères, le défaut point du dipôle parallèle s'échappe très loin du cylindre aux très faibles épaisseurs du film. Principalement, le cylindre formant un dipôle géant est également parallèle à \mathbf{c}_0 . Nous retrouvons par contre, quelques dipôles géants où l'axe du cylindre est incliné ou perpendiculaire à \mathbf{c}_0 . Par ailleurs, la texture papillon est toujours caractérisée par un cylindre orienté selon le vecteur directeur \mathbf{c}_0 .

Ces textures résultent également de la déformation de l'interface causée par le confinement du cylindre. La cartographie du retard optique montre que le profil de l'épaisseur du film devient anisotrope autour du cylindre piégé (voir Figure 3.35). Comme dans le cas des microsphères, nous découplons la distorsion élastique de la déformation capillaire pour étudier analytiquement le profil de l'interface. Nous nous sommes alors basés sur un développement multipolaire par analogie avec l'électrostatique. Etant donné que nous nous situons dans le cadre des petits angles, la déformation de l'interface autour d'une microsphère piégée dans un film nématique mince obéit à l'équation linéarisée de *Young-Laplace* Eq(41). La linéarité de cette équation nous permet donc d'utiliser le principe de superposition pour obtenir la déformation de l'interface résultante du confinement d'un colloïde non sphérique par exemple.

Par conséquent, le profil de l'épaisseur $h(r, \varphi)$ autour d'une particule s'écrit en coordonnées cylindriques (r, φ) sous la forme suivante :

$$h(r, \varphi) = h_0 + \sum_{m=0}^{+\infty} A_m K^m(qr) \cos(m(\varphi - \varphi_{0,m})) \quad (55)$$

où A_m et $\varphi_{0,m}$ sont des constantes d'intégration et K^m est la fonction de Bessel modifiée de seconde espèce d'ordre m . L'équation (55) est considérée comme un développement multipolaire par analogie avec l'électrostatique. Ainsi, les termes avec $m = 0, 1, 2, 3, \dots$ correspondent respectivement aux monopole, dipôle, quadripôle, octopôle...

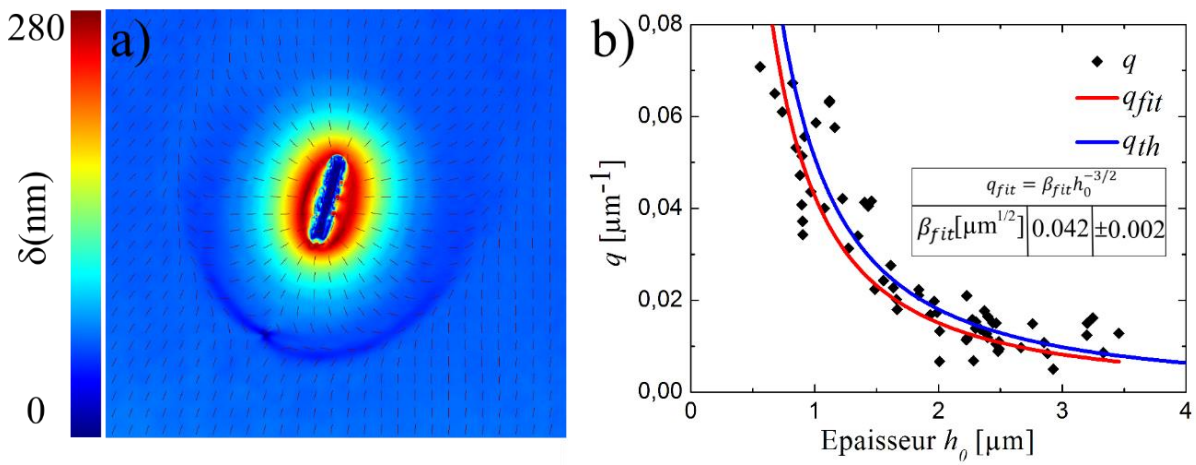


Figure 3.35 : (a) la carte du vecteur directeur et du retard optique d'un cylindre piégé à l'interface d'un film nématique mince formant un dipôle géant. La variation du retard optique montre une déformation capillaire anisotrope autour du cylindre. (b) la variation de q avec l'épaisseur h_0 . L'ajustement q_{fit} des points expérimentaux est en bon accord avec la variation théorique q_{th} .

Dans le cas d'une particule cylindrique, la déformation capillaire est quadripolaire et on ne garde que les termes principaux :

$$h(r, \varphi) = h_0 + \sum_{m=0}^2 A_m K^m(qr) \cos(m(\varphi - \varphi_{0,m})) \quad (56)$$

Le terme dipolaire d'ordre $m = 1$, sera dans ce cas éliminé due à la symétrie du système avec $h(r, \varphi) = h(r, \varphi + \pi)$. Le profil de l'épaisseur autour du cylindre sera donc ramené à :

$$h(r, \varphi) = h_0 + A_0 K^0(qr) + A_2 K^2(qr) \cos(2(\varphi - \varphi_{0,2})) \quad (57)$$

Nous rappelons que dans notre modèle théorique, le paramètre q s'écrit en fonction des tensions interfaciales γ_i ($i = 1,2$) et du module élastique K tel que $q_{el} = \beta_{el} h_0^{-3/2}$ et $\beta_{el} = \frac{\pi}{2} \sqrt{K(\gamma_1^{-1} + \gamma_2^{-1})}$. Il ne dépend cependant pas de la forme des colloïdes piégés. Nous allons donc vérifier que la variation expérimentale de q en fonction de l'épaisseur est bien compatible avec cette expression.

Tout d'abord, nous nous sommes basés sur le même principe de mesure décrit précédemment pour effectuer une moyenne angulaire de l'épaisseur sur chaque distance r , à partir du centre du cylindre. La moyenne de la déformation anisotrope de l'interface autour du colloïde est dans ce cas indépendante de φ , pour des raisons de symétrie : $\bar{h}(r) = h_0 + A_0 K^0(qr)$. Nous utilisons ainsi un programme sous IDL, réalisé par mon encadrant Dr. Christophe Blanc, pour effectuer à la fois, la mesure moyennée et l'ajustement de l'épaisseur. Cet ajustement nous permet d'accéder aux valeurs expérimentales h_0 , q et A_0 . Nous procédons de la même manière pour une dizaine de cylindres individuels pour obtenir finalement la courbe de la variation expérimentale de q représentée sur la Figure 3.35.b. L'ajustement de cette courbe avec l'expression analytique de q donne une valeur $\beta_{fit} = (0.042 \pm 0.002) \mu\text{m}^{1/2}$ très proche de la valeur théorique précédemment utilisée $\beta_{th} \approx 0.049 \mu\text{m}^{1/2}$. Cette vérification démontre que notre modèle théorique reste toujours valable dans le cas des colloïdes cylindriques confinés dans un film nématique mince. De façon plus générale, si la forme de la particule est quelconque la déformation du monopole doit dominer dans les films les plus minces et l'analyse faite pour les sphères reste valable. Seuls les seuils d'épaisseur attendus (par exemple de la zone de coexistence) doivent varier en fonction de la forme de la particule.

Pour conclure, l'anisotropie de la forme des colloïdes modifie légèrement le profil de l'épaisseur du film autour des inclusions, mais elle ne change pas les textures élasto-capillaires. Nous retrouvons alors les deux principales géométries élastiques observées dans le cas d'un colloïde sphérique.

VII. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons analysé des nouveaux phénomènes observés suite au confinement d'une particule colloïdale à l'interface d'un film nématique hybride. Lorsque l'épaisseur du film est suffisamment mince, le colloïde piégé engendre une distorsion élastique à grande échelle. Les deux principales textures élasto-capillaires observées autour des particules sont le dipôle élastique géant et la texture « papillon ». Ces textures sont

caractérisées par une déformation de l'interface du nématique au voisinage des colloïdes. Nous avons étudié alors, dans un premier temps, la déformation capillaire en discutant les résultats expérimentaux à l'aide d'un modèle théorique. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à l'évolution expérimentale des nouvelles géométries élastiques avec l'épaisseur du film. En utilisant un Ansatz 2D, nous avons également reproduit numériquement toutes les textures observées à l'interface et les expliquer ainsi facilement. Dans un dernier temps, nous avons examiné l'influence des conditions d'ancrage à la surface des colloïdes ainsi que le rôle de leurs formes, sur les textures élasto-capillaires.

Chapitre 4

Interactions élasto-capillaires des colloïdes à l'interface d'un film nématique

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié les différentes textures élastiques provoquées par le confinement d'un colloïde micrométrique à ancrage homéotrope à l'interface d'un film nématique mince. Dans ce chapitre, nous compléterons cette étude en nous intéressant au comportement collectif des colloïdes piégés. Les observations expérimentales nous montrent qu'une fois piégées, les particules commencent à s'auto-organiser spontanément au cours du temps pour former différentes structures qui dépendent à la fois de la forme des colloïdes et de l'épaisseur du film nématique. D'un point de vue plus théorique, nous discuterons également de la compétition entre les interactions capillaires et élastiques qui pilotent cet auto-assemblage à l'interface du cristal liquide nématique.

I. Interactions entre des colloïdes sphériques :

1. Films nématiques épais :

Lorsque des microsphères de $4\mu\text{m}$ de diamètre sont piégées à l'interface d'un film nématique hybride d'épaisseur supérieure à leurs taille ($h_0 > 4\mu\text{m}$), elles déforment le vecteur directeur autour d'elles et forment des dipôles élastiques courts alignés dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 . Pour cette étude en microscopie optique, nous avons augmenté la densité des colloïdes piégés pour examiner le comportement collectif des colloïdes. Dans cette gamme d'épaisseur, les interactions colloïdales dépendent fortement de la nature des dipôles élastiques. La Figure 4.1 et la Figure 4.2 représentent les différents types d'organisations observées entre les particules. Lorsqu'il s'agit de deux dipôles orientés dans le même sens (soit parallèles, soit antiparallèles à \mathbf{c}_0) l'interaction élastique est attractive. Les dipôles s'alignent alors pour former des chaînes unidimensionnelles le long du directeur \mathbf{c}_0 , au bout de quelques heures. La distance d'approche entre les microsphères correspond, dans ce cas, à la présence des défauts topologiques (voir Figure 4.1). Notons que cette attraction est favorable quand les dipôles sont alignés ou disposés en diagonales. Cependant, lorsque des dipôles élastiques parallèles sont situés l'un à côté de l'autre, l'interaction dipolaire élastique sera de nature répulsive. Ces résultats expérimentaux sont très proches des observations de *M. A. Gharbi* dans sa thèse [49].

Néanmoins, ce dernier chauffait habituellement ses échantillons avant de commencer les observations, pour passer rapidement à la phase isotrope et ensuite les refroidir pour revenir à la phase nématique. Ainsi, uniquement le cas des dipôles orientés dans le même sens a été observé et traité.

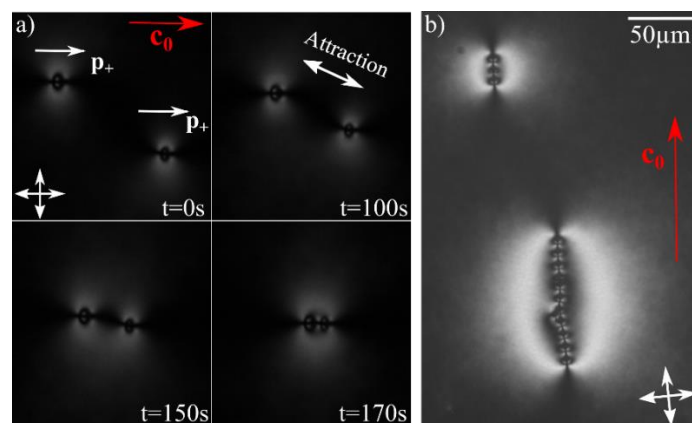


Figure 4.1 : Formation des chaînes unidimensionnelles lorsque les colloïdes à ancrage homéotrope ($4 \mu\text{m}$ de diamètre) sont piégés à l'interface d'un film nématique épais ($h_0 \approx 6\mu\text{m}$). (a) Deux dipôles parallèles orientés suivant le directeur \mathbf{c}_0 , par effet élastique. (b) Exemple de chaînes de particules formées par des dipôles orientés dans le même sens.

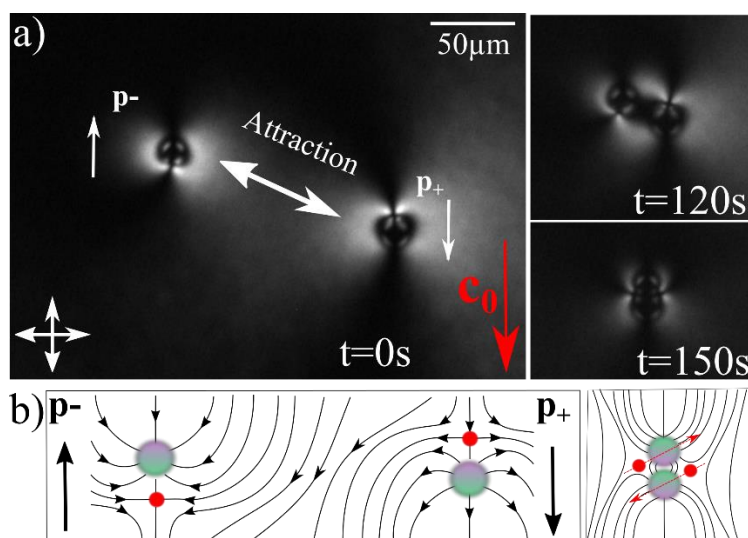


Figure 4.2 : (a) Attraction entre deux dipôles antiparallèles (orientés dans deux sens différents), à l'interface d'un film nématique épais. (b) Schématisation des dipôles élastiques sur le plan (Oxy) .

Dans la situation des deux dipôles de sens contraires (antiparallèles), une interaction élastique attractive se produit lorsque les dipôles sont situés l'un à côté de l'autre ou disposés en diagonale. Les colloïdes s'attirent donc et entrent en contact pour former des chaînes unidimensionnelles dans la direction de \mathbf{c}_0 . Les dipôles élastiques formant ces chaînes sont, en

revanche, inclinés par rapport à \mathbf{c}_0 comme le montre la Figure 4.2. Dans le cas particulier, où les dipôles antiparallèles sont alignés, l'interaction dipolaires élastique sera répulsive et les particules n'arrivent plus à se coller. L'assemblage des colloïdes en forme de chaînes à l'interface des films nématiques épais est donc a priori piloté par les interactions élastiques dipolaires qui sont de nature attractive dans cette situation. En effet des sphères ne déforment pas au premier ordre une interface liquide et donc les interactions capillaires sont négligeables.

2. Films nématique minces :

2.1. Compétition entre les interactions élastiques et capillaires :

2.1.1. Premières observations :

Nous avons mentionné antérieurement que le comportement des colloïdes à l'interface d'un film nématique hybride était très sensible à l'épaisseur du film. Lorsque les microsphères sont confinées dans un film nématique d'épaisseur inférieure à leurs tailles, elles déforment l'interface du film autour d'elles. Une interaction capillaire attractive forte est alors attendue [94]. La déformation capillaire axisymétrique autour de chaque particule impose cependant une orientation radiale au vecteur \mathbf{c} , engendrant les deux types de textures élasto-capillaires décrites précédemment. Ainsi, à l'interface d'un film nématique mince, toutes les particules forment soit un dipôle élastique géant, soit une texture « papillon ».

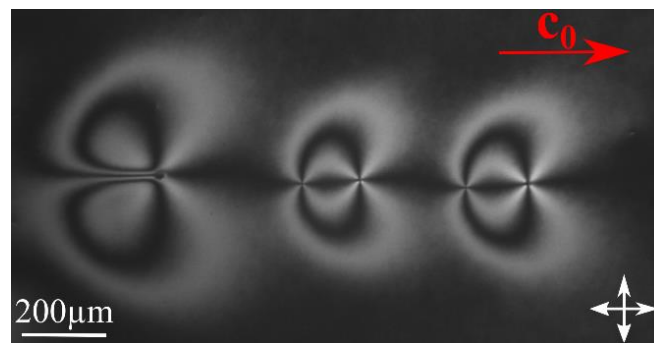


Figure 4.3 : Deux dipôles géants et une texture « papillon » alignés dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 , à l'interface d'un film nématique mince.

Nous avons suivi l'évolution de ces textures de biréfringence lorsque la densité des particules déposées est suffisante pour qu'elles puissent interagir aux temps longs. Quel que soit le type de géométrie élastique formée par les colloïdes, ceux-ci s'attirent bien à grande distance mais il apparaît une distance d'équilibre à laquelle ils se stabilisent. Comme le montre l'exemple de la Figure 4.3, les particules forment ensuite des chaînes alignées dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 avec une distance de séparation qui peut dépasser 200 fois la taille des colloïdes.

Il semble que les distorsions élastiques du vecteur directeur \mathbf{c} , présentes autour des billes à grande distance dans le plan, les empêchent de franchir une distance d'équilibre D . Ce résultat était un peu surprenant car nous pensions que la capillarité dominait totalement l'élasticité 2D. Pour préciser le rôle des effets élastiques du cristal liquide nématique, nous avons donc réalisé une série de petites expériences.

2.1.2. Rôle de l'élasticité dans le comportement des colloïdes :

Pour examiner la compétition entre forces élastiques et forces capillaires, nous avons suivi deux billes de $4\mu\text{m}$ de diamètre, piégées à l'interface d'un film nématique mince ($h_0 \approx 1\mu\text{m}$), formant des dipôles élastiques géants. La séquence représentée sur la Figure 4.4.a montre que le comportement des colloïdes à l'interface du nématique est gouverné par deux types d'interactions. La première est attractive à grande distance. Les dipôles géants s'attirent, après quelques minutes d'observation, pour s'aligner dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 . L'interaction change ensuite, à partir d'une certaine distance d'approche D de l'ordre de $250\mu\text{m}$, pour devenir répulsive. Cette distance D qui sépare les deux colloïdes à l'équilibre est approximativement égale à deux fois la distance d_e qui sépare le colloïde de son contre défaut [83]. D'ailleurs, la distance d_e ne change quasiment pas lors du rapprochement des particules.

Cette première constatation montre que l'interaction capillaire attractive est insuffisante pour surmonter les forces élastiques du cristal liquide nématique. Ceci est confirmé en chauffant l'échantillon pour passer en phase isotrope ($T \approx 40^\circ\text{C}$) où les deux particules seront soumises uniquement aux forces capillaires. Les billes commencent ainsi à s'attirer. Si on garde l'échantillon en phase isotrope, les particules continuent à s'attirer et elles finissent par entrer en contact, au bout de quelques minutes d'observation, comme le montre la Figure 4.4.b. En revanche, si on refroidit l'échantillon à température ambiante pour revenir en phase nématique avant le contact, les particules peuvent recommencer à se repousser en formant des distorsions élastiques, à grande échelle, en texture de dipôle géant. La Figure 4.4.c montre le passage d'un régime attractif entre les deux colloïdes, vers un régime répulsif lors de la transition de la phase isotrope vers la phase nématique. Ce scénario est observé seulement lorsque les deux colloïdes ne sont pas trop approchés avant la transition de phase isotrope-nématique ($D \gtrsim 200\mu\text{m}$). Dans le cas contraire, ils poursuivent, malgré les importantes déformations élastiques, leur rapprochement jusqu'au contact pour former un seul dipôle géant.

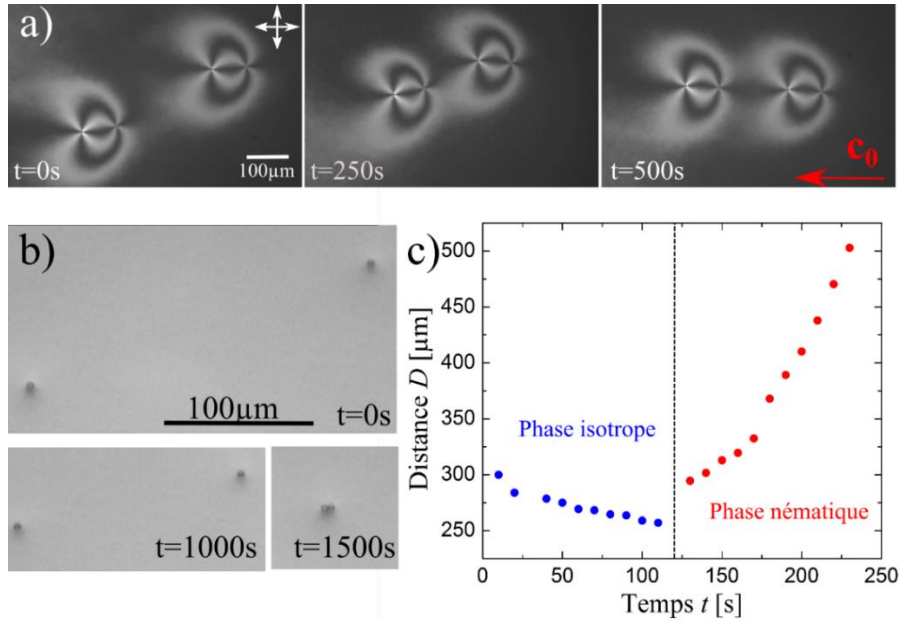


Figure 4.4 : Interactions entre des microsphères de $4\mu m$ de diamètre, piégées à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $h_0 \approx 1\mu m$. (a) En phase nématique, à température ambiante, les colloïdes forment des dipôles géants qui s'attirent jusqu'à une distance d'équilibre. Les dipôles géants, observés entre polariseur et analyseur croisés, s'alignent spontanément dans la direction du directeur c_0 . (b) En phase isotrope ($T \approx 40^\circ C$), les particules soumises uniquement aux forces capillaires, arrivent à entrer en contact (photos prises en lumière blanche). (c) L'évolution de la distance de séparation $D(t)$, au cours du temps, entre deux particules, en phase isotrope (en bleu) et en phase nématique (en rouge).

Ces simples expériences mettent en évidence le rôle primordial du nématique ainsi que la prédominance des interactions élastiques sur les interactions capillaires à grande distance lorsque les colloïdes sont piégés aux interfaces du film nématique mince. Dans la suite, nous étudions plus quantitativement cette compétition élasto-capillaire.

2.2. Forces d'interactions capillaires :

2.2.1. Approche théorique :

Dans une première étape, nous nous sommes intéressés à la force capillaire d'attraction entre deux microsphères (I et II) confinées dans un film nématique mince d'épaisseur inférieure à leurs tailles et séparées par une distance D , comme l'indique le schéma représenté sur la Figure 4.5.a. La méthode que nous avons suivie pour calculer cette interaction, est dérivée d'une approche utilisée par *Kralchevsky et al.* dans les références [94,103,104] pour déterminer l'interaction capillaire entre deux particules sphériques piégées dans un film mince de fluide simple.

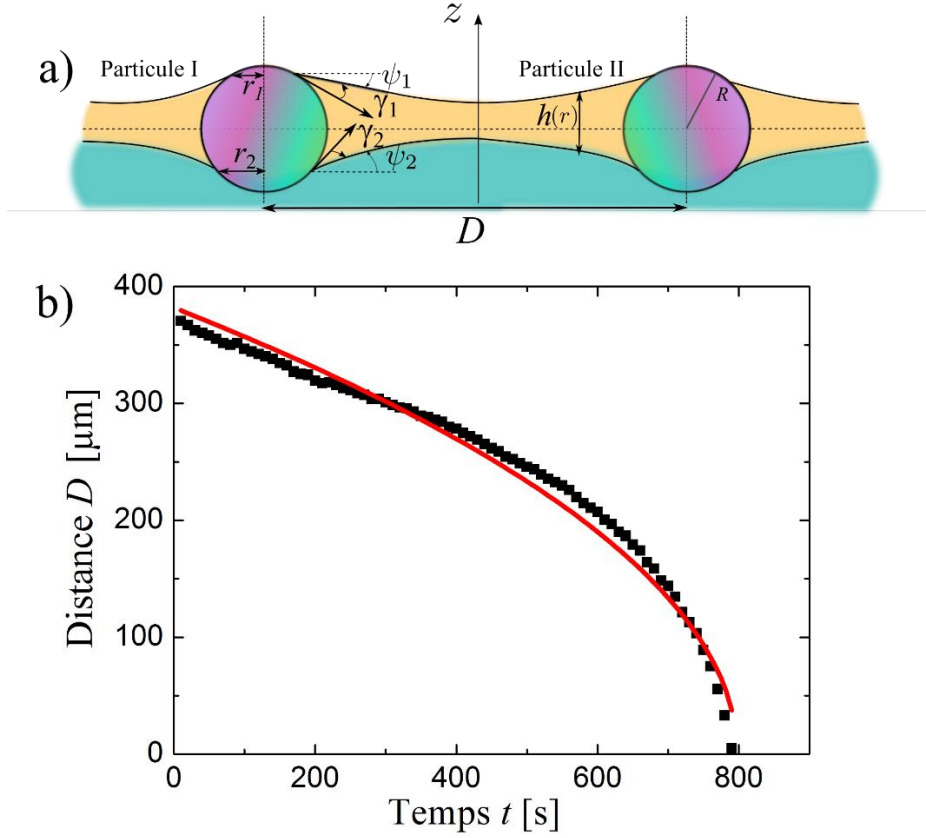


Figure 4.5 : (a) Vue de côté de deux particules de rayon R , confinées dans un film nématique mince, séparée par une distance D à l'équilibre. (b) Variation de la distance entre une paire de colloïde de $4\mu\text{m}$ de diamètre, au cours du temps lorsque le film nématique ($h_0 \approx 1\mu\text{m}$) est en phase isotrope. La ligne rouge représente un ajustement avec l'Eq (63), correspondant à une interaction capillaire.

Pour simplifier nos calculs, nous avons considéré une situation symétrique où les deux tensions de surfaces γ_1 et γ_2 sont égales ($\gamma \approx (\gamma_1 + \gamma_2)/2$, $r_1 = r_2 = r_0$ et $\psi_1 = \psi_2 = \psi$). La déformation axisymétrique de l'interface nématique $h(r)$ autour d'un colloïde isolé est donnée dans ce cas par : $h(r) = h_0 + A_{sy}K^0(qr)$, avec $q = \sqrt{-2\Pi/\gamma}$, où Π est la pression de disjonction du film nématique mince et K^0 est la fonction de *Bessel* modifiée de seconde espèce et d'ordre 0. La constante d'intégration A_{sy} peut-être déterminée en utilisant la relation de *Young Dupré* pour fixer l'angle de contact ϑ ($\vartheta = (\vartheta_1 + \vartheta_2)/2 \approx 35^\circ$, voir Figure 4.5.a) sur la ligne triple localisée en r_0 , avec $\psi = \vartheta + \chi$:

$$\tan \psi = \left. \frac{dh(r)}{2dr} \right|_{r_0}, \quad \sin \chi = \frac{h(r_0)}{R}, \quad \cos \chi = \frac{r_0}{R} \quad (58)$$

L'expression de la constante d'intégration A_{sy} s'écrit alors sous la forme suivante :

$$A_{sy} = \frac{-2 \tan \psi}{q K^1(qr_0)} = \frac{2}{q \tan(\vartheta + \chi) K^1(qr_0)} \quad (59)$$

A partir des équations (58) et (59), on obtient l'équation (60) à une seule variable χ qu'on résoudra numériquement pour déterminer théoriquement les valeurs de r_0 , ψ et A_{sy} :

$$qK^1(qR \cos \chi) \tan(\vartheta + \chi) (2R \sin \chi - h_0) - 2K^0(qR \cos \chi) = 0 \quad (60)$$

Dans l'hypothèse des petites déformations capillaires ($\tan \psi \approx \sin \psi$), le terme qr_0 sera très faible ($qr_0 \ll 1$). Nous pouvons donc simplifier nos calculs en considérant que $K^1(qr_0) \approx 1/qr_0$. La déformation de l'interface du film nématique devient dans ce cas $h(r) = h_0 - 2r_0 \sin \psi K^0(qr)$.

A ces conditions, la force d'attraction capillaire, entre les deux microsphères distantes de D , varie selon la forme suivante :

$$F_{cap} \propto -2\pi\gamma qr_0^2 \sin^2 \psi K^1(qD) \quad (61)$$

Cette équation est très sensible aux deux paramètres q et D . On peut alors distinguer plusieurs régimes en fonction de l'ordre de grandeur du facteur qD . Par exemple, lorsque $qD \ll 1$, on peut remplacer la fonction de Bessel $K^1(qD)$ par $1/qD$. L'équation (61) devient dans ce cas : $F_{cap} \propto -2\gamma r_0^2 \sin^2 \psi / D$. En revanche, lorsque $qD \geq 2$ la fonction de l'interaction capillaire F_{cap} décroît exponentiellement selon :

$$F_{cap} \propto -2\pi\gamma r_0^2 \sin^2 \psi e^{-qD} \quad (62)$$

La distance q^{-1} permet donc d'estimer la zone d'influence des forces capillaires. Cette valeur est très différente selon que l'on est en phase nématique ou isotrope.

2.2.2. Analyse de l'interaction capillaire en phase isotrope :

Précédemment, nous avons précisé que les particules sphériques, confinées dans le film nématique mince, continuent de se rapprocher en l'absence des forces élastiques, lorsque l'échantillon est chauffé et passe en phase isotrope. Il faut noter, par ailleurs, que la pression de disjonction Π dans ce cas sera négligeable puisque l'épaisseur du film en phase isotrope est de l'ordre du micromètre. Dans cette situation, il faut seulement tenir compte des effets gravitationnels dans l'expression de la longueur capillaire en phase isotrope q_I^{-1} (voir les chapitres 1 et 2). Elle sera alors exprimée en fonction de la tension de surface γ , de la différence des masses volumiques $\Delta\rho$ (à l'interface 5CB/air) et de l'accélération de pesanteur g : $q_I^{-1} = \sqrt{\gamma/\Delta\rho g}$. Si on considère $\Delta\rho \approx 10^3 \text{ kg/m}^3$ et $\gamma \approx 20 \text{ mN/m}$, on retrouve une longueur

capillaire en phase isotrope de l'ordre du millimètre ($q_I^{-1} \approx 1.4\text{mm}$), qui est très importante par rapport à celle en phase nématique ($q_N^{-1} \approx 0.02\text{mm}$ pour $h_0 = 1\mu\text{m}$). Dans ces conditions, nous nous situons dans le régime où $qD \ll 1$. La fonction de *Bessel* $K^1(qD)$ sera dans ce cas remplacée par $1/qD$. La force d'attraction capillaire en phase isotrope devient donc de la forme suivante : $F_{cap} \propto -2\pi\gamma r_0^2 \sin \psi^2 / D$.

Pour vérifier que cette force d'interaction est cohérente avec nos mesures expérimentales, nous nous sommes intéressés à la trajectoire de rapprochement $D(t)$ entre deux particules ($R = 2\mu\text{m}$) confinées dans un film mince en phase isotrope. Lorsqu'on applique la relation fondamentale de la dynamique sur une particule, nous pouvons déduire la trajectoire de la distance $D(t)$ au cours du temps : $F_{cap} = -F_v$ où F_v est la force de frottement qui s'écrit, à partir de la relation de *Stokes*, en fonction de la vitesse de la particule v et de la constante de friction ξ : $F_v = -\xi v$. Par une simple intégration, nous déduisant ainsi l'allure attendue de la trajectoire $D(t)$:

$$D(t) \propto \sqrt{\frac{8\gamma r_0^2 \sin \psi^2}{\xi}} \sqrt{t_0 - t} \quad (63)$$

où t_0 est une constante d'intégration.

Nous représentons alors sur la Figure 4.5.b, l'évolution expérimentale de la distance de séparation $D(t)$ au cours du temps, entre deux microsphères ($R = 2\mu\text{m}$) piégées à l'interface d'un film nématique mince ($h_0 \approx 1\mu\text{m}$) en phase isotrope ($T \approx 40^\circ\text{C}$). Cette trajectoire a été mesurée à partir d'une séquence d'images traitées à l'aide du logiciel ImageJ. Nous montrons que l'expression de l'équation (63) (représentée en rouge sur la Figure 4.5.b) ajuste correctement l'allure expérimentale de la distance de rapprochement $D(t)$. Ces résultats confirment donc la validité de l'équation de la force d'interaction capillaire entre les colloïdes en phase isotrope.

2.3. Forces d'interactions élastiques :

Dans une seconde étape, nous nous sommes intéressés aux forces d'interactions élastiques entre les colloïdes à l'interface d'un film nématique plus mince que leur taille. Nous avons alors considéré la situation simple de la Figure 4.6. Il s'agit de deux dipôles élastiques géants 1 et 2, alignés sur une même direction et séparés par une distance D . Les microsphères ($R = 2\mu\text{m}$) et leurs contre défauts, formant les dipôles géants, sont séparés à l'équilibre d'une distance d_i ($i=1,2$). Comme nous l'avons décrit dans la partie des observations expérimentales,

les dipôles géants vont commencer à s'attirer à grande distance jusqu'à atteindre une certaine distance d'équilibre D_e . Nous distinguons alors deux régimes différents selon la distance de séparation D .

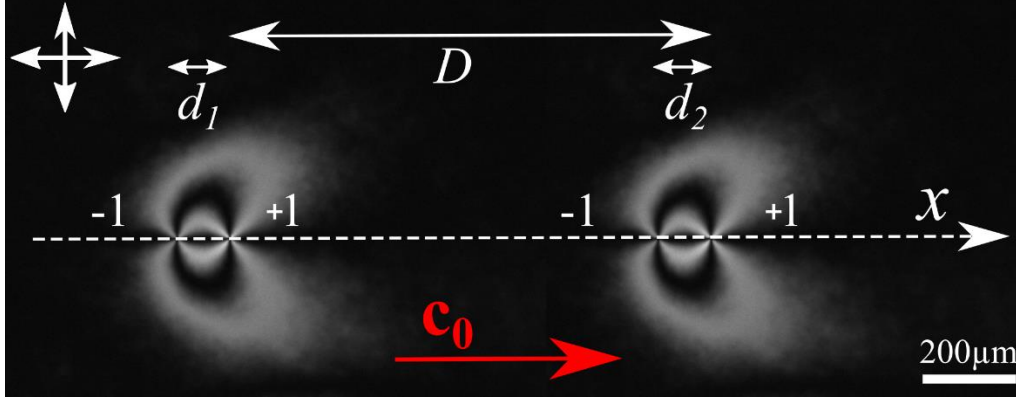


Figure 4.6 : Deux dipôles géants, observés entre polariseur et analyseur croisés, alignés selon l'axe des x et séparés par une distance D , à l'interface d'un film nématique mince. Les microsphères sont séparées de leurs contre défauts d'une distance d'équilibre d_i ($i=1,2$).

Lorsque les dipôles géants sont très loin ($D \gg 2d_i$), nous pouvons assimiler l'énergie d'interaction élastique entre eux, à l'énergie d'interaction élastique entre quatre disinclinaisons dans un film mince d'épaisseur h_0 . Rappelons que pour deux disinclinaisons de charge opposées $\pm m$, situées à une distance d dans un film nématique hybride d'épaisseur h , l'énergie d'interaction élastique s'écrit sous la forme suivante [6]: $E_{el} = \pi m^2 K h \ln(d/r_c)$, où K est la constante élastique et r_c est le rayon de coupure (typiquement de l'ordre du nm). En utilisant cette expression, nous pouvons déduire l'énergie d'interaction élastique entre deux dipôles géants ayant une distance colloïde-défaut fixe $d_1 = d_2 = d_e$, dont l'évolution en fonction de D est schématisée sur la Figure 4.7 :

$$E_{el1} = \pi K h_0 \ln \left(1 - \frac{d_e^2}{D^2} \right) \quad (64)$$

La force d'interaction élastique entre les deux dipôles géants à grande distance revient finalement à :

$$F_{el1} = 2\pi K h_0 \left(\frac{d_e^2}{D(D^2 - d_e^2)} \right) \quad (65)$$

Cette force est toujours attractive, et devrait donc conduire à un effondrement des dipôles. Cependant, cette force élastique n'est plus valable lorsque la distance de séparation D entre les colloïdes sera autour de $2d_i$. A courte distance l'énergie libre élastique du système

doit en effet dépendre du vecteur directeur \mathbf{n} , de l'épaisseur h et du gradient d'épaisseur ∇h . Nous avons donc utilisé l'Ansatz bidimensionnel décrit dans le chapitre précédent, pour déterminer l'énergie élastique à courte distance, en tenant compte de la déformation capillaire du film autour des colloïdes. La densité de l'énergie libre 2D du film nématique hybride distordu est [97,98]:

$$f_{2D} = \frac{1}{4} K (\nabla_{xy} \varphi)^2 + \frac{1}{2} K \left(\frac{\Theta + \mathbf{c} \cdot \nabla_{xy} h}{h} \right)^2 \quad (66)$$

où ∇_{xy} est le gradient à deux dimensions, $\varphi(x, y)$ est l'angle azimutal du vecteur directeur \mathbf{c} dans le plan xy ($\mathbf{c} = (\cos \varphi, \sin \varphi)$), $\Theta = \theta_p - \theta_h$ (voir chapitre 2) et K la constant élastique. L'énergie élastique qui dépend uniquement de la texture bidimensionnelle du vecteur directeur \mathbf{c} ($\varphi(x, y)$), à laquelle nous nous intéressons, est donnée pour chaque dipôle géant par :

$$F_{2D} = \iint \left(f_{2D} - \frac{K\Theta^2}{2h^2} \right) h(x, y) \, dx dy \quad (67)$$

Nous nous situons toujours dans la situation de la Figure 4.6 où les dipôles géant i ($i = 1, 2$) sont définis à partir de la distance d_i séparant la particule de leur contre défaut. Pour un dipôle isolé, cette distance prend une valeur qui correspond au minimum de l'énergie F_{2D} à l'équilibre. Dans le cas de deux dipôles en interactions situés à une distance D fixée et pour une épaisseur initiale h_0 , dans un premier temps, on minimise de la même façon (avec freefem++ et par éléments finis), l'énergie F_{2D} totale pour déterminer la texture et la configuration d'équilibre des défauts associés (ce qui correspond à obtenir les valeurs d_1 et d_2). Cette texture d'équilibre correspond à une énergie élastique totale $F_{2D}^{tot}(D)$. Dans un second temps, on calcule itérativement l'énergie élastique totale de l'ensemble des deux dipôles géants, en faisant varier la distance de séparation D . Finalement, pour avoir l'évolution de l'énergie d'interaction élastique E_{e12} entre les deux colloïdes uniquement, il suffit de soustraire de l'énergie totale F_{2D}^{tot} , l'énergie élastique obtenue pour deux défauts isolés.

Nous représentons alors sur la Figure 4.7, l'évolution de l'énergie d'interaction élastique E_{e12} entre deux microsphères de $4\mu\text{m}$ de diamètres, piégées dans un film nématique d'épaisseur $h_0 = 1.5\mu\text{m}$ en fonction de leur distance D . On retrouve bien que l'énergie est confondue avec E_{e11} à très grande distance. Par contre, à des distances de séparation $D \leq 500\mu\text{m}$ elle devient très différente et présente un minimum pour une distance D_e voisine de $400\mu\text{m}$ avant d'augmenter rapidement. La distance d_1 d'un dipôle isolé dans les mêmes conditions est de $170\mu\text{m}$, soit environ la moitié de D , ce qui correspond à nos observations

expérimentales (par ailleurs les simulations montrent également que les distances d'équilibre défauts colloïdes varient peu dans cette zone d'équilibre).

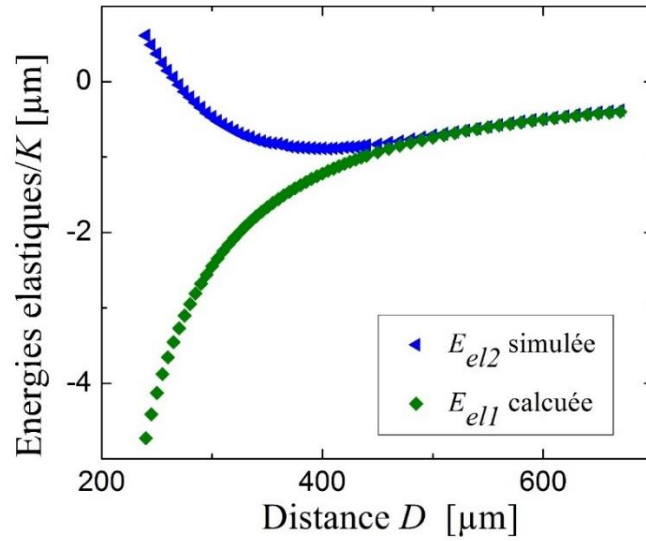


Figure 4.7 : Evolutions des énergies d'interactions élastiques, entre deux microsphères de $4\mu\text{m}$ de diamètre, piégées aux interfaces d'un film nématique d'épaisseur $h_0 = 1.5\mu\text{m}$, avec la distance D qui les sépare. La courbe E_{el1} , avec des losanges verts, correspond à l'énergie d'interaction élastique entre les deux dipôles géants formés par les colloïdes (Eq (64)) pour une épaisseur uniforme h_0 . La courbe E_{el2} , avec des triangles bleus, correspond à l'énergie élastique 2D en tenant compte de la déformation capillaire, obtenue à partir des simulations numériques.

L'élasticité nématique seule permet donc d'expliquer une bonne partie des résultats expérimentaux. En négligeant la capillarité cependant, elle ne permet pas d'expliquer certaines des observations rapportées dans la partie I.2.1 de ce chapitre. Nous avons donc fait un bilan plus complet des interactions entre deux particules en incluant les forces capillaires.

2.4. Bilan des forces élasto-capillaires :

Les forces capillaires rajoutent une interaction attractive correspondant à une force analytique : $F_{cap} \propto 2\gamma q r_0^2 \sin^2 \psi^2 K^1(qD)$.

A très grande distance ($D \gg 2d_i$), nous avons tracé sur la Figure 4.8.a l'évolution des valeurs absolues des deux forces d'interactions, capillaire (Eq(61)) et élastique (Eq(65)), avec la distance de séparation D . Notons que, d'après les résultats de notre étude théorique 2D, décrite dans le chapitre 3, la distance d'équilibre colloïde-défaut dans la géométrie du dipôle géant d_e est autour de $170\mu\text{m}$ pour une épaisseur $h_0 = 1.5\mu\text{m}$. Comme le montre la Figure 4.8.a, la force d'interaction élastique est largement plus importante que la force capillaire ce

qui prouve que l'interaction attractive, à longue distance, est pilotée principalement par les forces élastiques.

A courte distance, la force d'origine élastique peut être obtenue comme suit. Dans l'exemple précédent (film d'épaisseur $1.5\mu\text{m}$ et microsphères de $4\mu\text{m}$), l'énergie d'interaction calculée numériquement dans la figure 7 est ajustée par un polynôme de degré 5 en D . La dérivée de la loi polynômiale permet alors d'obtenir la force d'interaction élastique F_{el2} . Nous présentons sur la Figure 4.8.b, la somme des deux forces d'interaction capillaire (Eq(61)) et élastique (F_{el2}). L'analyse de la somme des forces indique deux états d'équilibre D_{e1} et D_{e2} , où la force totale est nulle, qui définissent trois régions distinctes.

Dans la première région 1 sur la Figure 4.8.b, lorsque $D > D_{e2}$, les deux forces d'interactions capillaires et élastiques sont de nature attractive, mais avec une force d'origine capillaire négligeable devant la force élastique. Le premier état d'équilibre stable D_{e2} correspond au premier minimum absolu de l'énergie d'interaction colloïdale et qui vaut approximativement $2d_e$. Ce résultat explique la stabilité des chaînes formées par les dipôles géants à l'interface du film nématique à l'équilibre. Les colloïdes venus de grande distance ne peuvent donc pas franchir spontanément cette distance d'équilibre D_{e2} .

La deuxième région 2 sur la Figure 4.8.b est définie par l'existence d'un point d'équilibre instable D_{e1} . Lorsque $D_{e1} < D < D_{e2}$, la force d'interaction élastique bascule pour devenir répulsive due aux importantes distorsions élastiques du vecteur directeurs \mathbf{c} autour des colloïdes. La force d'interaction colloïdale totale est alors de nature répulsive. Ce résultat confirme également nos observations expérimentales. Lorsqu'on chauffe l'échantillon pour passer en phase isotrope ($T \approx 40^\circ\text{C}$) et qu'on laisse les colloïdes s'attirer par capillarité à une distance $D < 2d_e$, le système bascule du régime attractif en phase isotrope vers un régime répulsif lorsqu'on revient en phase nématique (voir Figure 4.4.c).

Dans la troisième région 3, lorsque $D < D_{e1}$, la force capillaire gagne devant la force élastique et la force d'interaction totale devient de nature attractive. En effet, à courte portée ($qD \geq 2$) la force capillaire décroît exponentiellement selon l'équation (62). A cette échelle, la force d'interaction capillaire devient prédominante devant la force élastique. Ce qui explique pourquoi les colloïdes continuent de s'attirer, malgré les fortes distorsions élastiques du directeur en phase nématique, si on les laisse dépasser une distance de séparation $D < D_{e1}$ en

phase isotrope. Ils entrent finalement en contact à l'équilibre, pour former un seul dipôle élastique géant (deux particules + un défaut).

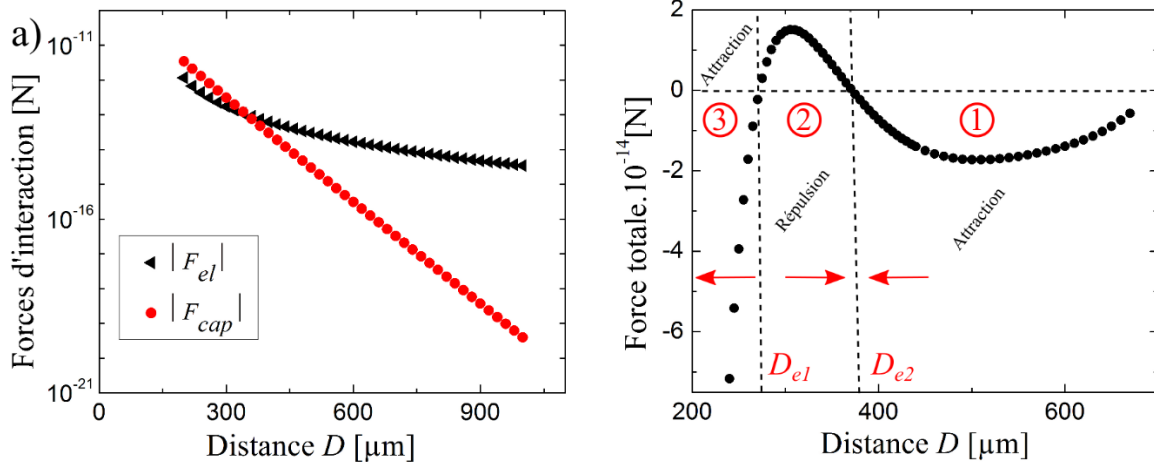


Figure 4.8 : L'évolution des forces d'interactions entre deux colloïdes ($4\mu\text{m}$) formant deux dipôles élastiques géants à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $h_0 = 1.5\mu\text{m}$. (a) La force élastique $|F_{el}|$ de l'équation (65) (triangles noirs) et la force capillaire $|F_{cap}|$ de l'équation (61) (cercles rouges), représentées dans une échelle logarithmique en fonction de la distance de séparation D . (b) La variation de la force totale (capillaire Eq(61) + élastique (simulation), avec la distance de séparation des particules D .

Ces résultats, très originaux, permettent d'expliquer l'ensemble des observations expérimentales faites sur les microsphères. A grande distance, les interactions élastiques dominent et favorisent l'alignement et le rapprochement des dipôles élastiques géants. Les microsphères formant des dipôles élastiques géants s'alignent alors dans la direction du vecteur directeur \mathbf{c}_0 , sous forme de chaînes de particules séparées par une distance d'équilibre $D_{e2} \approx 2d_e$, due principalement aux interactions élastiques. Les films minces nématiques permettent donc de produire de l'auto-organisation colloïdale à de très grandes échelles. Cependant si les forces élastiques restent répulsives à courte distance, les interactions capillaires, attractives, augmentent fortement et il existe une seconde distance instable D_{e1} en deçà de laquelle la capillarité domine et conduit à l'effondrement de ces structures colloïdales.

Ce bilan a été fait sur des sphères mais quelques questions se posent. Est-ce que ce bilan des forces reste valable quelques soit la taille et la forme des colloïdes piégés ? Existe-il des situations où les interactions capillaires entre les particules peuvent gagner devant les forces élastiques à toutes les échelles ?

II. Facteurs d'influence des interactions élastocapillaires :

1. Rôle de la forme et de la taille des colloïdes :

Dans le but d'étudier l'influence de la forme des particules sur les interactions colloïdales, nous nous sommes intéressés au comportement collectif des microcylindres de verre, de $6\mu\text{m}$ de diamètre et de longueur différentes ($L_{min} = 20\mu\text{m}$), à l'interface du cristal liquide nématique. Nous rappelons que, comme les particules sphériques, les microcylindres à ancrage homéotrope déforment le directeur à l'interface du nématique, pour former des dipôles élastiques qui dépendent de l'épaisseur du film. Ces textures élastiques, décrites dans le chapitre précédent, s'auto-organisent à l'interface du nématique pour minimiser l'énergie totale du système, sous l'effet des forces élastiques et capillaires.

1.1. Colloïdes de forme anisotrope à l'interface d'un film nématique

épais :

Lorsque l'épaisseur du film nématique est suffisamment grande devant la taille des cylindres, ces derniers créent à leurs voisinages, leurs défauts associés pour former des dipôles élastiques courts, parallèles ou antiparallèles au directeur \mathbf{c}_0 . Les dipôles élastiques orientés dans le même sens (parallèles ou antiparallèles à \mathbf{c}_0), s'attirent à longue distance pour se coller par leurs extrémités et former des chaînes de cylindres alignées dans la direction de \mathbf{c}_0 , comme le révèle la séquence de la Figure 4.9.a. L'auto-organisation des colloïdes sous forme de chaînes dans la direction du directeur est due aux forces élastiques. Nous avons testé ce résultat, en examinant le comportement des cylindres à l'interface d'un film nématique en phase isotrope, en formant initialement des dipôles parallèles en phase nématique. Comme le montre la Figure 4.9.c, les cylindres s'attirent latéralement par leurs côtés sous l'effet des interactions capillaires. Ils ne s'auto-organisent plus alors en chaînes en l'absence des forces élastiques.

D'autre part, les cylindres formant des dipôles antiparallèles, orientés dans deux sens contraires, s'attirent par leurs côtés latéraux, pour former des chaînes de colloïdes inclinées par rapport à \mathbf{c}_0 , schématisées sur la Figure 4.9.b et d.

Nos observations expérimentales sont très proches de celles de la référence [51], décrivant le comportement des microcylindres à l'interface d'un film nématique hybride, étalé sur une lame de verre traitée. Néanmoins, les auteurs ont uniquement étudié la situation des dipôles orientés dans le même sens. Dans la gamme des fortes épaisseurs, les deux types

d'interactions élastiques et capillaires sont de natures attractives, comme le cas des microsphères. Seulement, la forme anisotrope des colloïdes engendre une force capillaire plus importante entre eux. Dans la référence [51], un simple calcul du potentiel d'interaction élasto-capillaire a été mis en évidence pour comparer entre les forces d'interactions élastiques et capillaires, entre deux cylindres A et B :

$$U_{tot} = -K(LR^2)r^{-3} - 2\pi\gamma H_p^2 \cos(2\varphi_A - 2\varphi_B)L^4r^{-4} \quad (68)$$

Le premier terme de cette expression correspond à l'interaction dipolaire élastique de nature attractive du cristal liquide nématique, où K est la constante élastique, L et R sont respectivement la longueur et le rayon des cylindres et r est la distance séparant les deux centres des cylindres A et B. Ce potentiel élastique vaut $2.8 \cdot 10^1 k_B T$ lorsque les deux cylindres de rayon $5\mu\text{m}$ et de longueur $25\mu\text{m}$ sont séparés par une distance $r = 110\mu\text{m}$. Le second terme du potentiel est celui de l'interaction capillaire quadripolaires où H_p est la déformation quadripolaire due au confinement des cylindres à l'interface, φ_A et φ_B sont respectivement les angles d'orientation des cylindres A et B et γ est la tension de l'interface 5CB/air.

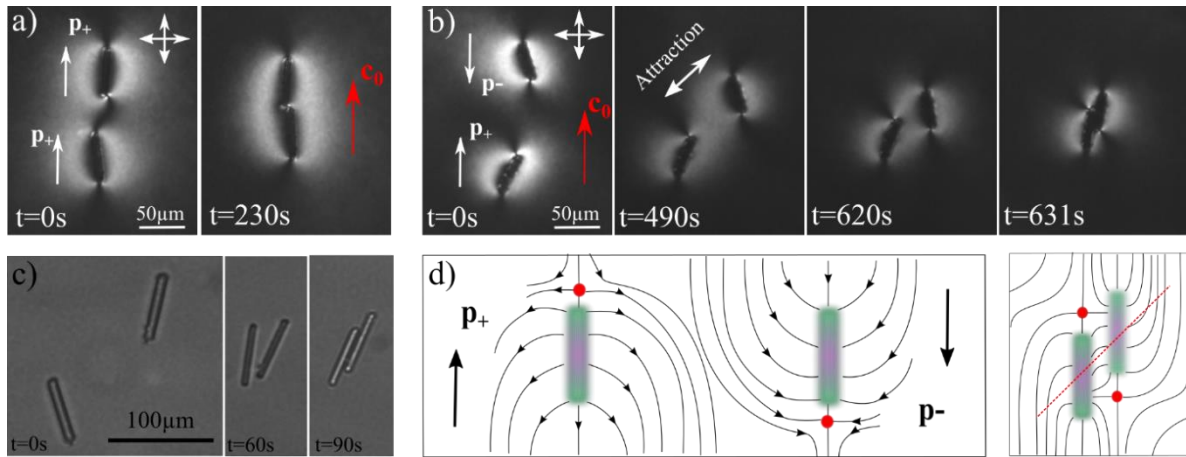


Figure 4.9 : Différentes interactions entre des microcylindres de $6\mu\text{m}$ de diamètre, piégés dans un film nématique d'épaisseur $h_0 = 10\mu\text{m}$ et observés entre polariseur et analyseur croisés. (a) Deux dipôles élastiques parallèles s'attirent par leurs extrémités pour former des chaînes dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 . (b) Deux dipôles antiparallèles, orientés dans deux sens contraires s'attirent par leurs côtés pour former des chaînes inclinées par rapport à \mathbf{c}_0 . (c) Deux cylindres, formant des dipôles parallèles à l'interface d'un film nématique, s'attirent latéralement lorsqu'on chauffe le film pour passer en phase isotrope (d) Schématisation de la séquence (b).

Cette interaction est largement plus grande que l'interaction élastique et elle vaut $1.8 \cdot 10^3 k_B T$ entre deux cylindres séparés de $r = 110\mu\text{m}$. Les auteurs ont ainsi montré que les forces d'interactions capillaires, dans le cas des colloïdes cylindriques, sont fortement dominantes

devant les forces d'interactions élastiques. Par conséquent, l'attraction des microcylindres à l'interface du nématique est principalement piloté par les forces capillaires. Cependant, leur alignement dans la direction de l'axe facile du nématique est due aux forces élastiques. De ce fait, on prévoit une force d'interaction capillaire plus importante entre les cylindres, que celle qui existe entre les colloïdes sphériques aux faibles épaisseurs. La question pertinente qui se pose est alors : Les forces d'interactions capillaires arrivent-t-elles à gagner devant les forces élastiques lorsque les colloïdes cylindriques sont confinés dans un film nématique mince ?

1.2. Colloïdes de forme anisotrope à l'interface d'un film nématique

mince :

Nous avons étudié, précédemment, dans le chapitre 3, le rôle de la forme des colloïdes sur les textures élasto-capillaires lorsque le film nématique est d'épaisseur inférieure à la taille des colloïdes. Nous avons alors conclu que l'anisotropie de la forme des particules modifie légèrement le profil de l'épaisseur du film autour des inclusions, mais à grande distance la déformation principale est équivalente à celle d'une sphère. Par ailleurs, nous retrouvons les deux principales textures élasto-capillaires : le dipôle géant et la texture « papillon ».

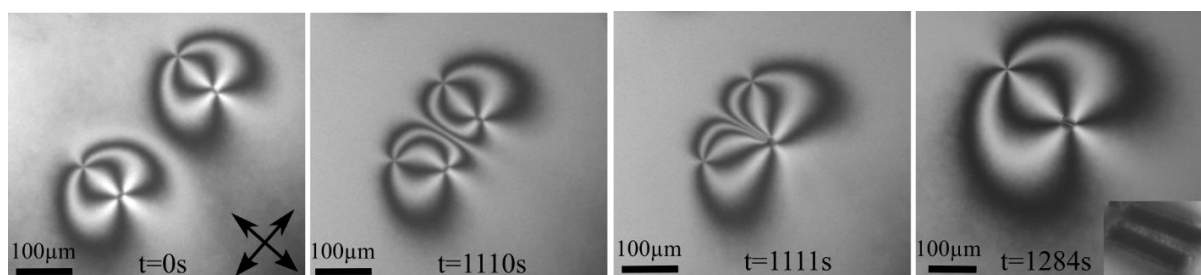


Figure 4.10 : Interactions entre deux microcylindres de $6\mu\text{m}$ de diamètre, confinés dans un film nématique mince d'épaisseur $h_0 \approx 2.5\mu\text{m}$. (a) Les deux cylindres, forment des dipôles géants à l'interface du nématique, s'attirent à grande distance et arrivent à entrer en contact au bout de quelques minutes. L'attraction se fait latéralement et les colloïdes s'attirent par leurs côtés. L'attraction est pilotée par la force capillaire car les cylindres s'attirent de la même manière lorsqu'ils sont piégés à l'interface du film nématique en phase isotrope (b).

Les cylindres piégés aux interfaces du film nématique mince, commencent tout d'abord à s'attirer à grande échelle, sous l'effet des deux interactions capillaire et élastiques, à l'exemple des microsphères. Cependant, malgré les importantes distorsions élastiques du vecteur directeur \mathbf{n} , autour des cylindres, ils continuent de se rapprocher jusqu'à ce qu'ils entrent en contact. On montre sur la Figure 4.10 un exemple de deux cylindres ($R = 6\mu\text{m}$) formant deux dipôles élastiques géants, à l'interface d'un film mince de 5CB, qui s'attirent au

bout de quelques minutes. Contrairement à la situation des films épais, les cylindres ne forment plus des chaînes parallèles au directeur \mathbf{c}_0 , mais ils s'attirent latéralement, comme le montre l'Inset de la Figure 4.10. Ces observations expérimentales, montrent que, lorsqu'il s'agit des particules de formes cylindriques se sont les interactions capillaires qui gagnent à toutes les échelles devant les interactions élastiques. La force dominante dans ce cas est plutôt la force d'interaction capillaire contrairement au cas des particules sphériques.

1.3. Rôle de la taille des particules :

Le long de nos travaux expérimentaux, nous avons utilisé des colloïdes de différentes tailles, variant entre 1 et 20 μm de diamètre. Le confinement d'une particule de grosse taille, entraîne une déformation capillaire plus importante du film nématique mince, à une épaisseur initiale donnée. Nous observons par conséquent, une augmentation de taille des textures élasto-capillaires. Cependant, quelle que soit la taille du colloïde piégé, son comportement individuel reste identique et seuls les seuils d'épaisseurs attendus doivent varier en fonction de la taille. Par ailleurs, les déformations capillaires du film nématique autour des colloïdes de grosses tailles, sont plus importantes ce qui augmente les forces d'interactions capillaires entre les particules piégées. Par conséquent, nous avons prévu une modification du comportement collectif des colloïdes de grande taille, à l'exemple des particules cylindriques. D'un autre côté, nos observations expérimentales montrent le contraire et le comportement collectif des colloïdes de 20 μm de diamètre, par exemple, est semblable à celui des microsphères de 4 μm de diamètre, décrit dans les paragraphes précédents. Les colloïdes confinés aux interfaces du film nématique mince, s'attirent à grande distance grâce aux deux forces d'interactions capillaires et élastiques. Les importantes distorsions élastiques du directeur autour des particules les empêchent ainsi de dépasser une certaine distance de rapprochement stable D , à l'équilibre. Les dipôles élastiques géants et les textures « papillon » formées, suite au confinement des colloïdes, s'alignent au cours du temps dans la direction du directeur \mathbf{c}_0 . Finalement, les forces d'interactions capillaires n'arrivent pas à surmonter les forces d'interactions élastiques, qui restent importantes dans le cas des colloïdes de cette taille (20 μm).

Néanmoins, ces observations ne prouvent pas que le rôle de la taille des colloïdes piégés puisse être négligé. Il existe certainement une taille de transition, pour laquelle les colloïdes peuvent s'attirer à courte échelle, jusqu'à ce qu'ils entrent en contact, comme la situation des microcylindres. En effet, les particules cylindriques entraînent une importante déformation

capillaire anisotrope du film nématique, mais qu'on peut considérer radiale à large distance. Par conséquent, les interactions capillaires augmentent fortement par rapport à celles des sphères et dominent les interactions élastiques au-delà de la distance d'équilibre élastique. En partant de ce raisonnement, nous pouvons prévoir un basculement des interactions colloïdales, à partir d'une certaine taille de colloïde, où les forces d'interactions capillaires deviennent dominantes.

2. Rôle de l'humidité dans l'air :

Nous avons mentionné dans les chapitres précédents, que nos films nématiques sont préparés dans des cuves qui seront fermées, dans la plupart des expériences, pour assurer la stabilité des films sur des temps longs. Nous rappelons que les fonds des cuves et des couvercles sont constitués par des lamelles de verre qui permettent l'observation en microscopie optique.

L'étude des interactions colloïdales à l'interface des films nématiques nécessite, dans certains cas, le retrait du couvercle de la boîte. En effet, cette étude du comportement collectif des colloïdes est réalisée sur des durées de temps plus longues. Par conséquent, une petite quantité d'eau de la solution aqueuse de PVA, en dessous du film nématique, s'évapore au cours du temps. Ceci entraîne la formation d'une buée sur le fond du couvercle qui perturbera nos observations microscopiques.

Il faut noter alors que toutes les observations expérimentales décrites précédemment dans ce chapitre se sont déroulées à l'interface des films nématiques situés dans des boîtes ouvertes, sans couvercle. Nous avons cependant constaté quelques modifications du comportement collectif des colloïdes lorsqu'on ferme les boîtes contenant les films.

2.1. Observations expérimentales :

Lorsque les colloïdes sont piégés à l'interface d'un film nématique dans une boîte fermée, nous avons constaté, dans certains cas, la présence d'une nouvelle force d'interaction supplémentaire de nature répulsive entre les particules. Une série de tests nous ont donc permis de préciser cette force :

2.1.1. Expérience n°1 :

La séquence représentée sur la Figure 4.11.a, montre deux dipôles élastiques de sens différents, formés par des colloïdes cylindriques piégé à l'interface d'un film nématique épais, placés initialement dans une boîte ouverte, sans couvercle.

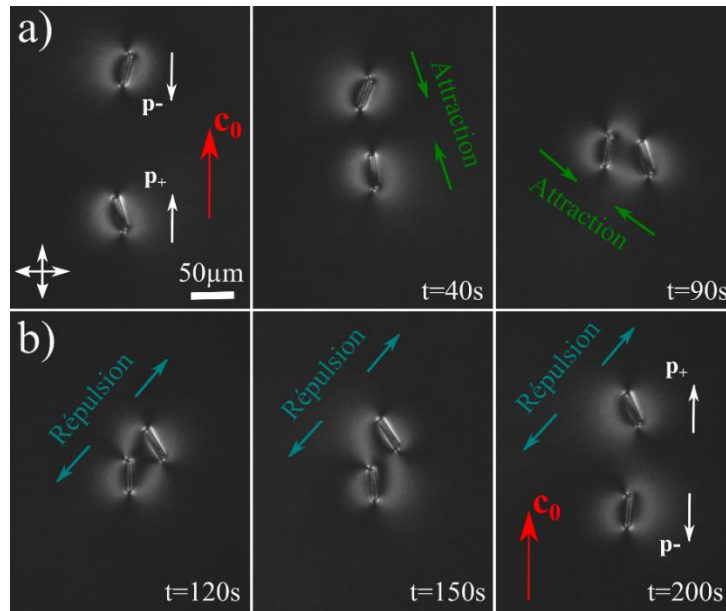


Figure 4.11 : Un dipôle parallèle et un dipôle antiparallèle, formés par des cylindres de $6\mu\text{m}$ de diamètre, à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $h_0 \approx 11\mu\text{m}$. (a) Les deux dipôles, de sens contraires, s'attirent lorsque la boîte contenant le film nématique est ouverte. (b) Une fois la boîte est fermée, les deux dipôles commencent rapidement à se repousser.

Nous observons alors sous microscope polarisant, les deux cylindres qui commencent à s'attirer. Si nous gardons la boîte ouverte, les cylindres vont se coller au bout de quelques temps, pour former des chaînes inclinées par rapport au directeur, comme nous l'avons précisé antérieurement. Par contre, si nous remettons le couvercle pour fermer la boîte, les cylindres n'arrivent plus à se coller. Nous montrons sur la séquence de la Figure 4.11.b, les deux dipôles élastiques qui commencent à se repousser très loin, une fois la boîte fermée.

2.1.2. Expérience n°2 :

Nous resterons dans le cas des films nématiques épais. Nous observons sur la séquence de la Figure 4.12.a, deux dipôles parallèles, piégés à l'interface d'un film nématique épais, placé dans une boîte initialement ouverte. Au bout de quelques minutes d'observation, les deux cylindres s'attirent et forme une chaîne orientée dans la direction du directeur. Une fois la chaîne formée, nous couvrons la boîte contenant le film. Nous constatons rapidement par la suite, la chaîne des particules qui se désagrège. La séquence de la Figure 4.12.b montre les

deux dipôles parallèles, formant une chaîne lorsque la boîte était ouverte, se repoussent à grande distance, dès qu'on ferme la boîte.

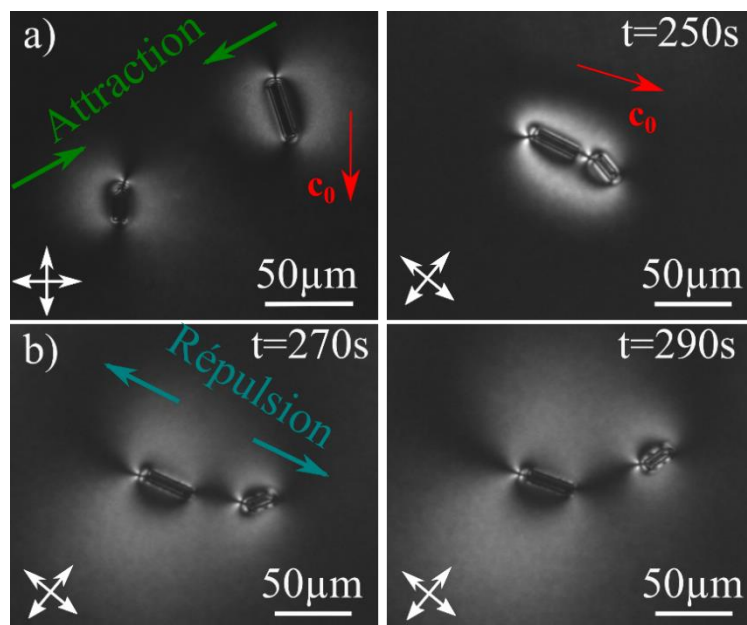


Figure 4.12 : Deux dipôles parallèles au directeur \mathbf{c}_0 , formés par des cylindres de $6\mu m$ de diamètre, observés entre analyseur et polariseur croisés à l'interface d'un film nématique d'épaisseur $h_0 \approx 11\mu m$. (a) Les deux dipôles s'attirent pour former une chaîne orientée dans le sens du directeur \mathbf{c}_0 , lorsque la boîte contenant le film nématique est ouverte. (b) Une fois la boîte fermée, les deux dipôles se repoussent et la chaîne est cassée.

2.1.3. Expérience n°3 :

Nous testerons dans cette expérience la situation des films nématiques mince ($2R > h_0$). La séquence représentée sur la Figure 4.13 présente deux dipôles géants formés par des colloïdes cylindriques piégés à l'interface d'un film nématique mince et placés dans une boîte fermée. Les deux cylindres s'attirent sous l'effet des importantes interactions capillaires, pour former un seul dipôle géant. L'Insert de la Figure 4.13 montre les deux cylindres quasiment collés. Contrairement à la situation du film nématique placé dans une boîte ouverte (voir Figure 4.10), les deux cylindres dans ce cas sont séparés par une petite distance de quelques micromètres, qui correspond à la présence d'un défaut topologique. Ce dernier, disparaît dès qu'on enlève le couvercle de la boîte. Ainsi, les cylindres se collent et on n'observe plus une distance de séparation entre eux.

2.1.4. Expérience n°4 :

Cette dernière expérience consiste à rajouter des cristaux d'un sel déshydraté (dessicant), qui absorbent l'humidité, à l'intérieur de la boîte contenant le film nématique. Nous

avons alors testé cette astuce dans le cas des cylindres piégés à l'interface d'un film nématique épais. Nous avons donc mis les cristaux du sel à côté du film nématique et nous avons ensuite fermé la boîte. Les cylindres, à ces conditions, se comportent comme si la boîte était ouverte. Les interactions répulsives observées entre les colloïdes, décrites dans les expériences précédentes, n'existaient plus. Les cylindres arrivent ainsi à s'attirer pour former des chaînes parallèles au directeur, lorsqu'il s'agit des dipôles orientés dans le même sens, et des chaînes inclinés par rapport au directeur lorsque les dipôles sont de sens contraires.

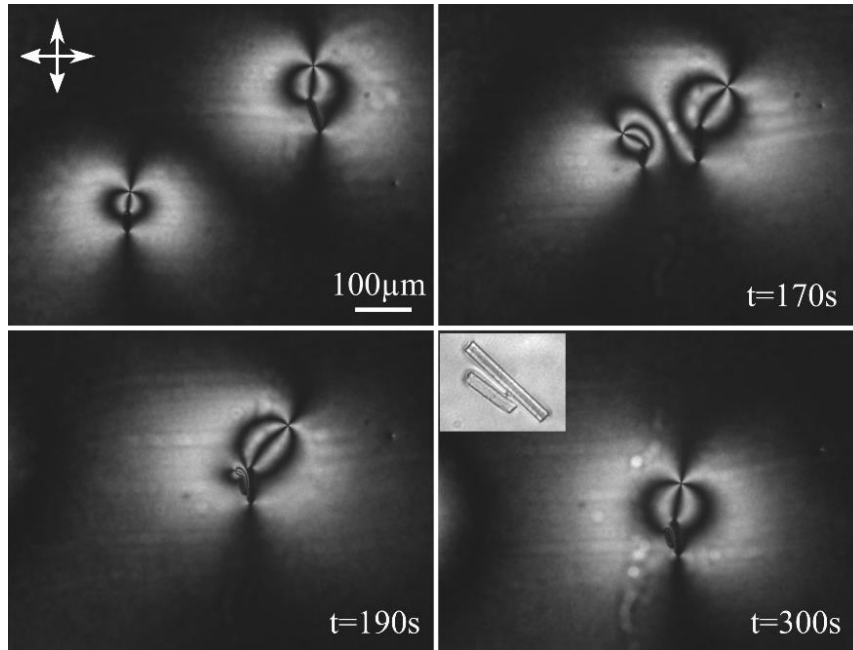


Figure 4.13 : Deux dipôles géants formés par des cylindres de $6\mu\text{m}$ de diamètre, à l'interface d'un film nématique mince d'épaisseur $h_0 \approx 3\mu\text{m}$, placé dans une boîte en plastique fermée. Les deux cylindres s'attirent latéralement par leurs côtés, pour former un seul dipôle géant. L'insert de la dernière photo, montre les deux cylindres en lumière blanche, séparés par une petite distance de quelques micromètres qui correspond à la présence du défaut topologique, contrairement à la situation de l'insert de la Figure 4.10 où les deux cylindres sont collés.

2.2. Discussion :

Les observations que nous venons de présenter mettent en évidence l'effet de la vapeur d'eau dans l'air sur le comportement collectif des colloïdes. En effet, lorsque les colloïdes sont piégés dans un film nématique confiné entre la solution du PVA et l'air humide (la boîte contenant le film est fermée et la pression de vapeur saturante de l'eau est atteinte), une force d'interaction supplémentaire de nature répulsive entre en compétition avec les forces d'interactions élastique et capillaires. Nous avons vu dans l'expérience n°4 que cette force est absente lorsqu'on rajoute du sel absorbant l'humidité dans la boîte.

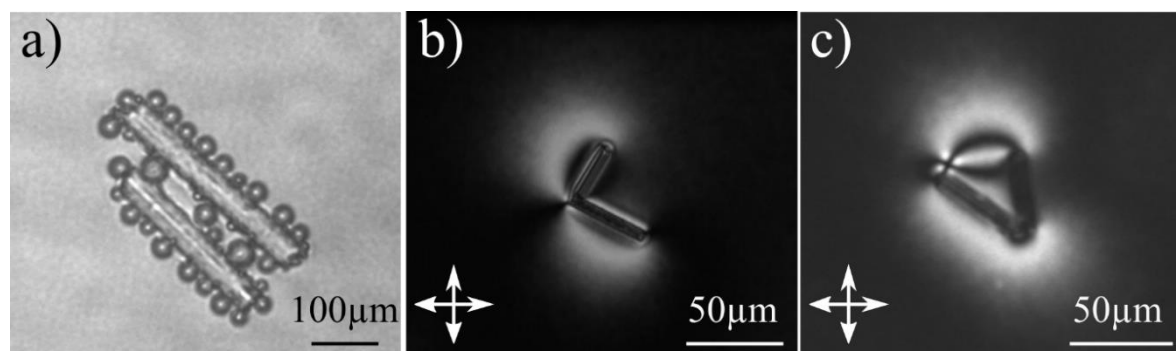


Figure 4.14 : Comportement des colloïdes cylindriques à l'interface 5CB/air humide. (a) apparition des micro-bulles à la surface des cylindres quand on ferme la boîte contenant le film nématique. (b, c) Des cylindres se collent en formant la lettre « V » lorsque l'air au-dessus du film nématique est humide.

Durant les observations expérimentales, nous remarquons également des micro-bulles qui peuvent apparaître à l'interface 5CB/air et aussi à la surface des colloïdes piégés (voir Figure 4.14.a), une fois la boîte contenant le film nématique fermée. Ces petites bulles disparaissent rapidement au bout de quelques secondes. Nous pensons alors que la présence des molécules d'eau dans l'air hydrate les surfaces supérieures des colloïdes cylindriques. Plusieurs hypothèses sont alors envisagées. L'humidité dans l'air peut modifier les propriétés du mouillage aux surfaces des particules ainsi que l'angle de contact qu'ils font à l'interface du film nématique. Une telle modification peut agir sur les forces d'interactions élasto-capillaires entre les colloïdes. D'autre part, les colloïdes piégés à l'interface donnent, généralement, naissance à des dipôles électriques. La valeur de ces dipôles et leurs interactions dépendent, non seulement, de la constante diélectrique de l'air mais aussi de la charge des particules si elles sont hydratées. Ceci peut engendrer une force électrostatique supplémentaire de nature répulsive entre les colloïdes.

Il faut noter, en revanche, que ce phénomène n'est observé que dans le cas des colloïdes cylindriques et que les interactions colloïdales entre les microsphères, décrites au début du chapitre, reste inchangées en présence de la vapeur d'eau dans l'air. Nous pourrions expliquer qualitativement cet aspect physique. En effet, la surface chargée d'un colloïde de forme sphérique, piégé à l'interface 5CB/air humide, est insuffisante pour créer une force d'interaction électrostatique considérable, si on la compare à la surface d'un microcylindre de longueur minimale $L_{min} = 20\mu\text{m}$. Par conséquent, cette force supplémentaire répulsive sera négligeable dans le cas des colloïdes sphériques.

Par ailleurs, lorsque les colloïdes cylindriques sont piégés dans un film nématique épais, la force électrostatique domine devant les interactions capillaires, en présence de la vapeur d'eau dans l'air. Les cylindres se repoussent très loin, et n'arrivent généralement pas à se coller, comme nous l'avons indiqué dans les deux premières expériences (voir Figure 4.11.b et Figure 4.12.b). Notons par contre que la force électrostatique augmente avec la quantité de vapeur qui existe dans la boîte fermée. Ainsi, nous distinguons quelques cas particuliers, où la force électrostatique est moins importante que les interactions capillaires. Les cylindres dans ce cas s'attirent. Néanmoins, quelle que soit la nature des dipôles élastiques formés par les colloïdes, ces derniers ne s'arrangent plus en chaînes alignées dans la direction du directeur, mais ils constituent des agrégats qui ont la forme de la lettre « V », à l'exemple de la Figure 4.14.b et c.

III. Conclusion :

En conclusion, nous avons décrit dans ce chapitre le comportement collectif des colloïdes micrométriques à l'interface d'un film nématique hybride. Nous avons en particulier étudié la compétition entre les interactions élastiques et les interactions capillaires entre des paires de particules. Cette compétition dépend de plusieurs facteurs. Le premier facteur étudié est bien sûr l'épaisseur du film nématique et la déformation capillaire. Nous avons alors analysé en détail la compétition entre les forces élastiques et les forces d'interactions capillaires, lorsque des microsphères sont piégées à l'interface d'un film nématique d'épaisseur inférieure à leurs tailles. Cette compétition est également sensible à la taille et la forme des colloïdes utilisés. Par exemple, dans le cas de microcylindres assez longs les forces capillaires semblent toujours dominer quelle que soit l'épaisseur du film nématique. Finalement, nous avons mis en évidence et exploré la présence d'une force électrostatique supplémentaire présente lorsque l'humidité augmente dans l'air. Cette force modifie le comportement des colloïdes à l'interface du film nématique

Conclusion générale

L'objectif principal de ces travaux de thèse de Doctorat était d'étudier le comportement des microparticules colloïdales, confinées aux interfaces d'un film nématique mince de cristal liquide nématique.

Dans un premier temps, nous avons commencé par développer un système expérimental simple afin de réaliser un film nématique hybride, d'épaisseur homogène et stable au cours du temps. Différentes méthodes expérimentales, basées sur la mesure de la biréfringence, ont été utilisées pour déterminer avec précision l'épaisseur des films nématiques hybrides. Par la suite, nous avons analysé de nouveaux phénomènes résultant du confinement des colloïdes aux interfaces d'un film plus mince que leur taille, en particulier l'apparition de nouvelles textures nématiques. Ces observations ont montré, d'une part, la déformation des interfaces du cristal liquide autour des colloïdes. D'autre part, elles ont révélé l'existence de deux nouvelles géométries élastiques différentes : le dipôle géant et la texture « papillon », qui sont caractérisées par une distorsion élastique du vecteur directeur à grande distance aux voisinages des particules. La première analyse qualitative a montré qu'il n'y a pas de couplage direct entre la déformation capillaire du film et la distorsion élastique du directeur. Pour cette raison, les deux phénomènes ont pu être étudiés séparément.

Les mesures expérimentales du retard optique ont montré un profil radial et axisymétrique de l'épaisseur du film autour des colloïdes. Quelle que soit la texture élastique formée autour de la particule, la déformation capillaire du film nématique est quasiment la même. Nous avons développé un modèle rendant compte de la déformation capillaire autour d'une particule sphérique. L'exploitation théorique des données expérimentales nous a amené à déterminer l'expression quantitative de la déformation de surface et vérifier la compatibilité du modèle théorique avec le profil expérimental.

Une fois la déformation capillaire du film autour des colloïdes est bien expliquée, nous nous sommes focalisés sur les distorsions élastiques du vecteur directeur autour de ces nouvelles géométries élasto-capillaires. Les cartes du vecteur directeur et du retard optique ont montré que les deux textures élastiques découvertes sont dues à la déformation capillaire du film autour des colloïdes. Lorsque l'épaisseur du film nématique est inférieure à la taille des particules piégées, la déformation des interfaces, causée par ces dernières, a tendance à imposer une orientation radiale au vecteur directeur à grande échelle à partir de la particule. Cette

orientation imposée, entraîne une importante déformation élastique du directeur dans le film nématique hybride, et donne naissance aux deux textures typiques observées : celle du dipôle élastique géant et celle de la texture « papillon » autour des particules. Ces deux géométries élastiques sont très sensibles à l'épaisseur initiale du film, ce qui nous a poussés à étudier expérimentalement leur évolution en fonction de l'épaisseur à l'aide d'une mini-cuve de *Langmuir*.

Par ailleurs, en couplant la capillarité et l'élasticité, nous avons exploité un simple Ansatz bidimensionnel pour expliquer théoriquement l'évolution des textures élastique 2D. Tous les résultats expérimentaux ont été donc retrouvés numériquement (l'évolution des textures, les figures de biréfringences...). Cette étude 2D était, par contre, insuffisante pour comprendre la métastabilité des géométries élastiques. Nous avons alors étudié la déformation élastique 3D du vecteur directeur dans le film nématique hybride, autour des colloïdes. Pour réaliser cette étude, nous avons collaboré avec le théoricien Dr. Mykola Tasinkevych. En se basant sur la théorie de *Landau-de-Gennes*, nous avons étudié l'environnement détaillé d'un colloïde piégé à une ou deux interfaces non déformées du cristal liquide nématique. Cette étude théorique a révélé le rôle considérable du confinement des particules aux interfaces sur le contrôle et la métastabilité des textures élastiques.

Dans un second temps, nous nous sommes intéressés au comportement collectif des colloïdes à l'interface d'un film nématique mince et à leurs interactions. Nous avons alors montré expérimentalement que les interactions élastiques prédominent à grande distance devant les interactions capillaires lorsqu'il s'agit des colloïdes micro-sphériques confinés aux interfaces d'un film nématique plus mince que leur taille. Les dipôles géants et les textures « papillon » s'attirent à longue distance pour s'aligner ensuite dans la direction du vecteur directeur sous l'effet de l'élasticité. Ils forment finalement des chaînes stables de particules séparées par une distance d'équilibre qui dépasse 100 fois la taille des colloïdes. Enfin, nous avons montré que plusieurs paramètres peuvent modifier le comportement des colloïdes aux interfaces des films nématiques minces (les conditions d'ancrage aux surfaces des particules, leur forme ou leur taille...). La forme anisotrope des colloïdes, par exemple, modifie légèrement le profil de l'épaisseur autour des particules, mais les deux principales textures élasto-capillaires sont retrouvées. Par contre, l'anisotropie de la forme des colloïdes piégés augmente fortement les forces d'interactions capillaires entre les colloïdes. Dans certains cas, nous avons montré que, contrairement à la situation des microsphères, les colloïdes peuvent se

rapprocher jusqu'à ce que les forces capillaires deviennent rapidement dominantes devant les forces élastiques et entraîne l'effondrement de la structure.

Pour conclure, ces travaux ont montré que des particules confinées dans des films nématiques présentaient des propriétés très différentes de celles déjà étudiées dans les films isotropes ou bien dans les cristaux liquides en volume. Les interactions entre particules présentent des particularités originales. Les nouvelles textures élastiques découvertes autour des colloïdes piégés aux interfaces d'un film nématique mince, donnent en effet naissance à des forces élastiques à grande distance qui entrent en compétition avec les forces capillaires pour modifier l'auto-organisation des colloïdes aux interfaces du cristal liquide nématique. Ce travail a permis de mettre en évidence ces phénomènes tout en les modélisant soit analytiquement soit numériquement.

Bibliographies :

- [1] G. Friedel, *Les États Méso-morphes de La Matière*, Annales de Physique (1922).
- [2] P. Oswald and P. Pieranski, *Les Cristaux Liquides* (Gordon & Breach Science Publishers, 2000).
- [3] J. Chen and T. C. Lubensky, Phys. Rev. A **14**, 1202 (1976).
- [4] J. Nehring and A. Saupe, J. Chem. Phys. **56**, 5527 (1972).
- [5] J. Nehring and A. Saupe, J. Chem. Phys. **54**, 337 (1971).
- [6] J. Prost and P. de Gennes, *The Physics of Liquid Crystals* (Oxford Science Publications, 1993).
- [7] M. Kleman, *Points, lignes, parois dans les fluides anisotropes et les solides cristallins* (Editions de physique, Orsay, 1977).
- [8] A. Rapini and M. Papoular, J. Phys. Colloq. **30**, C4 (1969).
- [9] I. Muševič, M. Škarabot, U. Tkalec, M. Ravnik, and S. Žumer, Science **313**, 954 (2006).
- [10] U. Ognysta, A. Nych, V. Nazarenko, M. Skarabot, and I. Musevic, Langmuir **25**, 12092 (2009).
- [11] M. Skarabot and I. Musevic, Soft Matter (2010).
- [12] E. M. Terentjev, Phys. Rev. E **51**, 1330 (1995).
- [13] Y. Gu and N. L. Abbott, Phys. Rev. Lett. **85**, 4719 (2000).
- [14] P. Poulin and D. A. Weitz, Phys. Rev. E **57**, 626 (1998).
- [15] P. Poulin, H. Stark, T. C. Lubensky, and D. A. Weitz, Science **275**, 1770 (1997).
- [16] T. C. Lubensky, D. Pettey, N. Currier, and H. Stark, Phys. Rev. E **57**, 610 (1998).
- [17] H. Stark, Eur. Phys. J. B-Condens. Matter Complex Syst. **10**, 311 (1999).
- [18] R. W. Ruhwandl and E. M. Terentjev, Phys. Rev. E **55**, 2958 (1997).
- [19] J.-C. Loudet, P. Barois, and P. Poulin, Nature **407**, 611 (2000).
- [20] M. Škarabot, M. Ravnik, S. Žumer, U. Tkalec, I. Poberaj, D. Babič, N. Osterman, and I. Muševič, Phys. Rev. E **77**, 031705 (2008).
- [21] I. I. Smalyukh, O. D. Lavrentovich, A. N. Kuzmin, A. V. Kachynski, and P. N. Prasad, Phys. Rev. Lett. **95**, 157801 (2005).
- [22] C. Blanc, D. Coursault, and E. Lacaze, Liq. Cryst. Rev. **1**, 83 (2013).
- [23] H. Stark, Phys. Rep. **351**, 387 (2001).
- [24] P. Poulin, V. Cabuil, and D. A. Weitz, Phys. Rev. Lett. **79**, 4862 (1997).
- [25] C. M. Noel, G. Bossis, A.-M. Chaze, F. Giulieri, and S. Laciš, Phys. Rev. Lett. **96**, 217801 (2006).
- [26] K. Takahashi, M. Ichikawa, and Y. Kimura, Phys. Rev. E **77**, 020703 (2008).
- [27] J. C. Loudet, P. Barois, P. Auroy, P. Keller, H. Richard, and P. Poulin, Langmuir **20**, 11336 (2004).
- [28] D. Andrienko, M. P. Allen, G. Skačej, and S. Žumer, Phys. Rev. E **65**, 041702 (2002).
- [29] D. Andrienko, M. Tasinkevych, P. Patricio, M. P. Allen, and M. T. da Gama, Phys. Rev. E **68**, 051702 (2003).
- [30] D. L. Cheung and M. P. Allen, Langmuir **24**, 1411 (2008).
- [31] C. P. Lapointe, T. G. Mason, and I. I. Smalyukh, Science **326**, 1083 (2009).
- [32] U. Tkalec, M. Škarabot, and I. Muševič, Soft Matter **4**, 2402 (2008).

- [33] M. A. Gharbi, M. Cavallaro Jr, G. Wu, D. A. Beller, R. D. Kamien, S. Yang, and K. J. Stebe, *Liq. Cryst.* **40**, 1619 (2013).
- [34] T. Young, *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **95**, 65 (1805).
- [35] B. P. Binks and T. S. Horozov, *Colloidal Particles at Liquid Interfaces* (Cambridge University Press, 2006).
- [36] P. A. Kralchevsky, N. D. Denkov, and K. D. Danov, *Langmuir* **17**, 7694 (2001).
- [37] D. Stamou, C. Duschl, and D. Johannsmann, *Phys. Rev. E* **62**, 5263 (2000).
- [38] K. D. Danov, P. A. Kralchevsky, and M. P. Boneva, *Langmuir* **20**, 6139 (2004).
- [39] M. G. Nikolaides, A. R. Bausch, M. F. Hsu, A. D. Dinsmore, M. P. Brenner, C. Gay, and D. A. Weitz, *Nature* **420**, 299 (2002).
- [40] P. Pieranski, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 569 (1980).
- [41] C. Monteux, E. Jung, and G. G. Fuller, *Langmuir* **23**, 3975 (2007).
- [42] J.-C. Loudet, A. M. Alsayed, J. Zhang, and A. G. Yodh, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 018301 (2005).
- [43] J.-C. Loudet, A. G. Yodh, and B. Pouligny, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 018304 (2006).
- [44] J.-C. Loudet and B. Pouligny, *EPL Europhys. Lett.* **85**, 28003 (2009).
- [45] I. I. Smalyukh, S. Chernyshuk, B. I. Lev, A. B. Nych, U. Ognysta, V. G. Nazarenko, and O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 117801 (2004).
- [46] T. Yamamoto and M. Yoshida, *Appl. Phys. Express* **2**, 101501 (2009).
- [47] M. A. Gharbi, M. Nobili, M. In, G. Prévot, P. Galatola, J.-B. Fournier, and C. Blanc, *Soft Matter* **7**, 1467 (2011).
- [48] M. Oettel, A. Dominguez, M. Tasinkevych, and S. Dietrich, *Eur. Phys. J. E* **28**, 99 (2009).
- [49] M. A. Gharbi, *Comportement de Colloïdes Piégés Aux Interfaces de Nématiques.*, Université Montpellier II-Sciences et Techniques du Languedoc, 2011.
- [50] M. A. Gharbi, D. Seč, T. Lopez-Leon, M. Nobili, M. Ravnik, S. Žumer, and C. Blanc, *Soft Matter* **9**, 6911 (2013).
- [51] I. B. Liu, M. A. Gharbi, V. L. Ngo, R. D. Kamien, S. Yang, and K. J. Stebe, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 6336 (2015).
- [52] P.-G. de Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quéré, M. Fermigier, and C. Clanet, *Gouttes, Bulles, Perles et Ondes* (Belin Paris, 2002).
- [53] B. V. Derjaguin, *Discuss. Faraday Soc.* **18**, 85 (1954).
- [54] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917).
- [55] G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films* (1990).
- [56] A.-F. Mingotaud, C. Mingotaud, and L. K. Patterson, *Handbook of Monolayers* (Academic Press San Diego., 1993).
- [57] K. B. Blodgett and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937).
- [58] G. Decher, J. D. Hong, and J. Schmitt, *Thin Solid Films* **210**, 831 (1992).
- [59] Friedel G, *The Mesomorphic States of Matter*, *Annales de Physique* (1922).
- [60] C. Y. Young, R. Pindak, N. A. Clark, and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 773 (1978).
- [61] M. Veum, C. C. Huang, C. F. Chou, and V. Surendranath, *Phys. Rev. E* **56**, 2298 (1997).
- [62] P. G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals* (Clarendon Press, 1995).
- [63] J.-C. Gémard, R. Holyst, and P. Oswald, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1924 (1997).
- [64] J. E. Proust and L. Ter-Minassian-Saraga, *J. Phys. Colloq.* **40**, C3 (1979).

- [65] J. E. Proust, E. Perez, and L. Ter-Minassian-Saraga, *Colloid Polym. Sci.* **256**, 666 (1978).
- [66] O. D. Lavrentovich and V. M. Pergamenschchik, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 979 (1994).
- [67] R. B. Meyer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **16**, 355 (1972).
- [68] M. Nakata, D. R. Link, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Phys. Rev. E* **64**, 021709 (2001).
- [69] F. Lonberg and R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 718 (1985).
- [70] V. Fréedericksz and V. Zolina, *Trans. Faraday Soc.* **29**, 919 (1933).
- [71] F. Vandenbrouck, M. P. Valignat, and A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2693 (1999).
- [72] M. P. Valignat, S. Villette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette, and A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1994 (1996).
- [73] O. Ou Ramdane, *Brosses de Polymères et Solvants Nématiques: Propriétés de Mouillage et D'ancrage*, 1998.
- [74] V. M. Pergamenschchik, *Phys. Rev. E* **47**, 1881 (1993).
- [75] O. D. Lavrentovich and V. M. Pergamenschchik, *Int. J. Mod. Phys. B* **9**, 2389 (1995).
- [76] O. D. Lavrentovich, *Liq. Cryst. Today* **2**, 4 (1992).
- [77] A. Sparavigna, O. D. Lavrentovich, and A. Strigazzi, *Phys. Rev. E* **51**, 792 (1995).
- [78] U. Delabre, *Films Nématiques Minces Sur Substrats Liquides*, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2009.
- [79] U. Delabre, C. Richard, and A. M. Cazabat, *J. Phys. Chem. B* **113**, 3647 (2008).
- [80] A. M. Cazabat, U. Delabre, C. Richard, and Y. Y. C. Sang, *Adv. Colloid Interface Sci.* **168**, 29 (2011).
- [81] G. Barbero and G. Durand, *J. Phys.* **47**, 2129 (1986).
- [82] G. Barbero, N. V. Madhusudana, J. F. Palierne, and G. Durand, *Phys. Lett. A* **103**, 385 (1984).
- [83] H. Jeridi, M. A. Gharbi, T. Othman, and C. Blanc, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 14771 (2015).
- [84] P. S. Drzaic, *Liquid Crystal Dispersions* (World Scientific, 1995).
- [85] M. Shribak and R. Oldenbourg, *Appl. Opt.* **42**, 3009 (2003).
- [86] G. J. Sprokel, *The Physics and Chemistry of Liquid Crystal Devices* (Springer Science & Business Media, 1979).
- [87] N. V. Madhusudana and R. Pratibha, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **89**, 249 (1982).
- [88] J. Li, C.-H. Wen, S. Gauza, R. Lu, and S.-T. Wu, *J. Disp. Technol.* **1**, 51 (2005).
- [89] A. Saint-Jaimes, T. Zemb, and D. Langevin, in *Trends Colloid Interface Sci. XV* (Springer, 2001), pp. 1–4.
- [90] A. N. Bashkatov and E. A. Genina, in *Saratov Fall Meet. 2002 Opt. Technol. Biophys. Med. IV* (International Society for Optics and Photonics, 2003), pp. 393–395.
- [91] Arthur W. Adamson and Alice P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces, 6th Edition*, John Wiley & Sons, Inc. (1997).
- [92] A. C. Pawsey, (2014).
- [93] P. Poulin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 66 (1999).
- [94] P. A. Kralchevsky and K. Nagayama, *Adv. Colloid Interface Sci.* **85**, 145 (2000).
- [95] H. Jeridi, M. Tasinkevych, T. Othman, and C. Blanc, *Langmuir* (2016).

- [96] A. Fernández-Nieves, V. Vitelli, A. S. Utada, D. R. Link, M. Márquez, D. R. Nelson, and D. A. Weitz, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 157801 (2007).
- [97] O. D. Lavrentovich, *Phys. Rev. A* **46**, R722 (1992).
- [98] D. R. Link, M. Nakata, Y. Takanishi, K. Ishikawa, and H. Takezoe, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 195507 (2001).
- [99] P. Pieranski, M. H. Godinho, and S. Čopar, *Phys. Rev. E* **94**, 042706 (2016).
- [100] J.-B. Fournier and P. Galatola, *EPL Europhys. Lett.* **72**, 403 (2005).
- [101] S. Kralj, S. Žumer, and D. W. Allender, *Phys. Rev. A* **43**, 2943 (1991).
- [102] M. Tasinkevych, N. M. Silvestre, and M. T. da Gama, *New J. Phys.* **14**, 073030 (2012).
- [103] O. D. Velev, N. D. Denkov, V. N. Paunov, P. A. Kralchevsky, K. Nagayama, and others, *Langmuir* **9**, 3702 (1993).
- [104] P. A. Kralchevsky, V. N. Paunov, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, and K. Nagayama, *J. Colloid Interface Sci.* **155**, 420 (1993).