



HAL
open science

Etude de transition de phase vers les phases cubiques des systèmes eau/surfactant.

Marianne Impéror-Clerc

► **To cite this version:**

Marianne Impéror-Clerc. Etude de transition de phase vers les phases cubiques des systèmes eau/surfactant.. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Paris-Sud, 1992. Français. NNT: . tel-01989797

HAL Id: tel-01989797

<https://theses.hal.science/tel-01989797v1>

Submitted on 22 Jan 2019

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.

ORSAY
n° d'ordre :

1989

Og Orsay (1992) 52

UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

THESE

présentée
Pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES
DE L'UNIVERSITE PARIS XI ORSAY

par

Marianne CLERC

SUJET : Etude de transition de phase vers les phases cubiques des
systèmes eau/surfactant

Soutenue le : 6 Février 1992 devant la Commission d'examen

MM.	J. CHARVOLIN	Président
Mme	A.M. LEVELUT	
	V. LUZZATI	
	J.F. PETROFF	
	J. PROST	
	J.F. SADO	





REMERCIEMENTS

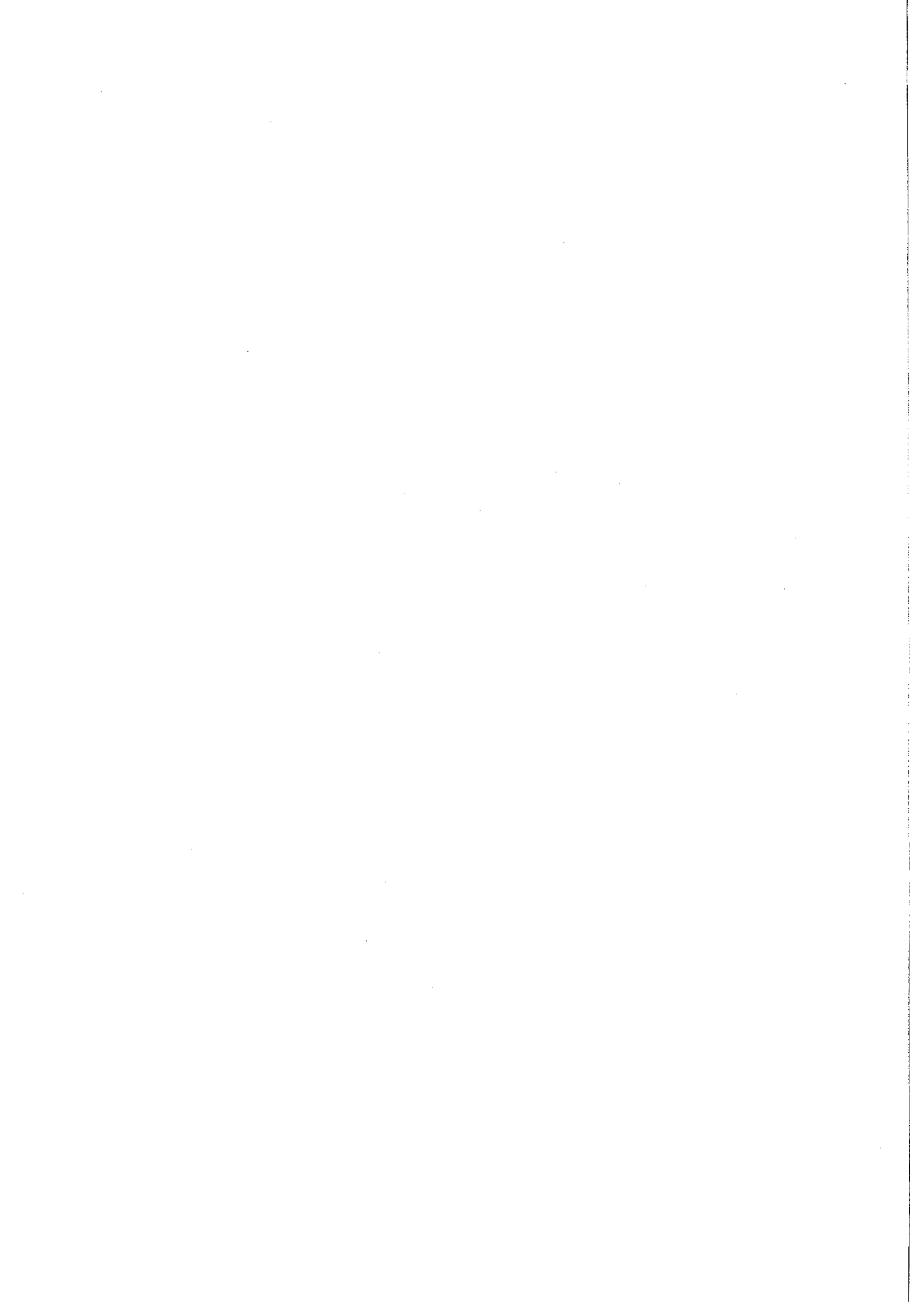
J'aimerais exprimer ici ma gratitude et ma reconnaissance à tous ceux qui m'ont tant appris et donné de leur temps, me permettant de réaliser un de mes rêves, celui de pénétrer dans l'univers mystérieux d'un laboratoire de recherche. Au long de ces journées consacrées à une quête personnelle de connaissance, les heures de discussion scientifiques ou amicales ont toutes été précieuses et enrichissantes.

C'est ainsi un grand plaisir pour moi de remercier Jean-François SADO, qui m'a patiemment guidée et conseillée tout au long de ce travail, m'enseignant tour à tour les rudiments ou les subtilités de la cristallographie, la géométrie d'une disinclinaison introduite dans une hypersphère, sans oublier les méandres des surfaces minimales! Dans le monde parfois plus austère (peut-être à cause du noir et blanc), mais également géométrique des espaces réciproques, Anne-Marie LEVELUT m'a elle-aussi prodigué avec bienveillance explications et suggestions. Elle m'a permis de mener à bien les expériences de diffraction des rayons X, en fournissant en particulier son aide précieuse lors des semaines bien remplies des runs au L.U.R.E.. Un après-midi consacré aux calculs de transformée de Fourier a toujours été rendu peu douloureux et même attrayant grâce à l'enthousiasme et à la rigueur de Brigitte PANSU. Yolande HENDRIKX, Patrick DAVIDSON et Paul SOTTA m'ont aussi fait profiter de leur savoir et de leurs conseils amicaux sans compter de leur temps.

Qu'il me soit aussi permis d'exprimer ici mon émotion en évoquant le souvenir de la figure chaleureuse de Lionel LIEBERT, réalisant pour mon seul émerveillement bulles de savon multicolores, en chapelets ou en forme de cubes, lorsqu'il préparait au laboratoire l'exposition du Palais de la Découverte.

En ces veilles de soutenance, mes remerciements s'adressent tout particulièrement à ceux qui assurent, dans la précipitation des derniers jours, un achèvement sans encombre du manuscrit: Josiane COSTANZO pour les coups de ciseaux lors de l'ultime mise en page, Yvette DUFOUR pour la réalisation des tirages, ainsi que Jean-Pierre WAGNER pour les photographies. Un grand merci aussi pour l'aide technique fournie à l'atelier par Mrs DESCHAMPS et WAGNER lors de l'élaboration des montages.

Enfin, mais non des moindres, que les membres du Jury, Jean CHARVOLIN, Vittorio LUZZATI, Jean-François PETROFF et Jacques PROST reçoivent l'expression solennelle de ma reconnaissance, pour avoir accepté de juger de ce travail, en osant espérer leur clémence quant aux imperfections qu'il comporte.



INTRODUCTION

Les phases cubiques des systèmes lyotropes sont un cas d'organisation liquide-cristalline de la matière très surprenant. Les mésophases classiques de ces systèmes (lamellaire, hexagonale) allient un ordre local liquide à une périodicité à plus grande échelle de dimensionnalité réduite (phases uni, bi-dimensionnelles). Les phases cubiques présentent, pour leur part, une périodicité tridimensionnelle, qui en fait de véritables cristaux, mais avec des constituants élémentaires toujours liquides à l'échelle moléculaire.

Partant de l'observation de la croissance en épitaxie d'une phase cubique (de groupe d'espace $Ia3d$, le plus fréquent) à partir des mésophases lamellaire et hexagonale, nous nous sommes attachés à décrire comment, d'un point de vue purement structural, il est possible de "déduire" la structure cubique de celles, plus simples, des autres mésophases. Ainsi, nous avons adopté une démarche cristallographique aux multiples aspects:

- Le chapitre II, expérimental, est consacré à l'observation de la croissance en épitaxie de la phase cubique, principalement grâce à la diffusion des rayons X par des échantillons monocristallins. Des désordres caractéristiques de chacune des mésophases, liés à leur nature liquide cristalline, sont également analysés (II.6.).

- Le chapitre I, outre une présentation générale des phases cubiques, tente de montrer pourquoi et comment leur structure particulière a suscité l'emploi de concepts géométriques et topologiques adaptés. Ceux-ci ont conduit notamment à l'émergence d'une nouvelle cristallographie, dans laquelle les unités élémentaires ne sont plus des points mais des surfaces.

- Le chapitre III, en utilisant ces nouveaux concepts, permet de poser le problème du passage d'une phase à l'autre en termes purement géométriques de transformations de surfaces. En se basant sur les relations d'épitaxie exposées au chapitre II, il propose des arguments géométriques quant à la façon dont ces surfaces sont susceptibles de se modifier lors des transitions de phases.

CHAPITRE I

I.1.

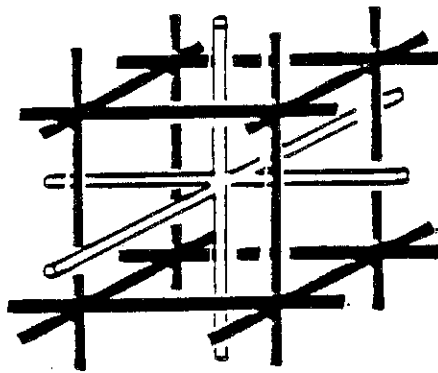
QU'EST-CE QU'UNE PHASE CUBIQUE ?

Les phases cubiques ont été découvertes dans les systèmes binaires eau / savon. Elles sont isotropes optiquement, transparentes et possèdent une viscosité remarquablement élevée (elles ne s'écoulent pas, même dans un tube retourné). Leur zone d'existence en concentration est en général étroite (quelques pour cents en concentration massique), ce qui explique, joint à leur absence de biréfringence -contrairement aux autres mésophases voisines dans le diagramme de phase-, qu'elles aient pu parfois échapper dans un premier temps à la sagacité de l'observateur, l'oeil derrière son microscope /34/.

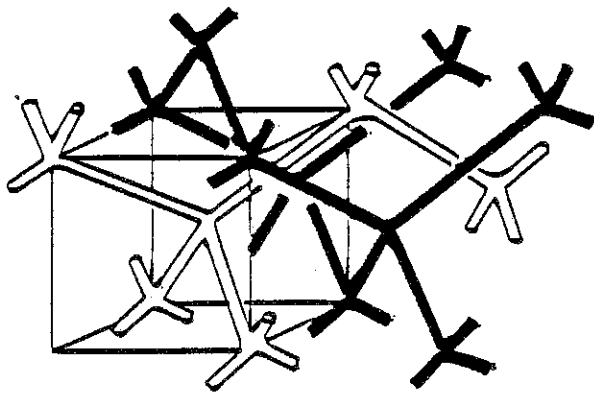
C'est de la diffusion des rayons X qu'elles tirent leur nom, puisqu'aux petits angles, elles donnent des raies de diffraction qui s'indexent suivant des groupes d'espace cubiques (cf chapitre II). Elles présentent donc un ordre à grande distance tridimensionnel, comme dans un cristal classique. Conjointement, la présence d'un anneau diffus aux grands angles (cf figure II.1.1.) révèle l'état désordonné et liquide des molécules de savon. Elles sont donc un exemple remarquable d'organisation moléculaire, où l'ordre local est de type liquide (pour les molécules de savon mais également bien sûr pour l'eau), et, l'ordre à grande distance, périodique tridimensionnel comme dans un cristal.

V. Luzzati et P. A. Spegt /1/ ont proposé le premier modèle microscopique de l'agencement des molécules de savons dans l'eau, permettant de rendre compte des clichés de diffraction X, dans le cas du groupe d'espace $Ia3d$, le plus fréquent. Il s'agit de la description en réseaux de tiges tridimensionnels, sur laquelle nous allons revenir en détails juste après. Ce modèle, désormais communément admis, a été confirmé par des mesures de coefficients de diffusion par R. M. N. /2/ et par l'observation de coupes obtenues par cryofracture en microscopie électronique

P



D



G

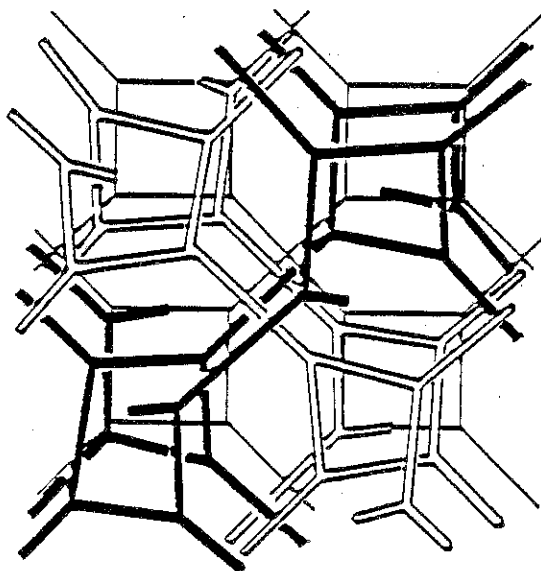


Figure I.1.1. Les deux réseaux de tiges dans les trois cas de groupes d'espace.

/3/.

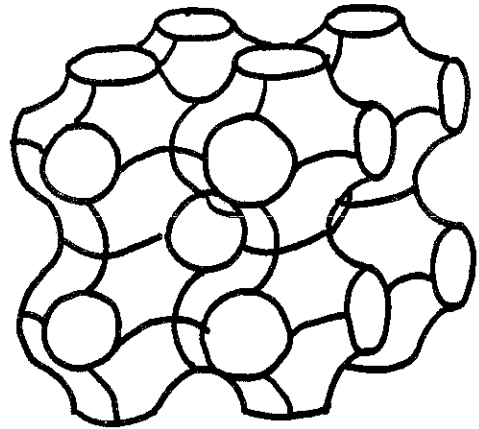
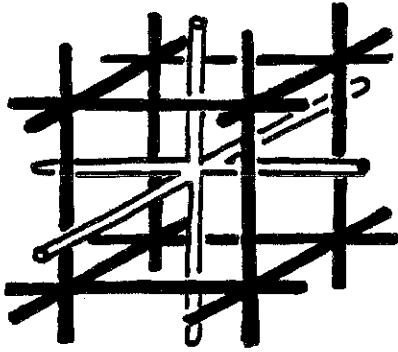
Depuis les premières observations, les exemples se sont multipliés, et nous renvoyons à l'article de revue /2/, pour un inventaire des nombreux systèmes lyotropes où des phases cubiques ont été observées. Ces phases apparaissent désormais comme fort répandues, et nous verrons dans la section I.3. qu'ont peut les expliquer par un trait commun à toutes les molécules de ces systèmes lyotropes: leur caractère amphiphile.

Signalons que nous désignerons sous le terme de phase cubique une phase cubique bicontinue, car c'est à ce type de phase que nous nous intéresserons quasi-exclusivement. Il existe en effet une autre catégorie de phases cubiques dites micellaires (micelles de molécules de surfactant sphéroïdales réparties suivant un réseau de symétrie cubique), de topologie différente, et que nous évoquerons parfois par la suite, mais qui ne sont pas considérées dans la description qui suit.

Nous allons maintenant décrire cette mystérieuse structure cubique (bicontinue), en raisonnant dans le cas d'un binaire eau / savon, sachant que des systèmes lyotropes de composition plus complexe (systèmes ternaires ou quaternaires) peuvent toujours se ramener quant à leur description à un tel système à deux composantes. Egalement, nous allons nous placer dans le cas d'une phase cubique directe, la description d'une phase cubique inverse s'en déduisant simplement.

Commençons par la description en réseaux de tiges, due à V. Luzzati et P. A. Spegt /1/. Les molécules de savons s'assemblent localement en portions de cylindres, du même type que ceux d'une phase hexagonale -têtes polaires situées sur la surface d'un cylindre-, ces portions de cylindres se connectant elles-mêmes les unes aux autres pour former deux réseaux continus périodiques tridimensionnels distincts. Ces deux réseaux sont identiques (sauf dans le cas du groupe d'espace $Ia3d$, où ceci est vrai à une symétrie ponctuelle près), imbriqués l'un dans l'autre, coexistant dans l'espace sans jamais se rencontrer. Ils créent ainsi une partition de l'espace en deux demi-espaces identiques, chacun d'eux étant rempli par l'un des deux réseaux. Un milieu d'eau, lui même continu, sépare ces deux demi-espaces. On parle de structure bicontinue, puisqu'une molécule de savon, à l'intérieur d'un des deux réseaux, peut explorer, étant à l'état liquide, l'intégralité du réseau, soit encore tout un demi-espace, ce qui se caractérise par

a



P

b

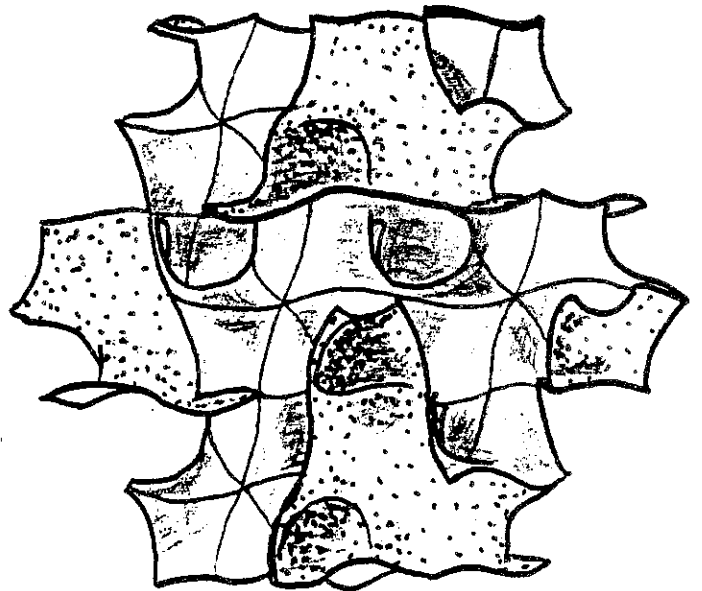
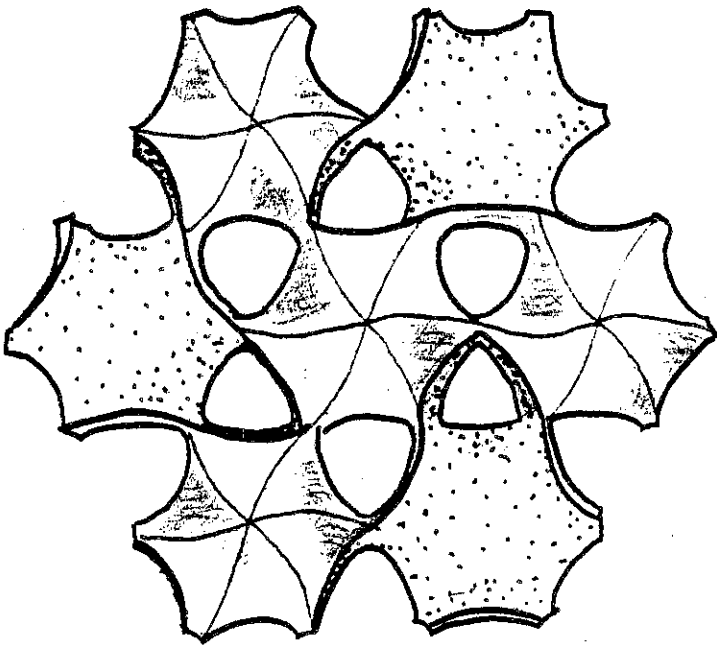


Figure I.1.2. a- La surface de Schwartz P avec les deux réseaux de tiges associés. Huits mailles de cette surface sont dessinées. Les deux sous-espaces que sépare la surface sont rigoureusement identiques.
b- La Gyroïde de Schoen selon deux perspectives différentes.

un coefficient de diffusion élevé, effectivement mesuré par R. M. N..

Seulement trois groupes d'espace cubiques sont observés: $I m 3 m$ (229), $P n 3 m$ (224) et $I a 3 d$ (230). Les réseaux tridimensionnels associés à ces trois groupes sont dessinés sur la figure I.1.1., où les portions de cylindres sont figurées par des tiges d'épaisseur nulle, au niveau des axes des cylindres. Ces tiges ont toutes la même longueur, et les réseaux qu'elles forment ont une connectivité constante, variant selon le groupe d'espace:

connectivité 6 pour $I m 3 m$ (229)

connectivité 4 pour $P n 3 m$ (224)

connectivité 3 pour $I a 3 d$ (230)

Pour les deux premiers groupes, les deux réseaux tridimensionnels de tiges sont identiques et décalés l'un par rapport à l'autre d'une simple translation. Dans le cas de $I a 3 d$, les deux réseaux sont énantiomères l'un de l'autre, ayant chacun une chiralité opposée, et se déduisent l'un de l'autre par une symétrie ponctuelle.

Plus récemment /4,5,6/, une description complémentaire de cette structure s'est développée, qui revient à considérer plus particulièrement le milieu d'eau. Nous avons vu que celui-ci est continu et se situe à la limite entre les deux demi-espaces occupés par les réseaux tridimensionnels. L'idée consiste alors à considérer le milieu d'eau comme un film d'épaisseur constante, dont l'ensemble des points milieux est une surface mathématique séparant l'espace exactement en deux demi-espaces identiques. Les surfaces ayant une telle propriété, jointe à celles de la triple périodicité et de la symétrie fixée par le groupe d'espace s'avèrent être des surfaces minimales infinies périodiques. Elles sont respectivement pour les trois groupes d'espace:

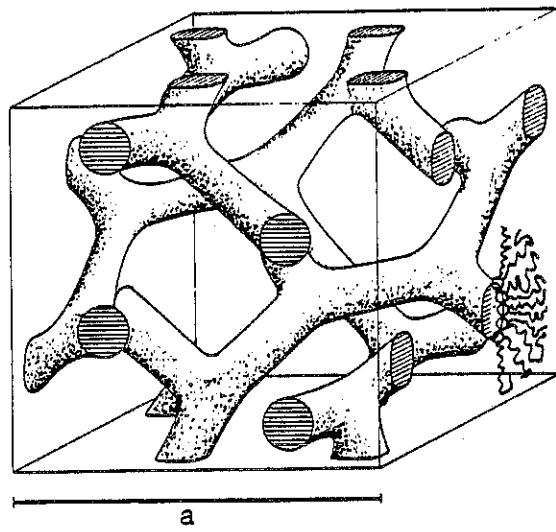
la surface minimale de Schwartz notée P pour $I m 3 m$ (229)

la surface minimale de Schwartz notée D pour $P n 3 m$ (224)

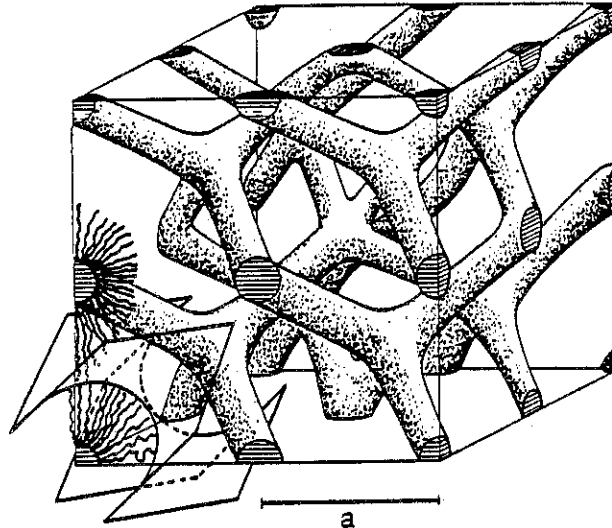
la surface minimale de Schoen notée G ou Gyroïde pour $I a 3 d$ (230) //

Toutes ces surfaces sont périodiques et infinies: elles peuvent se décrire comme une juxtaposition de mailles élémentaires cubiques, contenant une portion de surface ayant la symétrie du groupe ponctuel. Le critère de minimalité est par définition la nullité de la courbure moyenne en tout point d'une telle surface.

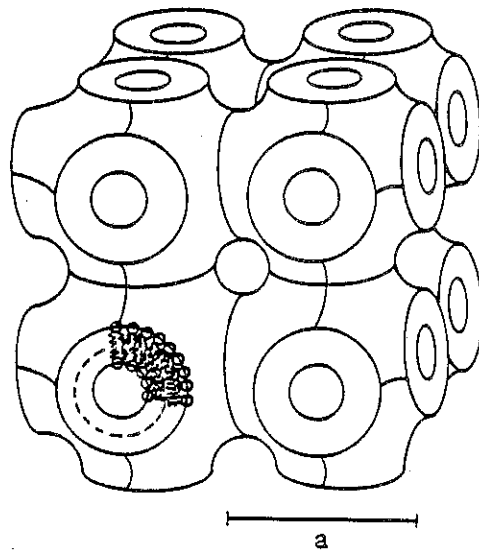
** Rappelons brièvement que l'on définit en un point d'une surface deux



Ia 3d (Q²³⁰)



Pn 3m (Q²²⁴)



Im3m (Q²²⁹)

Fig. 5. Structures of the inverse bicontinuous cubic phases observed in hydrated DDPE

Figure I.1.3. Les phases cubiques inverses: deux milieux d'eau séparés par une bicouche de surfactant centrée sur la surface minimale.
D'après la référence /8/.

rayons de courbures principaux R_1 et R_2 . La courbure moyenne H et la courbure gaussienne K valent par définition:

$$H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

$$K = \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2}$$

Dans le cas d'une surface minimale, on a:

$$H = 0 \quad \text{d'où:} \quad \frac{1}{R_1} = - \frac{1}{R_2}$$

$$K = - \frac{1}{|R_1|^2} \leq 0$$

La courbure gaussienne est négative en tout point, ou éventuellement nulle pour les points plats où les rayons de courbures principaux sont infinis. Elle n'est pas constante, car une courbure gaussienne négative constante définit le plan hyperbolique, non plongeable dans R^3 .**

** Remarquons également que si l'on considère une telle surface minimale, en distinguant les deux côtés de cette surface -en l'orientant par continuité de la normale-, le groupe d'espace n'est pas exactement celui de la phase cubique associée:

P m 3 m (221) pour la surface minimale de Schwartz notée P

F 4 3 m (216) pour la surface minimale de Schwartz notée D

I 4₁ 3 2 (214) pour la surface minimale de Schoen notée G ou Gyroïde

Ceci revient à distinguer les deux côtés de la surface, soit encore à ne pas considérer les deux demi-espaces comme équivalents. Les trois groupes d'espace ci-dessus sont donc également ceux d'un seul des deux réseaux de tiges, les groupes effectivement observés contenant en plus la symétrie permettant de passer d'un sous-espace à l'autre.**

Pour ce que nous appellerons désormais la représentation en surfaces, le milieu d'eau est donc constitué d'un film d'épaisseur constante, dont la surface médiane est située sur la surface minimale associée au groupe d'espace considéré. La

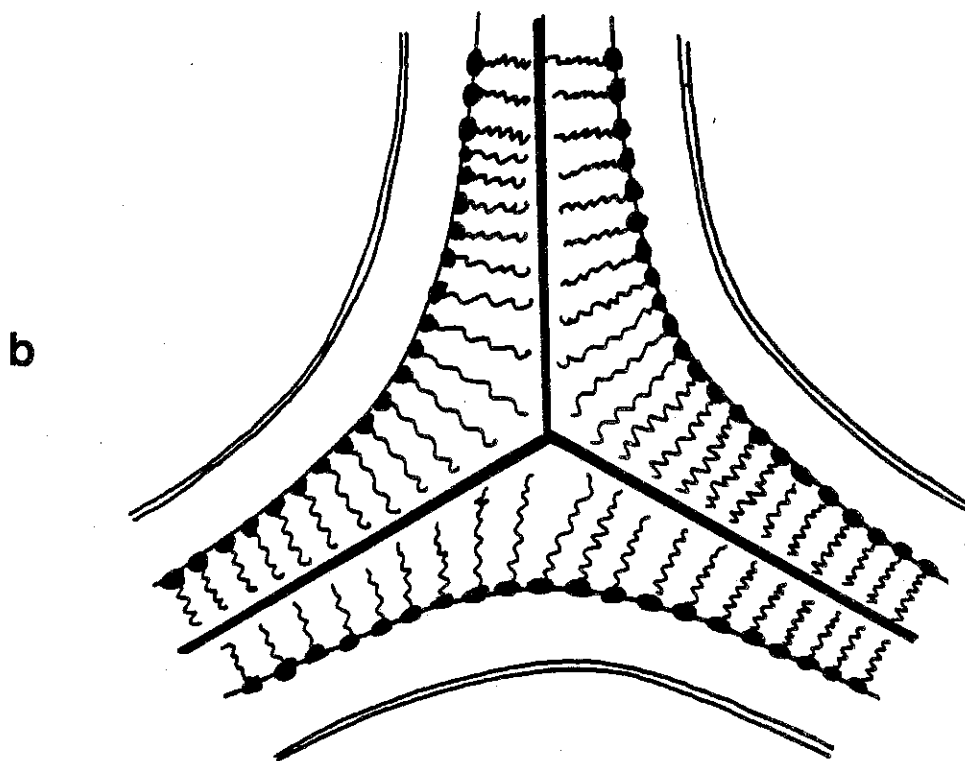
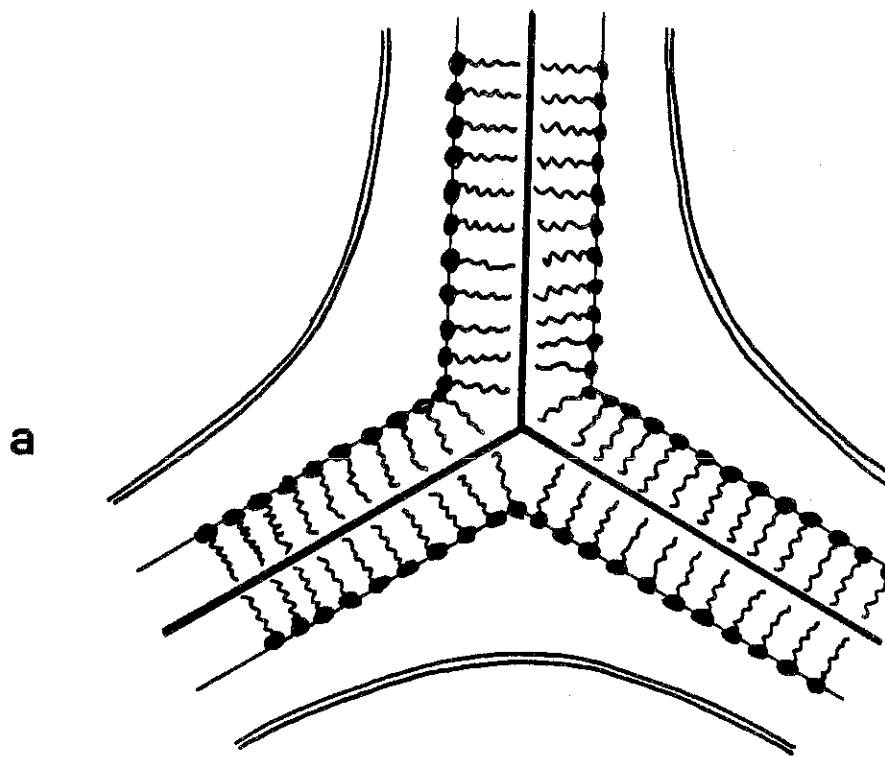


Figure I.1.4. Quelles épaisseurs pour les milieux d'eau et de surfactant ?

La figure correspond au cas d'une phase directe, où l'on a représenté en traits doubles une portion de la surface minimale et en traits noirs une portion d'un réseau de tiges autour d'une connection.

a- Modèle en tiges: l'épaisseur du milieu de surfactant est prise constante. Autour de la connection apparaissent des singularités de la courbure de l'interface eau / surfactant.

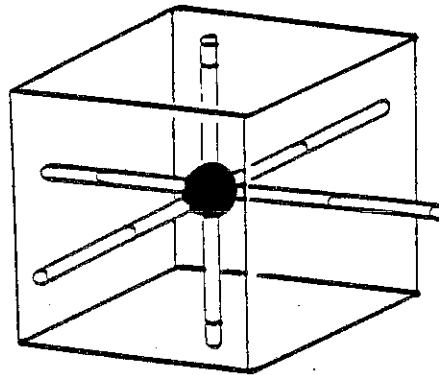
b- Modèle en surfaces: l'épaisseur du milieu d'eau est constante -film d'eau centré sur la surface minimale- et l'interface avec le surfactant est régulière.

figure I.1.2. montre la surface de Schwartz P ainsi que la Gyroïde de Schoen. Le lieu des têtes polaires des molécules de savon est alors celui des deux surfaces délimitant le bord du film d'eau, soit deux surfaces "parallèles" à la surface minimale. C'est ici que diffèrent les deux modèles en tiges ou en surfaces. Rappelons en effet que la diffusion des rayons X est sensible au contraste de densité électronique entre l'eau et les chaînes paraffiniques, et donc au lieu de l'interface entre ces deux milieux, où se situent les têtes polaires. Dans le modèle en tiges, les têtes polaires sont prises équidistantes des tiges des deux réseaux, ce qui donne un résultat légèrement différent. Seules des mesures d'intensités relatives des taches de Bragg pourraient permettre théoriquement de savoir si le lieu des têtes polaires est plutôt équidistant des tiges ou de la surface minimale, mais on ne peut à notre connaissance trancher sur ce point.

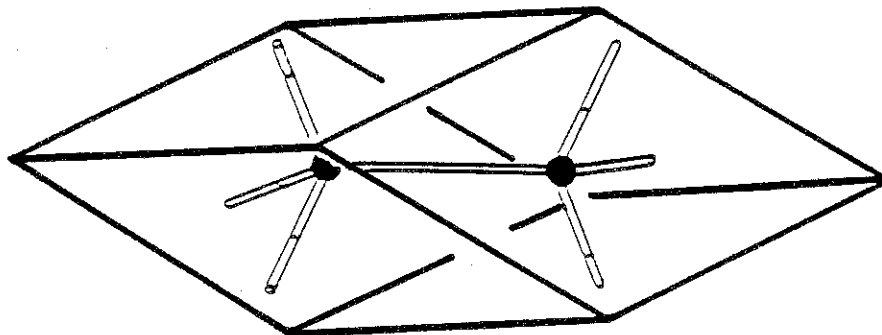
La même question se pose dans le cas des phases inverses. Comme leur nom l'indique, le rôle de l'eau et du savon y sont inversés par rapport au cas précédent: on a un milieu de savon séparant deux demi-espaces remplis d'eau, ceci exactement avec les mêmes symétries. La figure I.1.3. /8/, montre alors les trois structures inverses possibles. Par analogie avec une phase hexagonale inverse -cylindres d'eau séparés par un milieu de savon-, le modèle en tiges revient à prendre des portions de cylindres d'eau d'épaisseur constante le long des réseaux de tiges, tandis que la modèle en surface revient à considérer une bicouche de molécules de savon, dont le centre est situé sur la surface minimale. C'est d'ailleurs, nous semble-t-il, dans ce dernier cas, que le modèle en surfaces a été en premier introduit. Son avantage par rapport au modèle en tiges -aussi bien en configuration inverse que directe- est de proposer une surface régulière pour le lieu des têtes polaires, alors que l'équidistance par rapport aux tiges introduit nécessairement des singularités, comme le montre le schéma de la figure I.1.4.. D'un point de vue purement calculatoire, le passage par une surface minimale est par contre plus mal aisé, car ces surfaces n'ont qu'une représentation analytique indirecte, la représentation de Weierstrass.

Pour conclure ce paragraphe, disons que nous utiliserons indifféremment les deux types d'objets -réseaux de tiges 3D ou surfaces minimales- pour décrire une structure cubique, sachant qu'ils donnent l'ossature -milieu ramené à épaisseur nulle- respective, soit des deux demi-espaces imbriqués, soit du milieu continu qui les sépare.

P



D



G

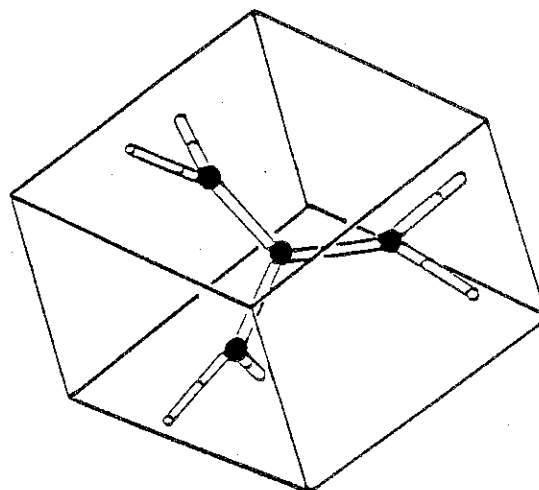


Figure I.1.5. Déformation continue d'une connexion élémentaire du réseau de connectivité six avec sa maille cubique en portions élémentaires des deux autres réseaux de connectivités quatre puis trois.

Un point peut-être plus fondamental à souligner est le fait que les trois groupes d'espace différents correspondent à trois structures reliées entre elles par bien des aspects, qui apparaissent en quelque sorte comme les trois visages d'un même mode d'organisation moléculaire. Ainsi, (cf I.2. et I.3.), les modèles rendant compte par des arguments géométriques de l'existence des phases cubiques ne peuvent prédire tel groupe d'espace plutôt qu'un autre, sachant par ailleurs que le groupe I a 3 d est de loin le plus répandu, en particulier dans les systèmes binaires.

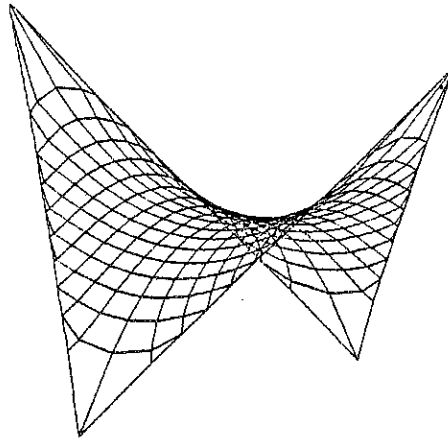
En termes de réseaux de tiges, on peut dire que les trois groupes d'espace ne diffèrent que par les connectivités de ces réseaux, citées plus haut. La connectivité étant fixée, les réseaux apparaissants sont les plus uniformes possible, au sens défini par Wells /50,51/. Le schéma de la figure I.1.5. illustre également qu'il est possible de passer continuellement d'une connectivité à une autre.

Un passage continu, par la transformation mathématique de Gauss-Bonnet, entre les trois surfaces minimales P, D, et G existe également. Toutes les surfaces intermédiaires de cette déformation continue sont minimales mais présentent en général des points d'autointersection, sauf pour trois valeurs particulières du paramètre continu de la déformation, qui correspondent justement aux trois surfaces P, D et G. La figure I.1.6. /9/ illustre ce passage continu d'une surface à l'autre.

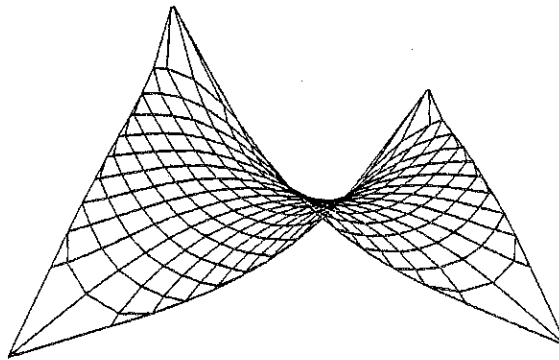
Ainsi, différents efforts sont fait pour essayer de discriminer dans quels cas tel groupe d'espace apparaît plutôt qu'un autre, sans qu'une réponse définitive ait encore été trouvée /10/. Pour des systèmes binaires, les exemples connus de phases décrites à l'aide des surfaces P et D sont rarissimes, et ils correspondent tous à des cas de phases inverses. Les exemples faisant intervenir la surface G sont par contre plus nombreux, aussi bien pour des phases inverses que des phases directes, ce que nous utiliserons largement par la suite.

Enfin, signalons que la phase cubique apparaît petit à petit comme un prototype d'organisation moléculaire de ce que l'on désigne sous le terme de matière "molle", ou de matière présentant un type d'ordre "intermédiaire" entre solide et liquide. Ainsi, les copolymères diblocs présentent une organisation tout à fait analogue, due à la ségrégation entre les deux parties du polymère /11/. Plus

D
 $\theta = 0^\circ$



G
 $\theta = 38,015^\circ$



P
 $\theta = 90^\circ$

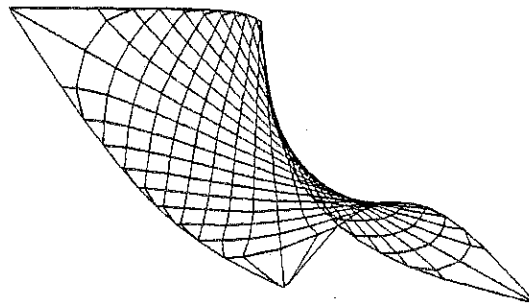


Figure I.1.6. Illustration de la transformation de Gauss-Bonnet pour un quadrant élémentaire de chacune des trois surfaces minimales. L'angle θ est le paramètre continu de cette transformation. D'après la référence /9/.

singulièrement, dans les cristaux liquides thermotropes classiques, une analogie moins directe mais frappante a pu être menée pour l'étude des phases bleues /12,13/ et de phases cubiques formées par certaines molécules de type phasmides /14/.

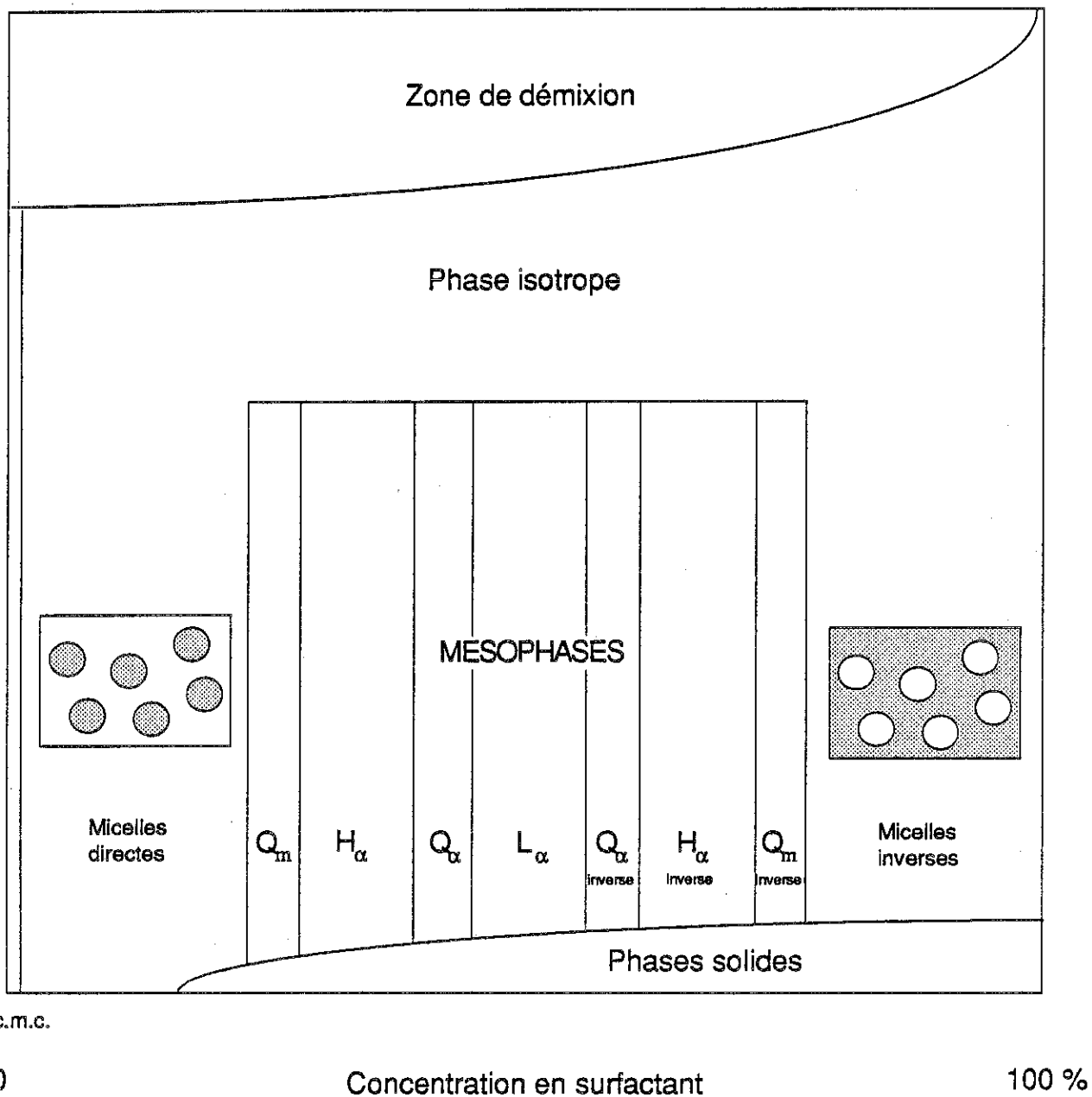


Figure I.2.1. Diagramme de phase idéal d'un système binaire eau / surfactant.
 c.m.c.: concentration micellaire critique.
 D'après les références /2,8,16/.

I.2.

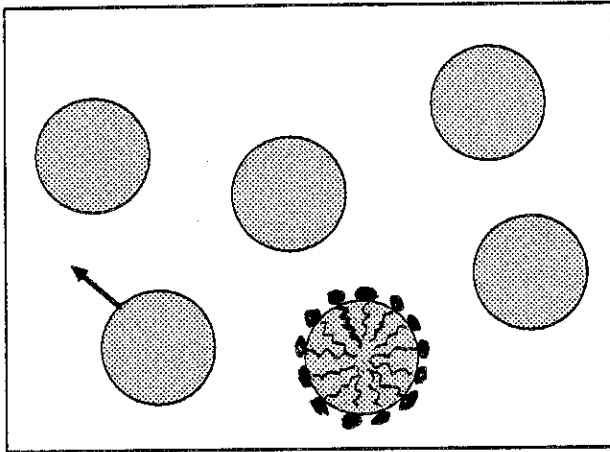
POLYMORPHISME DES MELANGES EAU / SURFACTANT:
COURBURE DE L'INTERFACE EAU / SURFACTANT ET TOPOLOGIE

La diversité des structures résultant du mélange de savon dans l'eau, en variant concentration et température, a attiré l'attention depuis longtemps. Au savoir-faire ancestral des fabricants de savon de Marseille /15/, puis à celui issu de la mise au point de lessives et de détergents sur-puissants, s'est mêlé peu à peu celui de physico-chimistes de différents horizons, et, parmi eux, de physiciens épris de géométrie et de topologie. C'est à la vision de ces derniers que va être consacré la troisième partie de ce chapitre.

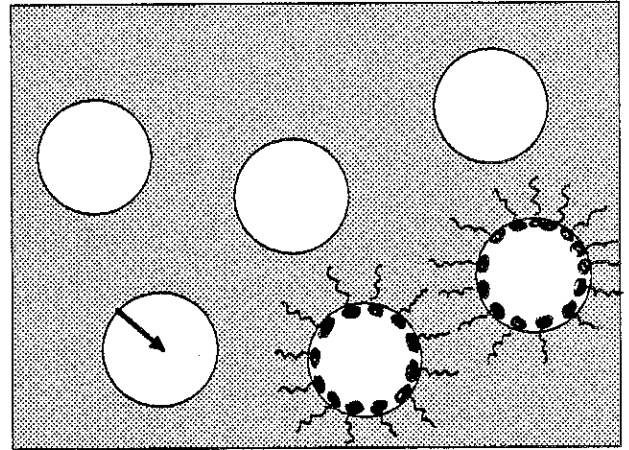
Auparavant, nous allons situer les phases cubiques dans un contexte plus large, celui du polymorphisme général des mélanges binaires dans lesquels elles sont observées.

Pour décrire ce polymorphisme, nous allons utiliser un diagramme de phase idéal (figure I.2.1.), inspiré de ceux proposés par différents auteurs /2,8,16/, rendant compte de la succession en concentration de toutes les phases apparaissant dans les diagrammes de phases de systèmes réels. Cette succession est en effet commune à tous les systèmes, même si chaque système réel ne présente qu'une partie de toutes les phases possibles du diagramme idéal. (se reporter par exemple aux diagrammes du $C_{12}EO_6$ et du $C_{12}EO_8$: figures II.3.2. et II.3.3.).

Mais, tout d'abord, que se passe-t-il lorsque l'on met en solution dans l'eau des molécules de surfactant ? A faible concentration, (mais au-dessus de la concentration micellaire critique), ces molécules se regroupent spontanément entre elles pour former des micelles sphériques. Ceci est l'exemple le plus simple du mécanisme de base expliquant le comportement de ces molécules dans l'eau. Chaque molécule possède en effet deux affinités chimiques contradictoires: celle de la tête polaire, hydrophile, et celle de la chaîne paraffinique, hydrophobe. Le regroupement des molécules en micelles assure le contact de toutes les têtes



Micelles directes : courbure positive



Micelles inverses : courbure négative

Figure 1.2.2. Les deux configurations extrêmes: micelles directes et micelles inverses.

polaires avec l'eau, et, en même temps, empêche tout contact chaîne paraffinique-eau. Les deux affinités contradictoires sont ainsi respectées en-même temps. On parlera souvent de molécules amphiphiles, terme plus général pour désigner des molécules dotées de deux affinités antagonistes (ici, dans le cas qui nous occupe, hydrophile et hydrophobe). Egalement, on remarque que toutes les structures observées, à cause de ce mécanisme, peuvent être entièrement décrites par la donnée de l'interface entre le milieu d'eau et le milieu de surfactant, lieu des têtes polaires, et de son orientation, prise, par convention, positive en allant du surfactant vers l'eau.

Ainsi, lorsqu'aux concentrations élevées en surfactant, on obtient la structure en micelles inverses (gouttelettes d'eau dispersées dans un milieu continu de surfactant), les places occupées par l'eau et le surfactant s'échangent par rapport au cas des micelles directes, l'interface restant la même (ensemble de sphères disconnectées) mais étant orientée dans l'autre sens, ayant une courbure moyenne négative au lieu de positive (figure I.2.2.). Le passage de la configuration en micelles directes à celle en micelles inverses s'accompagne donc d'un "retournement" de la topologie, associé à un changement de signe de la courbure moyenne de l'interface. Ces deux configurations étant situées aux deux extrémités -en concentration- du diagramme de phase, le passage de l'une à l'autre indique quelle est la tendance générale lorsque la concentration varie: la succession des différentes mésophases (figure I.2.1.) apparaît alors comme une série d'étapes intermédiaires de ce "retournement" de la topologie ainsi que de l'inversion du signe de la courbure moyenne de l'interface.

Plus précisément, on a reporté dans le tableau de la figure I.2.3. pour chaque mésophase le nombre de composantes connexes respectives des deux milieux surfactant et eau: plus la concentration augmente, et plus le milieu de surfactant est connecté et inversement (en exceptant le cas de la phase lamellaire). En ce qui concerne la courbure de l'interface entre les deux milieux, ont été reportés les signes des valeurs des courbures moyenne et gaussienne, H et K (cf I.1.), dont on notera également les évolutions en fonction de la concentration. On a l'habitude /17/ d'introduire au lieu de H et K le paramètre $v / a l$, appelé également contrainte d'empilement, qui est un paramètre local moléculaire, faisant entrer en ligne de compte l'effet de la courbure de l'interface sur la juxtaposition des molécules de surfactant à cette interface. On trouvera dans le paragraphe annexe

		Phases directes					Phases inverses				
		Micelles directes	Q_m	H_α	Q_α	L_α	Q_α inverse	H_α inverse	Q_m inverse	micelles inverses	
Nombre de composantes connexes:	milieu d'eau	1	1	1	1	N	2	N	N	N	
	surfactant	N	N	N	2	N	1	1	1	1	
Courbures	moyenne : H	> 0	> 0	> 0	>= 0	= 0	<= 0	< 0	< 0	< 0	
	gaussienne : K	> 0	> 0	= 0	<= 0	= 0	<= 0	= 0	> 0	> 0	
contrainte d'empilement	$\frac{v}{a }$	$\frac{v}{a } < 1$	$\frac{v}{a } < 1$	1	1				$\frac{v}{a } > 1$		
		3	2								

Figure I.2.3. Tableau comparatif des composantes connexes et des courbures pour les différentes phases.

lui étant consacré sa définition ainsi que des exemples de son évaluation pour les différentes phases.

**Paramètre $v / a l$ (cf figure I.2.4. /18/).

Il correspond à une moyenne locale sur les molécules situées en un point de l'interface où les rayons de courbure ont pour valeurs R_1 et R_2 , et où l'épaisseur de la monocouche est égale à l . Les valeurs v , a , et l sont prises pour une molécule, après moyenne, comme:

v : volume occupé par la chaîne paraffinique. (Avec la convention d'inclure dans l'eau celui de la tête polaire)

a : surface occupée par la tête polaire à l'interface.

l : longueur de la chaîne perpendiculairement à l'interface.

On a la relation suivante /17,18/:

$$\frac{v}{a l} = 1 - H l + \frac{1}{3} K l^2$$

avec: $H = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ et $K = \frac{1}{R_1} \frac{1}{R_2}$

Ainsi, ce paramètre fait intervenir les courbures moyenne et gaussienne de l'interface, ainsi qu'une taille moléculaire, l'épaisseur de la monocouche.

Si $v / a l = 1$, l'interface est plane, ce qui correspond à la phase lamellaire. Si $v / a l$ est inférieur à 1, on a une structure directe, et une structure inverse s'il est supérieur à 1.

Pour les phases micellaires, hexagonales et lamellaire, la valeur du paramètre est constante pour toutes les molécules dans la structure (pour les phases hexagonale et micellaire inverses, cette valeur du paramètre dépend des tailles des cylindres d'eau ou des sphères d'eau, et varie ainsi avec la concentration).

Pour les phases cubiques, bicontinues ou micellaires, $v / a l$ n'a pas la même valeur en tout point de l'interface, contrairement aux autres mésophases.

Dans le cas d'une phase cubique bicontinue, en utilisant le modèle en surface minimale pour l'interface, on peut écrire, en utilisant la relation introduite ci-dessus:

pour une phase cubique directe:

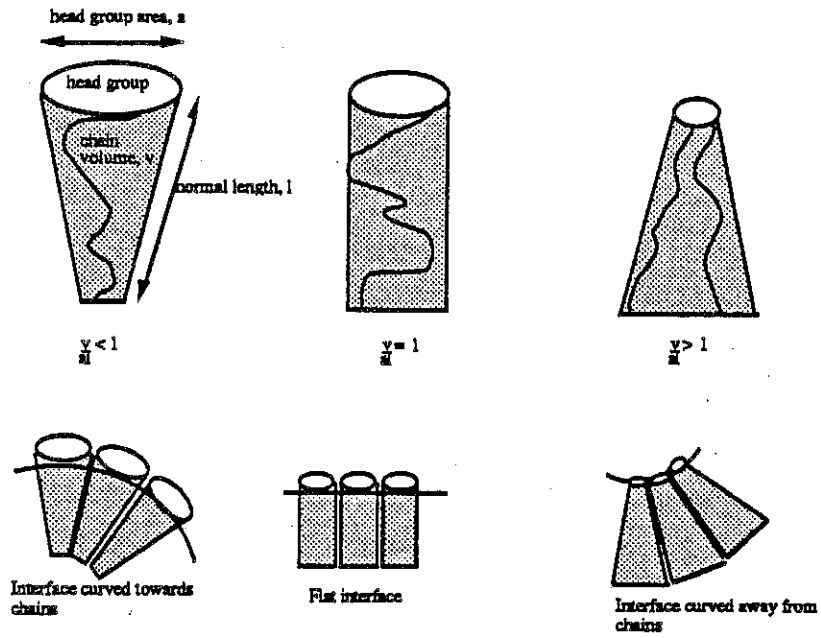


Figure I.2.4. Le paramètre $v / a l$ comme une contrainte d'empilement des molécules dans une monocouche et son lien avec la courbure de celle-ci. D'après la référence /18/.

$$\frac{v}{a l} = 1 - \frac{4}{3} \frac{l^2}{R_1^2 - l^2}$$

où R_1 est le rayon de courbure de la surface minimale et l la demi-épaisseur de film d'eau centré sur cette surface,

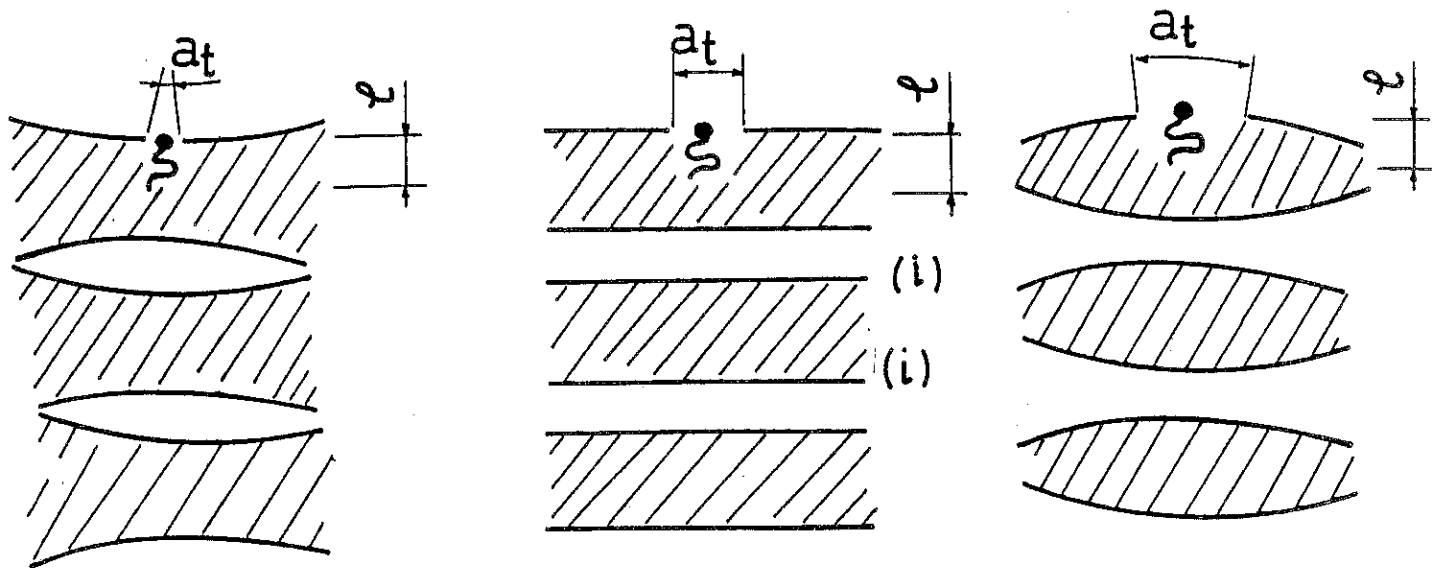
pour une phase cubique inverse:

$$\frac{v}{a l} = 1 + \frac{2}{3} \frac{l^2}{R_1^2 - l^2}$$

où l est cette fois-ci la demi-épaisseur de la bicouche centrée sur la même surface minimale.

On voit ainsi que $v / a l$ varie en même temps que R_1 , la valeur du rayon de courbure positif en chaque point de la surface minimale, l'épaisseur du film d'eau ou de la bicouche étant prise constante.

Dans le cas des phases cubiques micellaires -micelles dont les centres sont répartis périodiquement sur un réseau de symétrie cubique-, les micelles qui les constituent sont anisotropes, et en général de deux types différents, ce qui donne là aussi une valeur non constante de $v / a l$ à la surface d'une micelle ou, d'une micelle à l'autre. La valeur moyenne du paramètre est alors intermédiaire entre le cas d'une sphère et celui d'un cylindre.**



FRUSTRATION GEOMETRIQUE

Figure I.3.1. La frustration des bicouches illustrée à deux dimensions. Si les bicouches ont une courbure spontanée à leurs interfaces, il n'est pas possible de les empiler périodiquement dans l'espace euclidien usuel.
D'après la référence /19/.

I.3.

COURBURE DES BICOUCHES ET FRUSTRATION GEOMETRIQUE

Jusqu'à présent, nous avons essayé de montrer comment chaque structure peut se décrire grâce à l'interface entre l'eau et le surfactant, caractérisée par sa topologie -nombre des composantes connexes des deux milieux qu'elle sépare- et sa courbure $-H$ et K ou paramètre $v / a l$ -, ainsi que l'évolution générale de ces deux caractéristiques en fonction de la concentration dans le diagramme de phase idéal. Si maintenant nous voulons nous intéresser à la prédiction de ce diagramme, c'est à dire de la succession des mésophases en concentration, nous sommes ramenés au problème suivant: comment peut on prévoir la topologie d'une structure à partir du critère local qu'est la courbure de l'interface ?

Nous allons voir que ce problème trouve des solutions purement géométriques très élégantes, par l'utilisation d'espaces à géométrie non euclidienne, développées par J. F. Sadoc et J. Charvolin /19 à 25/.

Jusqu'ici, la courbure de l'interface est intervenue simplement comme moyen de décrire les différentes structures. Mais la possibilité de former des interfaces courbées se traduit au niveau moléculaire, par la différence des interactions entre les têtes polaires et les chaînes paraffiniques de molécules voisines dans une même monocouche. En effet, la juxtaposition des molécules en monocouches étant forcée par la présence de l'eau, les têtes polaires situées en surface adoptent une distance d'équilibre entre elles a priori différente de celle adoptée par les chaînes entre elles, car ces deux parties hydrophile et hydrophobe sont de natures chimiques différentes. Ainsi, si la distance moyenne d'équilibre entre têtes polaires est plus grande que celle entre chaînes, l'interface sera courbée localement positivement, et inversement.

Ainsi se dégage la notion de courbure spontanée à l'interface, ayant pour origine la différence des interactions entre têtes polaires et entre chaînes, latéralement dans une monocouche. Les données physico-chimiques permettent de postuler raisonnablement un accroissement monotone avec la concentration de cette courbure spontanée, soit un paramètre $v / a l$ augmentant continuellement avec

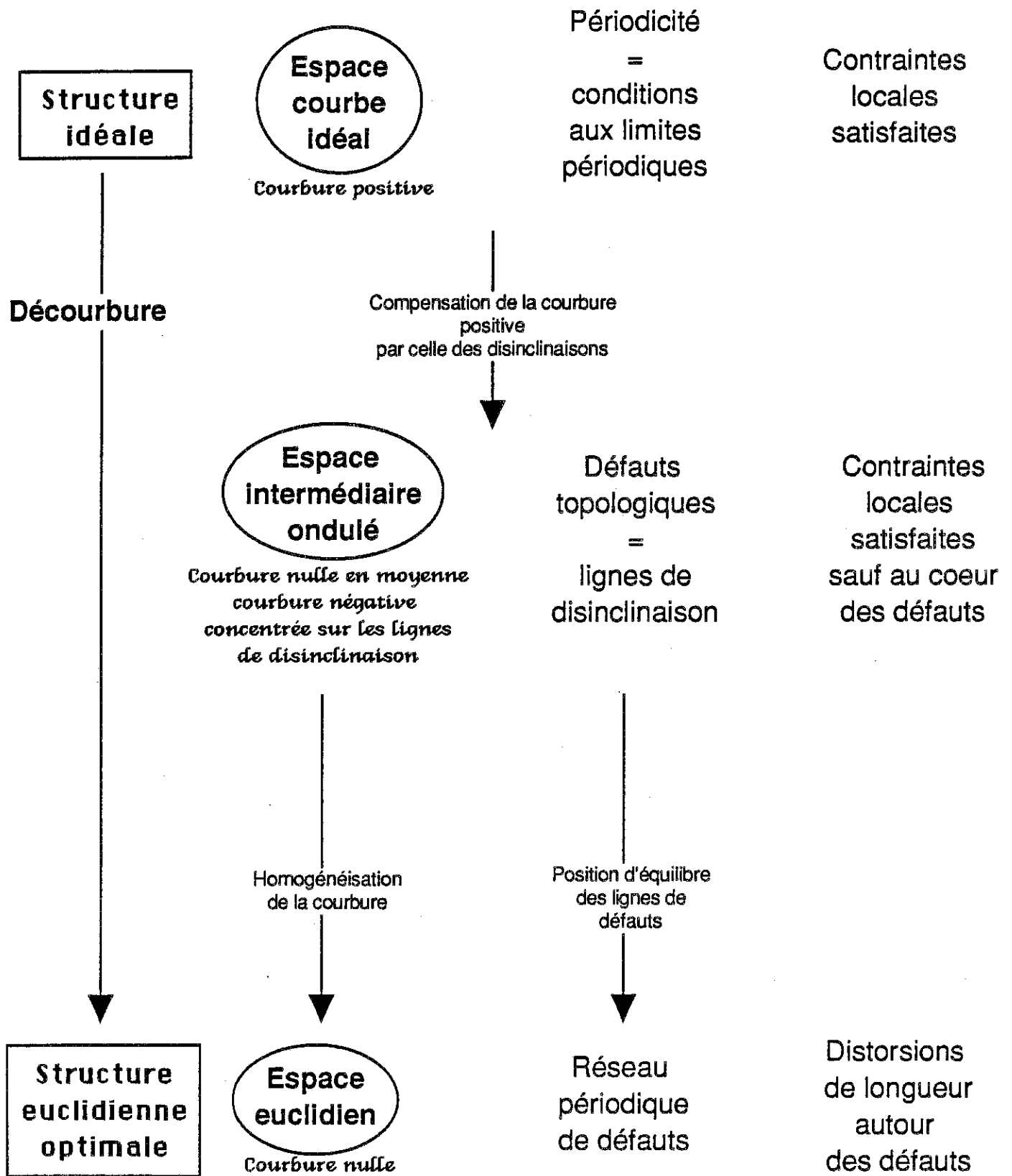


Figure I.3.2. Schéma indiquant la démarche générale du processus de décourbure.

la concentration.

A cette courbure spontanée il faut ajouter une autre contrainte locale, cette fois-ci liée aux interactions entre interfaces eau / surfactant. Si l'on considère le cas d'une structure lamellaire, où il n'y a pas d'effets de courbure des interfaces, on remarque que la structure en bicouches empilées périodiquement permet d'obtenir des distances constantes entre interfaces voisines (ici situées sur des plans), aussi bien à travers l'eau qu'au travers du milieu des chaînes paraffiniques.

Ainsi, dans le cas général, deux critères locaux doivent coexister: courbure spontanée des monocouches et équidistance entre les interfaces voisines. Comme l'illustre le schéma de la figure I.3.1., on ne peut réaliser un tel empilement périodique de bicouches d'épaisseur constante avec une courbure spontanée non nulle des deux interfaces de part et d'autre de chaque bicouche. Pour essayer néanmoins de prédire la topologie des phases en partant des deux critères locaux dégagés ci-dessus, J. F. Sadoc et J. Charvolin ont adapté ici le concept de frustration géométrique, défini comme l'existence d'une incompatibilité entre contraintes locales et ordre à grande distance. Ce concept fait appel à tout un ensemble de méthodes géométriques, qui ont été mises au point en premier lors de l'étude de structures amorphes et dont un exposé complet sort du cadre de ce chapitre. Nous renvoyons aux références /26 à 29/ pour des notions détaillées sur ce sujet, en n'exposant ici uniquement que les grandes lignes de cette démarche géométrique, puis les résultats obtenus pour le système qui nous intéresse.

****Frustration géométrique et méthode de décourbure.**

Le point de départ est l'introduction d'un espace courbe "idéal", dont la géométrie non euclidienne permet de lever la frustration géométrique, soit ici de réaliser un empilement périodique de bicouches possédant une courbure spontanée -ceci n'est possible en géométrie euclidienne qu'avec une courbure nulle, ce qui correspond à la phase lamellaire. Une fois un espace courbe idéal trouvé, adapté à un cas donné de frustration, on peut déduire de celui-ci une structure euclidienne optimale par un processus de décourbure. Si l'idée d'une décourbure paraît naturelle, afin de revenir à l'espace réel euclidien, l'interprétation géométrique de ce processus est plus délicate. La seconde idée importante est alors la suivante. Ce processus génère un ensemble de défauts topologiques dans l'espace idéal, qui subsistent dans la structure euclidienne finale: cette dernière doit être alors considérée comme l'image de l'espace idéal (sans frustration

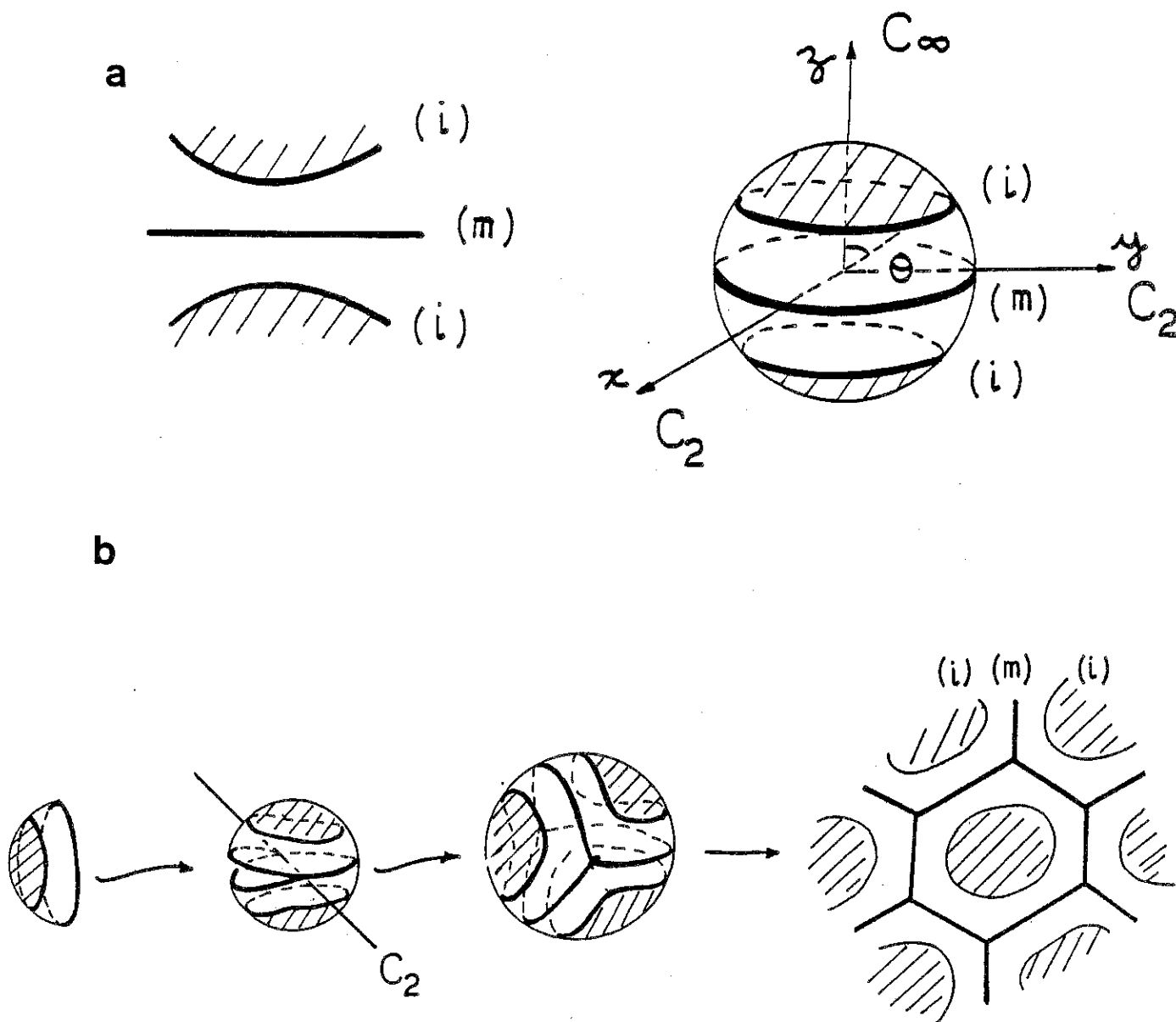


Figure I.3.3. L'exemple à deux dimensions.

a- La frustration est levée en passant du plan euclidien à la sphère S_2 .

b- Illustration du processus itératif d'introduction de disinclinaisons ponctuelles $-\pi$ par paires permettant de prédire une phase hexagonale bidimensionnelle dans l'espace euclidien. D'après la référence /19/.

géométrique), image déformée par les défauts topologiques, introduits en quantité juste nécessaire pour supprimer la courbure de l'espace idéal, afin de se situer dans l'espace réel. La structure euclidienne résultante est dite optimale car elle est l'image euclidienne la moins déformée possible de l'espace idéal.

Le tableau de la figure I.3.2. présente les différentes étapes du processus de décourbure, dans le cas d'un espace idéal à courbure positive, où les défauts topologiques sont des lignes de disinclinaisons "portant" une courbure négative.

L'exemple qui suit permet de se faire une idée moins abstraite des étapes de ce tableau: il s'agit également de l'empilement des bicouches, mais en dimension deux. L'espace idéal est ici la sphère S_2 , l'espace euclidien usuel étant le plan. La figure I.3.3., montre comment la frustration géométrique est levée sur la sphère S_2 : les interfaces eau / surfactant sont situées sur deux cercles parallèles, symétriquement de part et d'autre d'un grand cercle de la sphère. Suivant le signe de la courbure spontanée, les rôles de l'eau et du surfactant sont échangés: pour une courbure spontanée négative, on a une bicouche centrée sur le grand cercle et deux calottes sphériques occupées par l'eau, et inversement pour une courbure spontanée positive. Les épaisseurs des deux milieux eau / surfactant sont constantes en même temps que la courbure des interfaces est respectée. L'empilement périodique des bicouches est également obtenu, moyennant le fait que, la sphère S_2 étant un espace fermé, la condition de périodicité est remplacée par des conditions aux limites périodiques. Sur la sphère n'est dessinée qu'une seule bicouche (film d'eau dans le cas d'une courbure positive) qui sépare le milieu d'eau en deux calottes sphériques identiques.

Les défauts topologiques intervenant lors de la décourbure sont des disinclinaisons ponctuelles (à cause de la dimension deux), de valeur $-\pi$, afin de respecter la symétrie des deux hémisphères. Chaque paire de disinclinaisons introduit deux points singuliers de courbure négative -ainsi que de nouvelles demi-sphères-. En introduisant une infinité de tels points (par paires), leur contribution totale à la courbure compense celle de l'espace courbe de départ: on obtient l'espace "ondulé", formé de la juxtaposition de demi-sphères contenant chacune une courbure positive de 2π (celle de S_2 étant égale à 4π), groupées entre elles trois par trois autour des défauts $-\pi$. Si l'on ordonne ensuite ces défauts ponctuels selon un réseau hexagonal périodique, en homogénéisant en même

Espace courbe idéal	S₂ Grand cercle 2 pôles	S₂ * R Sphère S ₂ 2 droites
Structure euclidienne optimale	Phase hexagonale 2D réseau nid d'abeille points sur un réseau hexagonal 2D	Phase hexagonale 3D Surface nid d'abeille Droites parallèles sur un réseau hexagonal 2D

Espace courbe idéal	S₃ Tore sphérique {4,4} 2 grands cercles	S₃ Grande sphère S ₂ 2 pôles
Structure euclidienne optimale	Phase cubique bicontinue surface minimale {6,4} 2 réseaux de tiges 3D	Phase cubique micellaire Cellules polyédriques Centres des cellules

Figure I.3.4. Les différents espaces courbes idéaux utilisés et les correspondances entre les éléments structuraux dans un espace idéal puis dans la structure euclidienne optimale. D'après la référence /19/.

temps la courbure à une valeur nulle partout pour retrouver le plan euclidien, on trouve une phase hexagonale bidimensionnelle, où les défauts ponctuels subsistent, et dont l'agencement périodique donne la périodicité de la phase. Les contraintes locales relaxent autour de ces défauts, car elles ne peuvent être toutes vérifiées en même temps. Par exemple, pour une phase directe, la relaxation choisie communément correspond à garder une épaisseur constante de bicouche, ce qui oblige à avoir des cercles de rayon constant, avec un paramètre v/a égal à $1/2$, ce qui ne correspond pas en général à la valeur du v/a spontané imposée au départ dans la construction de l'espace courbe. De plus, l'épaisseur du milieu d'eau ne peut alors plus être maintenue constante. On pourrait choisir au contraire de garder l'épaisseur de l'eau constante, ce qui donnerait une forme en hexagones aux cercles de tout à l'heure. On retiendra donc que c'est avant tout la topologie d'une phase qui est obtenue. Lors de la dernière étape, on ordonne périodiquement les défauts, et les diverses distances relaxent autour d'eux, de façon non univoque en général.

Notons enfin que deux étapes nous apparaissent plus particulièrement difficiles:

- l'introduction par un processus itératif d'un nombre infini de disinclinaisons, qui se complique, à trois dimensions, par la non commutativité de ces défauts entre eux et par l'absence d'une densité univoque de disinclinaisons pour décourber un espace tridimensionnel (le fait que la valeur de cette densité ne puisse être imposée est à relier à la dimension impaire de l'espace, et plus exactement à la nullité de la caractéristique d'Euler κ , qui entraîne l'impossibilité d'utiliser le théorème de Gauss-Bonnet directement /28,29/)

- la relaxation des contraintes locales, lors du passage de l'espace "ondulé" à l'espace euclidien **

Nous avons reporté sur le tableau I.3.4. les différents espaces courbes, cette fois-ci à trois dimensions, qui ont permis, à partir de la seule frustration géométrique, de retrouver les phases hexagonale, cubique bicontinue, cubique micellaire, soit toutes les phases observées. On remarquera qu'à chaque fois, la topologie d'une phase est liée à celle dans l'espace idéal de départ ainsi qu'à sa modification éventuelle lors de la décourbure. Ainsi, si nous nous attardons un

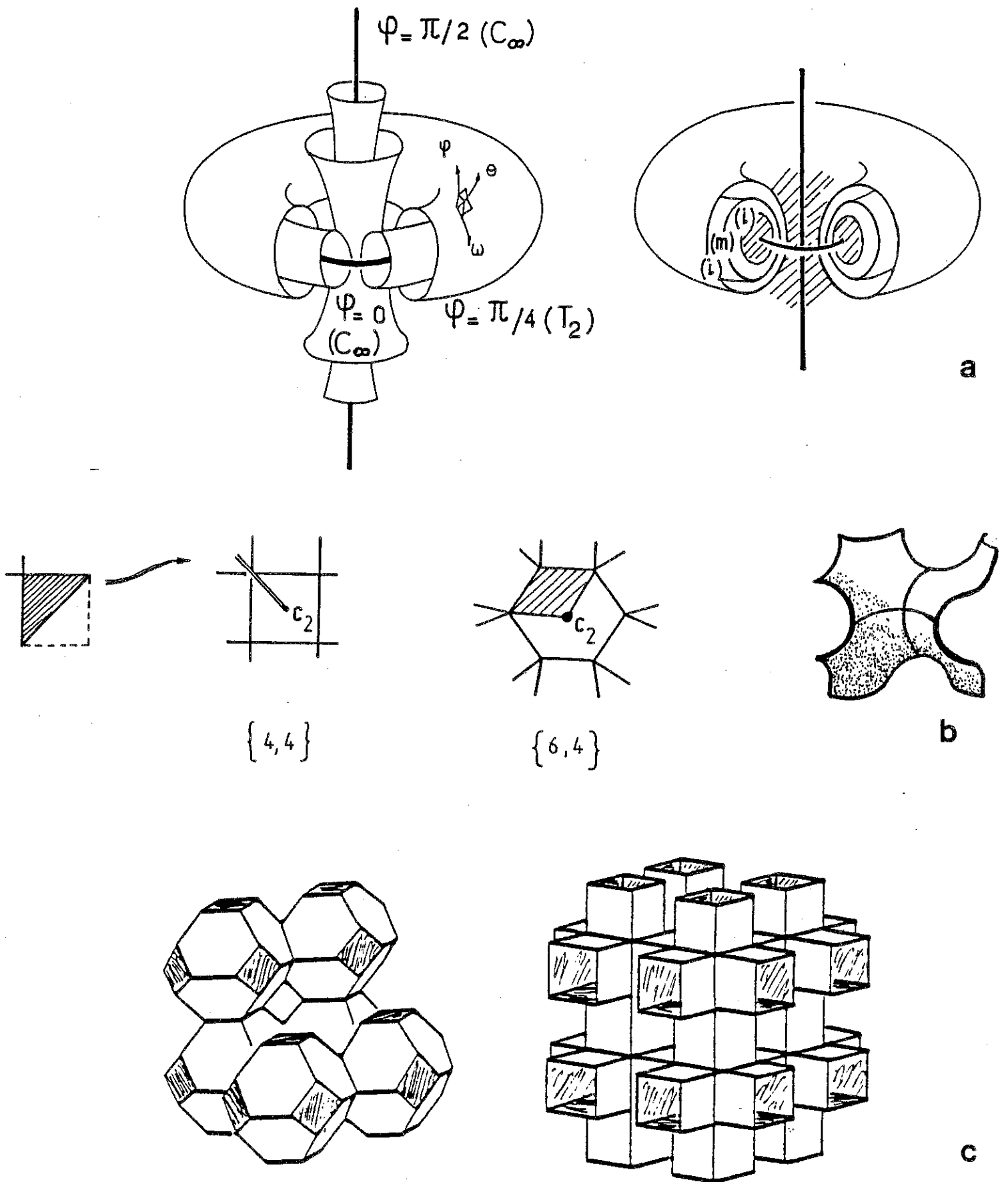


Figure I.3.5. Dérivation des phases cubiques bicontinues.
 a- Le tore sphérique dans S_3 , précurseur de la surface minimale.
 b- Passage d'un pavage $\{4,4\}$ du tore sphérique à un pavage $\{6,4\}$ par l'effet des lignes de disinclinaisons traversant ce tore.
 c- Sur l'exemple de la surface P, identification d'un pavage $\{6,4\}$ ou $\{4,6\}$ à l'aide de deux approximations polygonales de cette surface.
 D'après la référence /19/.

peu plus sur le cas de la phase bicontinue, l'analogie en espace courbe du grand cercle de l'exemple à deux dimensions (voir encadré ci-dessus) est le tore sphérique de S_3 (figure I.3.5.), qui a la propriété de diviser cette hypersphère en deux sous-espaces identiques. Lors du processus de décourbure, ce tore sphérique s'avère être l'élément précurseur de la surface minimale infinie périodique de la structure euclidienne optimale. La topologie bicontinue est donc dans ce cas déjà présente dans l'espace courbe et n'est pas modifiée par le processus de décourbure. Dans les références /19,20,22/, une dérivation intéressante des différentes surfaces minimales infinies périodiques est établie à partir du tore sphérique de S_3 . Ce dernier a une courbure gaussienne nulle, ce qui permet de le paver avec un réseau carré tout comme le plan ordinaire (mais sans oublier qu'il est plongé dans une hypersphère). L'effet des disinclinaisons "porteuses" de courbure négative peut s'interpréter comme le changement de ce pavage {4,4} -carrés quatre par quatre à leurs sommets- en un pavage {6,4} -hexagones quatre par quatre à leurs sommets-. On peut identifier un tel pavage sur les surfaces minimales infinies périodiques, de courbure gaussienne négative non constante -effet des disinclinaisons de courbure négative sur le tore sphérique de courbure gaussienne nulle-, et donc situer le passage des disinclinaisons négatives au travers de ces surfaces (cf aussi la figure I.3.5.). Enfin, à partir du plan hyperbolique, à courbure gaussienne négative cette fois-ci constante, porteur lui aussi d'un pavage {6,4}, une dérivation originale de ces mêmes surfaces minimales a pu être effectuée /23/.

Nous retiendrons finalement que par des arguments purement géométriques, posés en termes de frustration, toutes les topologies des phases observées ont pu être obtenues, en particulier la topologie des cubiques bicontinues. Dans le tableau de la figure I.3.4., on remarque que chaque phase a un espace idéal associé différent. Pour notre étude de transitions entre phases (chapitre modèles géométriques), cela signifie que le passage d'une phase à l'autre correspond, dans ce formalisme, à un saut discontinu d'un mode de résolution de la frustration à un autre (passage d'un espace courbe à un autre).

Comme autre succès de cette approche géométrique, on compte également la prédiction qualitative de la succession en concentration des phases /24/, ceci en postulant que la courbure spontanée des interfaces croît de façon monotone avec la concentration, comme nous l'avons signalé au début de cette partie. En effet, il

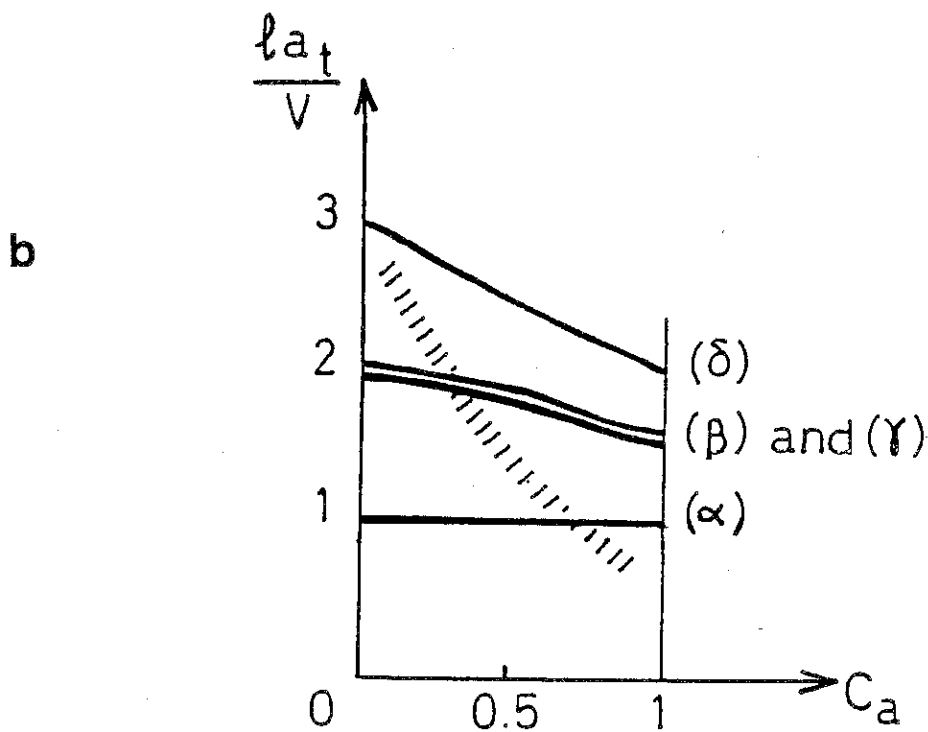
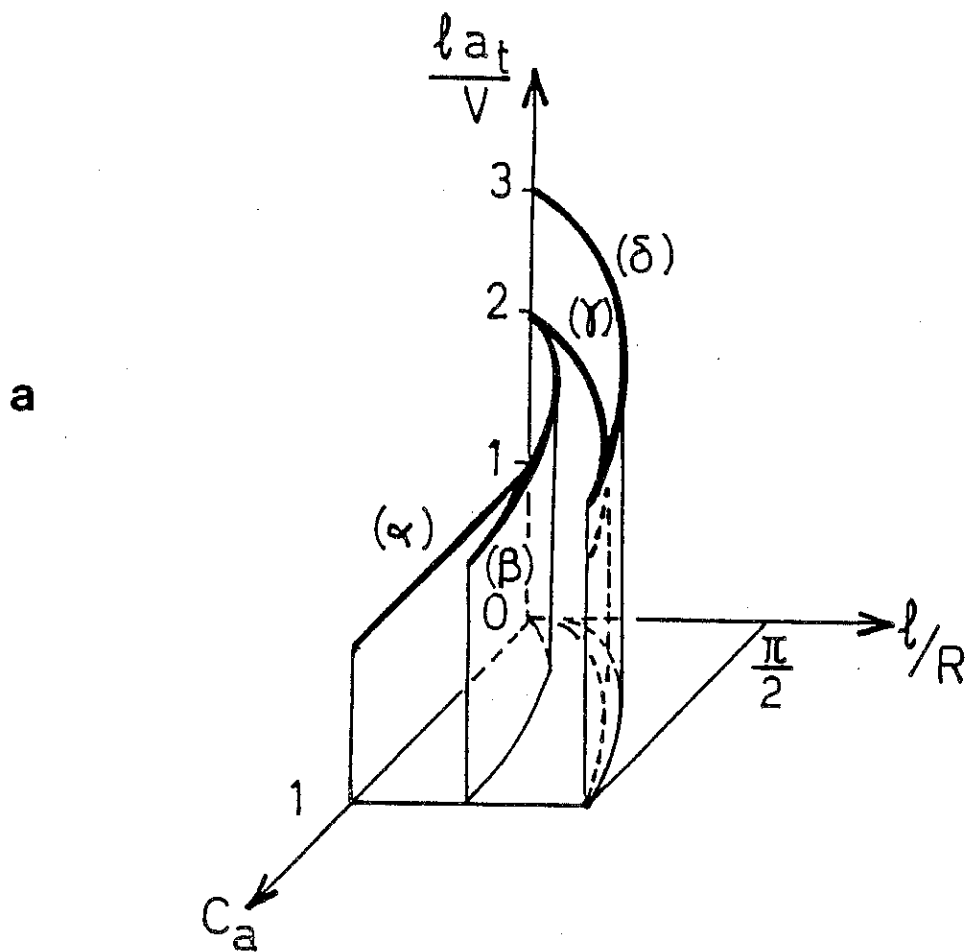


Figure I.3.6. a- Les relations entre courbure spontanée - a / v -, concentration - c_a - et courbure de l'espace idéal - R -.

b- Projections de ces relations dans le plan $(c_a, a / v)$. La courbe en tiretés correspond au a / v spontané, supposé décroître monotonement avec la concentration. On en déduit la succession en concentration suivante pour les phases directes:

(δ) cubique micellaire, (β) hexagonale / (γ) cubique bicontinue et (α) lamellaire.
D'après la référence /24/.

se trouve que chaque structure idéale, pour une valeur donnée de la courbure spontanée (ou encore du paramètre v/a), impose la valeur de la concentration. La figure I.3.6. /24/ montre comment la succession des mésophases est alors retrouvée. Signalons enfin à ce propos qu'en modulant la répartition de la courbure dans l'espace idéal (ellipsoïde à la place de la sphère S_2 à deux dimensions /25/), on peut moduler dans certains cas cette relation entre la courbure spontanée et la concentration.

CHAPITRE II

II.1.

LA DIFFUSION DES R.X.

Nous nous contentons de rappeler ici quelques résultats généraux sur la diffusion des R. X., en insistant sur les spécificités des systèmes lyotropes. Nous proposons ensuite une brève introduction à l'effet du désordre sur la diffusion. Pour une compréhension approfondie de ces phénomènes, nous renvoyons le lecteur au livre d'A. Guinier, ouvrage de référence par excellence /30/.

Dans nos expériences, nous observons la diffusion élastique d'un faisceau de R.X. incident par les électrons de la matière. L'intensité diffusée est proportionnelle au carré du module de la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho(\vec{r})$ qui caractérise l'échantillon:

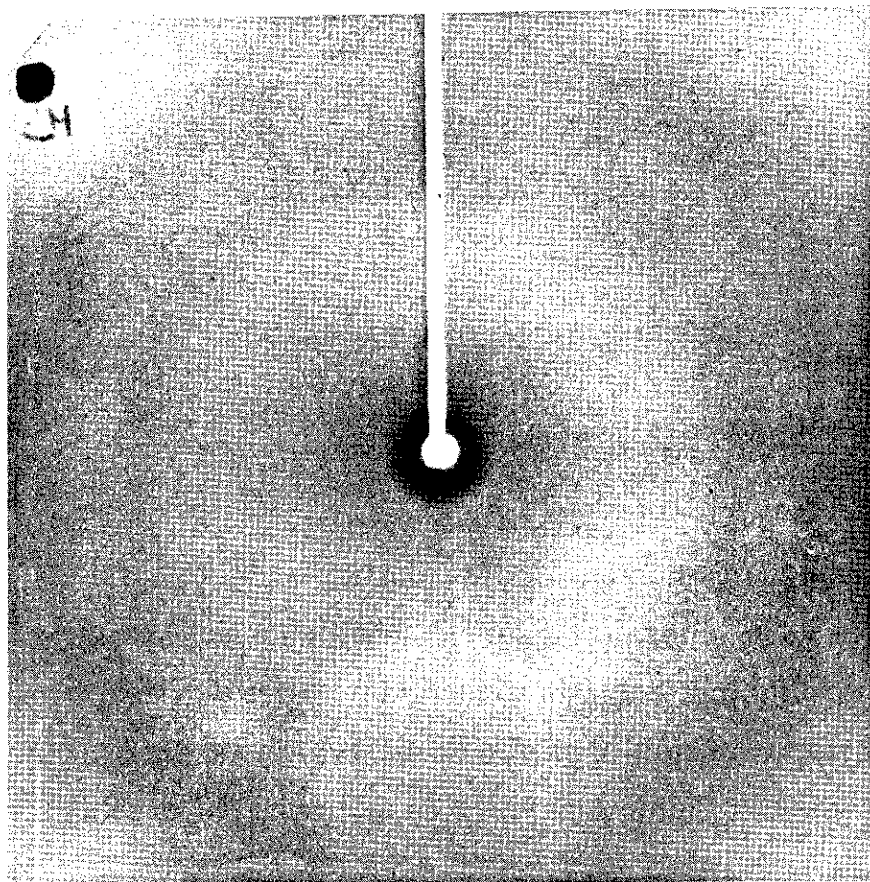
$$I(\vec{k}) = I \left| \int \rho(\vec{r}) e^{-2i\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \right|^2 = |A(\vec{k})|^2$$

$$A(\vec{k}) = A \int \rho(\vec{r}) e^{-2i\pi\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}$$

La constante I est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident et fait intervenir également d'autres facteurs (pouvoir diffusant d'un électron, dimensions de l'échantillon...). On peut également écrire $I(\vec{k})$ comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité électronique:

$$I(\vec{k}) = I \int \left(\int \rho(\vec{r})\rho(\vec{r}+\vec{u}) d\vec{r} \right) e^{2i\pi\vec{k}\cdot\vec{u}} d\vec{u}$$

a



b

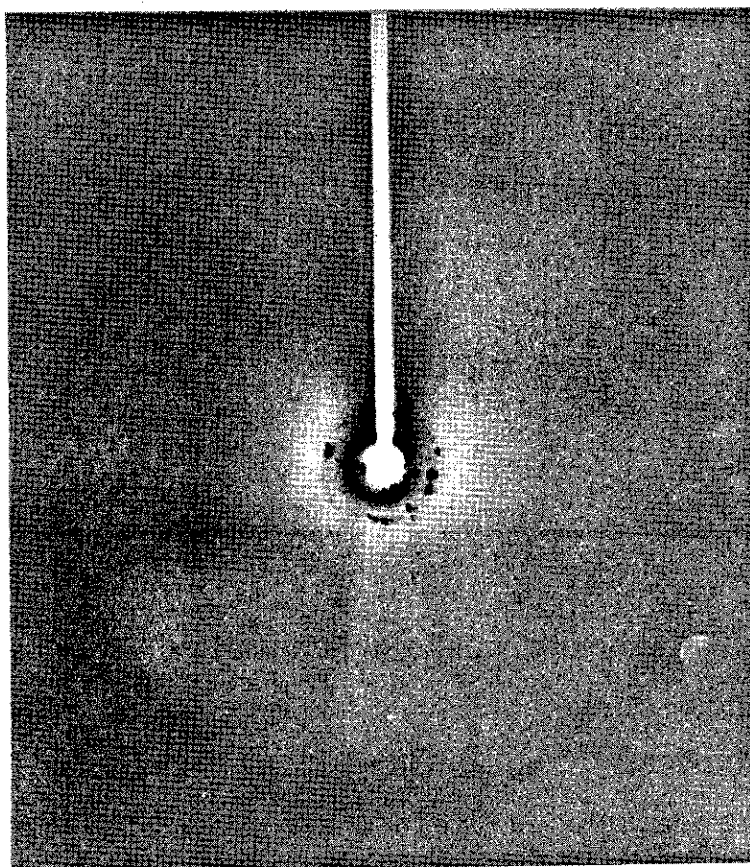


Figure II.1.1. a- Cliché d'une phase micellaire diluée (concentration c_0 , cf figure II.3.4.). On distingue les deux anneaux aux grands angles correspondant à l'eau et au surfactant. Aux petits angles, on observe un anneau isotrope assez large qui caractérise l'agencement des micelles entre elles.

b- Cliché d'une phase hexagonale polycristalline. Seul l'anneau aux grands angles associé au surfactant est visible (phase plus concentrée qu'en a-). Aux petits angles, on observe des taches de Bragg caractéristiques des périodicités de la mésophase en présence.

Sous cette forme, on voit que, de façon générale, $I(k)$ rend compte des corrélations spatiales de la fonction densité électronique, prises en moyenne sur l'échantillon. Notons que l'on n'accède également qu'à une moyenne temporelle des mouvements de la matière de l'échantillon.

Le cas des systèmes lyotropes.

Les échantillons sont composés d'eau et de molécules de surfactant, représentées sur la figure II.3.1.. Les deux clichés de la figure II.1.1. montrent quelles sont les échelles spatiales observées:

-Les anneaux diffus aux grands angles:

L'anneau autour de 3.15 \AA est le résultat de la diffusion par l'eau. Cette distance donne l'ordre de grandeur de la distance moyenne entre les molécules d'eau premiers voisins -plus exactement, ce sont les atomes d'oxygène des molécules d'eau qui participent en majorité à la diffusion-. De même, l'anneau large autour de 4.5 \AA dénote l'état liquide des molécules de surfactant en solution. Cet anneau donne l'ordre de grandeur des distances entre molécules premiers voisins et également celui des positions relatives des groupements appartenant à une même chaîne.

C'est l'observation de ces anneaux diffus visibles pour toutes les mésophases qui révèle l'état liquide des deux constituants /31/. En particulier, le regroupement des molécules de surfactant en micelles ou en bicouches ne modifie pas leur comportement à l'échelle moléculaire: les chaînes paraffiniques ne s'ordonnent pas entre elles et sont à l'état "fondu".

-La diffusion aux petits angles:

L'échelle accessible va grossièrement de 30 à 120 \AA . On est ainsi sensible aux corrélations spatiales entre les positions d'objets de taille supramoléculaire: les micelles, cylindres et autres bicouches. Pour que ces objets se distinguent par rapport à l'eau, un contraste de la densité électronique est nécessaire. Dans le cas des surfactants non ioniques que nous utilisons, un profil approximatif de ce contraste de densité électronique, $\rho_0(x)$, est tracé sur la figure II.1.2.. Remarquons qu'à l'échelle des petits angles, on peut considérer la densité électronique comme constante dans l'eau et à l'intérieur des chaînes paraffiniques.

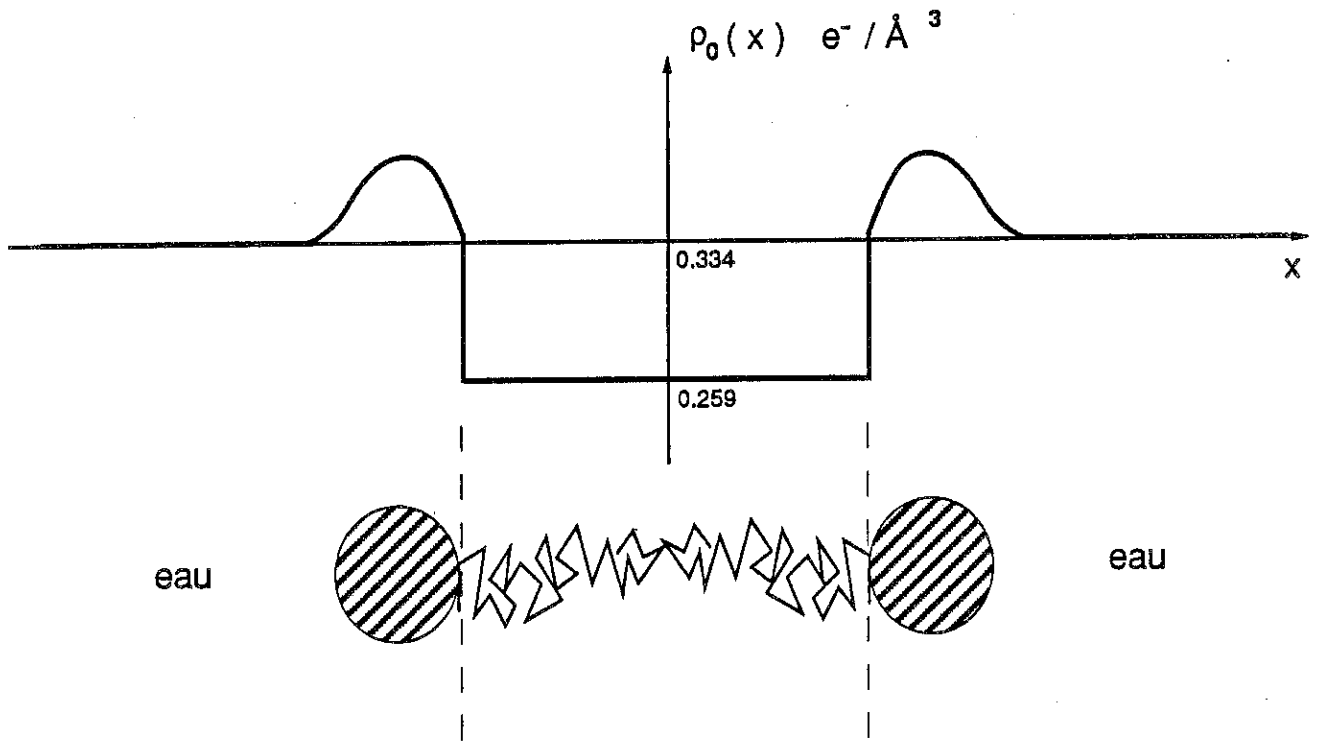


Figure II.1.2. Profil de densité électronique $\rho_0(r)$ en nombre d'électrons par \AA^3 . Le tracé est approximatif et illustre simplement le fait que c'est au niveau de l'interface eau / surfactant qu'apparaît un contraste de densité électronique.

Pour toutes les phases qui nous intéressent, c'est ce même profil de densité $\rho_0(\mathbf{x})$, caractéristique des molécules de surfactant qui intervient. Si le cas de la phase cubique est plus complexe (ce profil intervient, par exemple, autour des réseaux de tiges dans un modèle en tiges), pour les autres mésophases, le milieu peut être décrit comme une assemblée de N objets identiques (micelles en phase isotrope, cylindres en phase hexagonale, lamelles en phase lamellaires, etc..), caractérisés par le même profil de densité électronique $\rho_0(\mathbf{x})$, et situés à des positions repérées par des vecteurs \mathbf{R}_i (nous prenons ici un seul indice i pour obtenir des écritures simples et générales). D'où l'expression de la densité électronique:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i \int \delta(\vec{r} - \vec{R}_i - \vec{x}) \rho_0(\vec{x}) d\vec{x}$$

Avec cette hypothèse d'objets identiques, l'amplitude s'écrit comme le produit d'un facteur de forme, égal à la transformée de Fourier du profil de densité électronique $\rho_0(\mathbf{x})$, par celui d'un terme ne faisant intervenir que les \mathbf{R}_i :

$$A(\vec{k}) = A \left(\sum_i e^{-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_i} \right) \left(\int \rho_0(\vec{x}) e^{-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{x}} d\vec{x} \right)$$

Facteur de forme: $f(\vec{k}) = \text{TF} [\rho_0] (\vec{k})$

L'intensité est alors proportionnelle au carré du module du facteur de forme, multiplié par un terme ne faisant intervenir que les vecteurs $\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j = \mathbf{R}_{ij}$, soit uniquement les positions relatives des objets:

$$I(\vec{k}) = A(\vec{k}) \overline{A(\vec{k})} = I \left(\sum_{i,j} e^{-2i\pi\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}} \right) |f(\vec{k})|^2$$

Revenons à la figure II.1.1., qui illustre deux grandes classes de comportements possibles:

-le cas de la phase isotrope fluide, où l'on observe un anneau diffus aux petits

angles. Les \mathbf{R}_i sont peu corrélés et les micelles ont entre elles une organisation de type liquide.

-le cas d'une mésophase hexagonale, où l'on observe des réflexions de Bragg: les \mathbf{R}_i sont fortement corrélés et répartis sur un réseau périodique. Les cylindres de la phase hexagonale ont une organisation de type cristalline.

Aux petits angles, la répartition de l'intensité diffusée permet donc de remonter à l'agencement des objets identiques (terme ne contenant que les \mathbf{R}_{ij}). Pour une structure périodique, on obtient la maille et le motif, composé à partir des objets identiques. On modélise ensuite la forme de ces objets de manière compatible avec la symétrie de la structure et la concentration en surfactant. Le facteur de forme d'un objet n'intervient que comme une fonction en général décroissante vers les grands angles, dont le seul effet est de moduler les intensités des taches de Bragg.

L'interprétation des diffusions en dehors des taches de Bragg.

L'aspect fluide des structures à l'échelle moléculaire apparaît également aux petits angles, car il favorise des écarts parfois notables par rapport à un ordre parfaitement périodique, sans fluctuations. Expérimentalement, ces écarts par rapport à une périodicité parfaite sont décelables par la présence d'intensité diffusée en dehors des taches de Bragg. Nous reviendrons en détail à l'analyse de la répartition spatiale de cette intensité pour les mésophases qui nous concernent (II.6.). Nous allons présenter ici un calcul classique /30/, dont les résultats nous aideront par la suite.

-Calcul des satellites:

On considère le réseau constitué des N vecteurs $\{\mathbf{R}_i\}$, soumis à la modification suivante:

$$\vec{\mathbf{R}}_i \rightarrow \vec{\mathbf{R}}_i + \vec{\mathbf{u}}_0 \cdot \cos (2\pi \vec{\mathbf{K}} \cdot \vec{\mathbf{R}}_i) \quad \text{avec} \quad \left| \vec{\mathbf{k}} \cdot \vec{\mathbf{u}}_0 \right| \ll 1$$

Il s'agit de rétablir l'effet d'un mode de Fourier quelconque $(\mathbf{K}, \mathbf{u}_0)$ sur la figure de diffraction du réseau tridimensionnel. Rappelons qu'une perturbation quelconque se décompose en une superposition de tels modes. L'amplitude s'écrit:

$$A(\vec{k}) = \sum_i e^{-2i\pi\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \left(\vec{R}_i + \vec{u}_0 \cdot \cos(2\pi\vec{K}\cdot\vec{R}_i) \right)$$

Et, en développant au second ordre en \vec{u}_0 :

$$A(\vec{k}) = \sum_i \left(e^{-2i\pi\vec{k}\cdot\vec{R}_i} \vec{R}_i \right) \begin{pmatrix} 1 - 2i\pi(\vec{k}\cdot\vec{u}_0) \cos(2\pi\vec{K}\cdot\vec{R}_i) \\ -2\pi^2(\vec{k}\cdot\vec{u}_0)^2 (\cos(2\pi\vec{K}\cdot\vec{R}_i))^2 \end{pmatrix}$$

D'où:

$$A(\vec{k}) = N \sum_{\vec{k}^*} \begin{pmatrix} \left(1 - \pi^2(\vec{k}\cdot\vec{u}_0)^2 \right) \delta(\vec{k} - \vec{k}^*) - i\pi(\vec{u}_0\cdot\vec{k}) \delta(\vec{k} - \vec{k}^* - \vec{K}) \\ -i\pi(\vec{u}_0\cdot\vec{k}) \delta(\vec{k} - \vec{k}^* + \vec{K}) - \pi^2(\vec{k}\cdot\vec{u}_0)^2 \delta(\vec{k} - \vec{k}^* - 2\vec{K}) \\ -\pi^2(\vec{k}\cdot\vec{u}_0)^2 \delta(\vec{k} - \vec{k}^* + 2\vec{K}) \end{pmatrix}$$

Au second ordre en \vec{u}_0 , l'intensité est donc non nulle pour les trois cas suivants:

$$\vec{k} = \vec{k}^* \quad \vec{k} = \vec{k}^* + \vec{K} \quad \vec{k} = \vec{k}^* - \vec{K}$$

et les intensités valent:

$$I(\vec{k}^*) = N^2 \left(1 - 2\pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2 \right)$$

$$I(\vec{k}^* + \vec{K}) = N^2 \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot (\vec{k}^* + \vec{K}) \right)^2$$

$$I(\vec{k}^* - \vec{K}) = N^2 \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot (\vec{k}^* - \vec{K}) \right)^2$$

Si $|\vec{K}| \ll |\vec{k}^*|$ alors $I(\vec{k}^* + \vec{K}) = I(\vec{k}^* - \vec{K}) = N^2 \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2$ pour $\vec{k}^* \neq \vec{0}$

et $= N^2 \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{K} \right)^2$ pour $\vec{k}^* = \vec{0}$

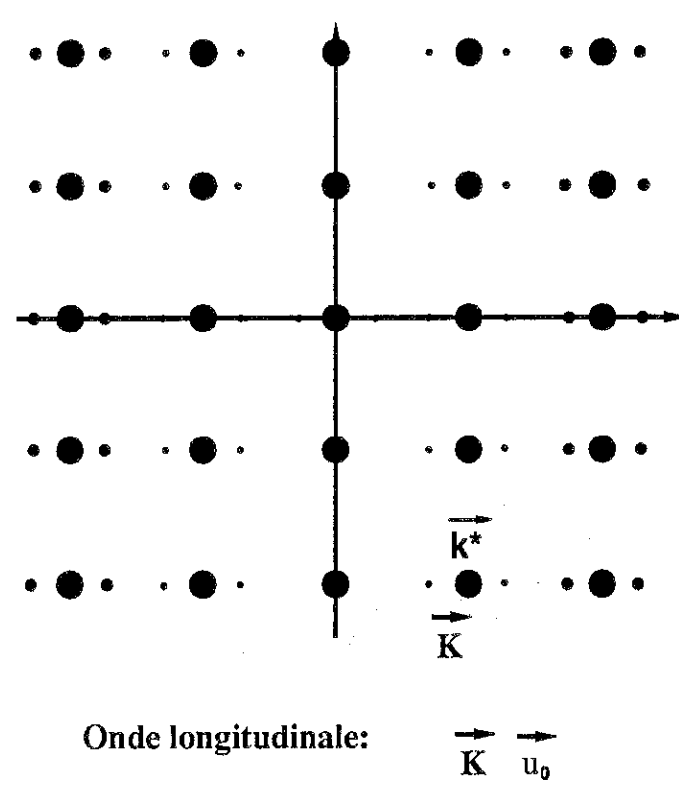
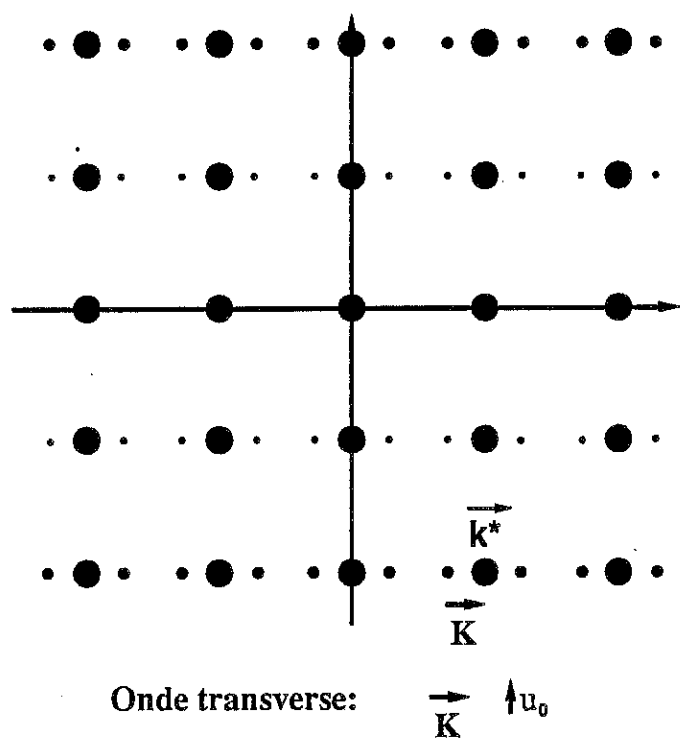


Figure II.1.3. Schéma des intensités des satellites autour des taches de Bragg pour une onde de déplacement transverse et pour une longitudinale.

Autour de la tache de Bragg de vecteur \mathbf{k}^* , apparaissent donc deux satellites en $\mathbf{k}^* + \mathbf{K}$ et $\mathbf{k}^* - \mathbf{K}$, si la polarisation du mode de Fourier n'annule pas leur intensité. Les deux schémas de la figure II.1.3. montrent l'effet de cette polarisation dans les deux cas suivants:

-onde longitudinale: \mathbf{K} parallèle à \mathbf{u}_0

Il s'agit d'un désordre de densité. On remarquera que des satellites apparaissent autour de l'origine de l'espace réciproque et qu'ils sont intenses surtout autour des taches de Bragg de vecteurs \mathbf{k}^* parallèles à \mathbf{K} .

-onde transverse: \mathbf{K} perpendiculaire à \mathbf{u}_0

Il s'agit d'un désordre de déplacement pur. Il n'y a pas de satellite autour de l'origine. Remarquons que dans ce cas, l'intensité des satellites est donnée, même pour les grands modules de \mathbf{K} , par:

$$I_s = N^2 \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2 \quad \text{puisque} \quad \vec{u}_0 \cdot \vec{K} = 0$$

L'intensité des satellites est la même pour ceux tels que:

$$\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* = \text{constante}$$

soit pour des vecteurs \mathbf{k}^* dans un plan perpendiculaire à \mathbf{u}_0 . Plus ce plan est loin de l'origine et plus les satellites y sont intenses.

Dans tout ce calcul, nous avons considéré tous les points du réseau \mathbf{R}_i comme identiques, de même densité prise égale à 1. Dans le cas de plusieurs densités existant aux noeuds du réseau, l'intensité d'une tache de Bragg (en l'absence de déplacements) n'est plus égale à N^2 et dépend de \mathbf{k}^* . L'intensité des satellites s'obtient alors, dans le cas où \mathbf{K} est grand devant la périodicité du réseau, par:

$$I_s = I(\vec{k}^*) \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2$$

où $I(\vec{k}^*)$ est l'intensité de la tache de Bragg

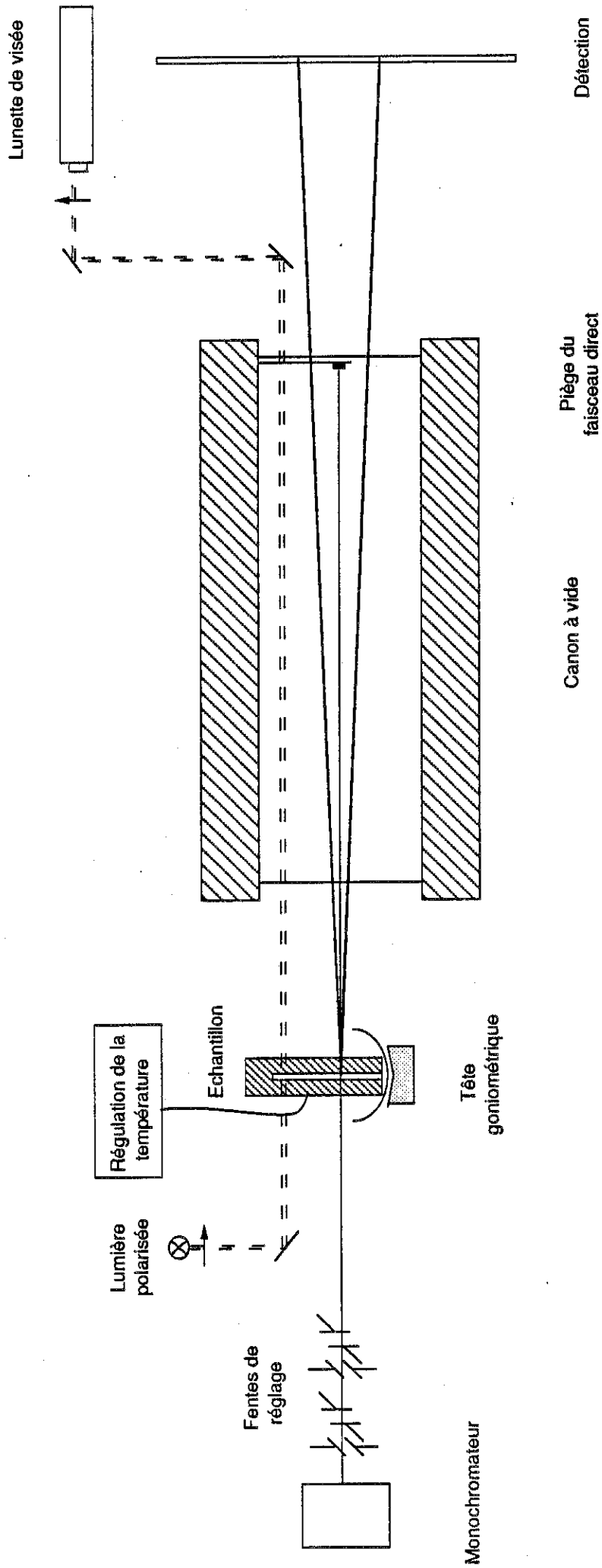


Figure II.2.1. Schéma du montage.

II.2.

MONTAGE DE DIFFUSION DES RAYONS X.

Nous avons travaillé principalement avec le faisceau produit par un générateur à anode tournante au cuivre -longueur d'onde de 1.541 Å-, en micro-foyer (alimentation: 55 kV et 20 mA). Le faisceau est quasiment parallèle, de section au niveau du film d'environ 1.5 mm², compte-tenu d'une légère divergence le long du banc. Il est possible d'augmenter la résolution du montage en diminuant l'écartement des fentes d'entrée, mais les temps de pose s'en trouvent considérablement augmentés. La distance échantillon - film est d'environ 40 cm.

L'ensemble du montage est représenté sur la figure II.2.1.. Le canon à vide réduit le bruit de fond provoqué par la diffusion par l'air. La détection est réalisée sur un film ou sur un compteur à localisation bi-dimensionnel /32/, détectant les lieux des impacts des photons X, et reconstituant ainsi la figure de diffraction sous la forme d'une image numérisée. Dans ce dernier cas, une acquisition de 5 à 10 minutes suffit pour connaître l'orientation de l'échantillon, ce qui est un gain de temps fort appréciable, comparé à un temps de pose plus développement d'au moins 40 minutes pour obtenir la même information avec un film classique. Des possibilités de stockage et de traitement des images numérisées obtenues grâce au compteur sont également disponibles. Enfin, l'observation en lumière polarisée de l'échantillon in situ sur le montage, permet une vérification suivie des mésophases ainsi que de leurs textures. Signalons que le faisceau lumineux n'est pas en réalité décalé par rapport au faisceau de rayons X comme c'est le cas sur la figure pour la clarté du schéma.

Nous avons pu bénéficier du même montage transposé sur le poste D 43 au L.U.R.E.. La longueur d'onde est sensiblement la même, 1.50 Å, mais la forte intensité du rayonnement synchrotron permet d'augmenter la résolution, en utilisant un collimateur cylindrique de 0.5 mm de diamètre, avec en plus des temps de pose dix fois plus courts.

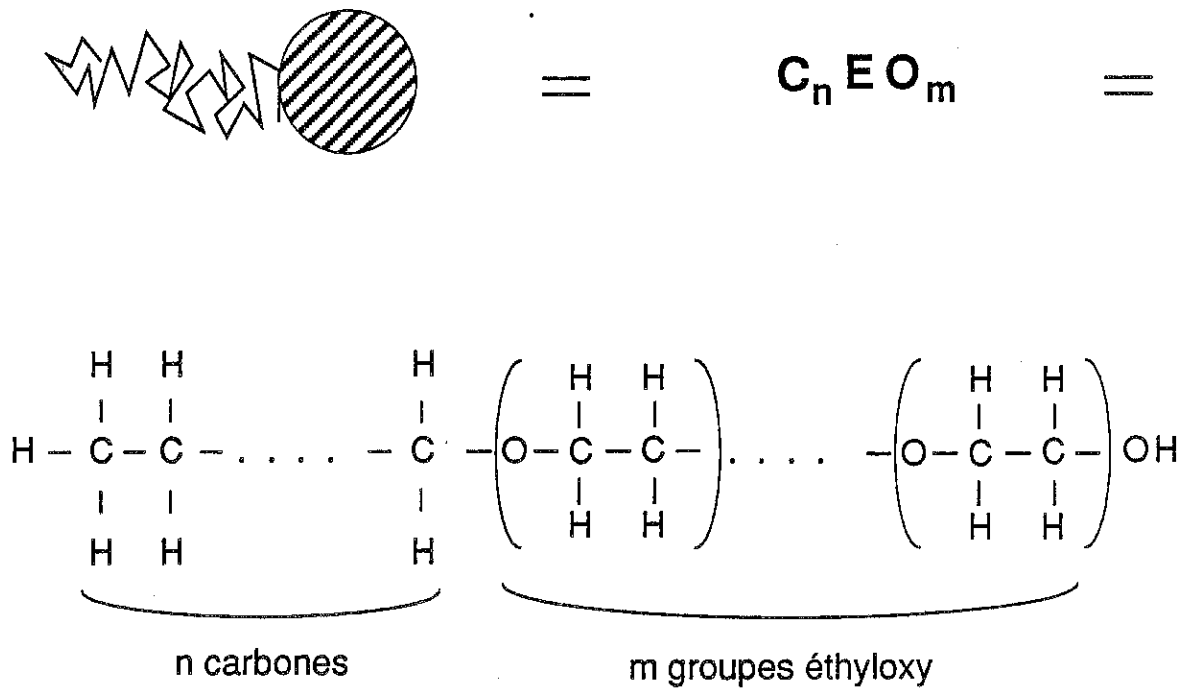


Figure II.3.1. Molécule de C_nEO_m .

II.3.

LES SURFACTANTS NON-IONIQUES C_nEO_m .

Les mélanges eau / surfactant ont été réalisés avec de l'eau lourde et des surfactants non-ioniques commerciaux, provenant de la compagnie Nikko Chemicals (Japan). L'emploi de l'eau lourde s'explique pour des raisons de pureté, ainsi que par la possibilité d'observer les échantillons par R. M. N., le contraste électronique restant, lui, inchangé. Les surfactants sont donc des polyoxyéthylène mono n- alkyl éthers, notés en abrégé C_nEO_m , représentés sur la figure II.3.1.. L'indice n est le nombre de carbones de la chaîne paraffinique, tandis que l'indice m correspond au nombre de groupements éthyloxy de la tête polaire. Les diagrammes de phases sont en général connus pour ces produits /33/, et les deux cas qui nous ont intéressés sont représentés sur les figures II.3.2. et II.3.3.. Le choix de ces surfactants non-ioniques a été motivé par le fait que l'on peut obtenir les transitions de phase en fonction de la température, ce qui ne serait pas possible avec un surfactant ionique classique. Rappelons que la succession des mésophases en concentration est la même pour tous les types de surfactant.

Le conditionnement des échantillons.

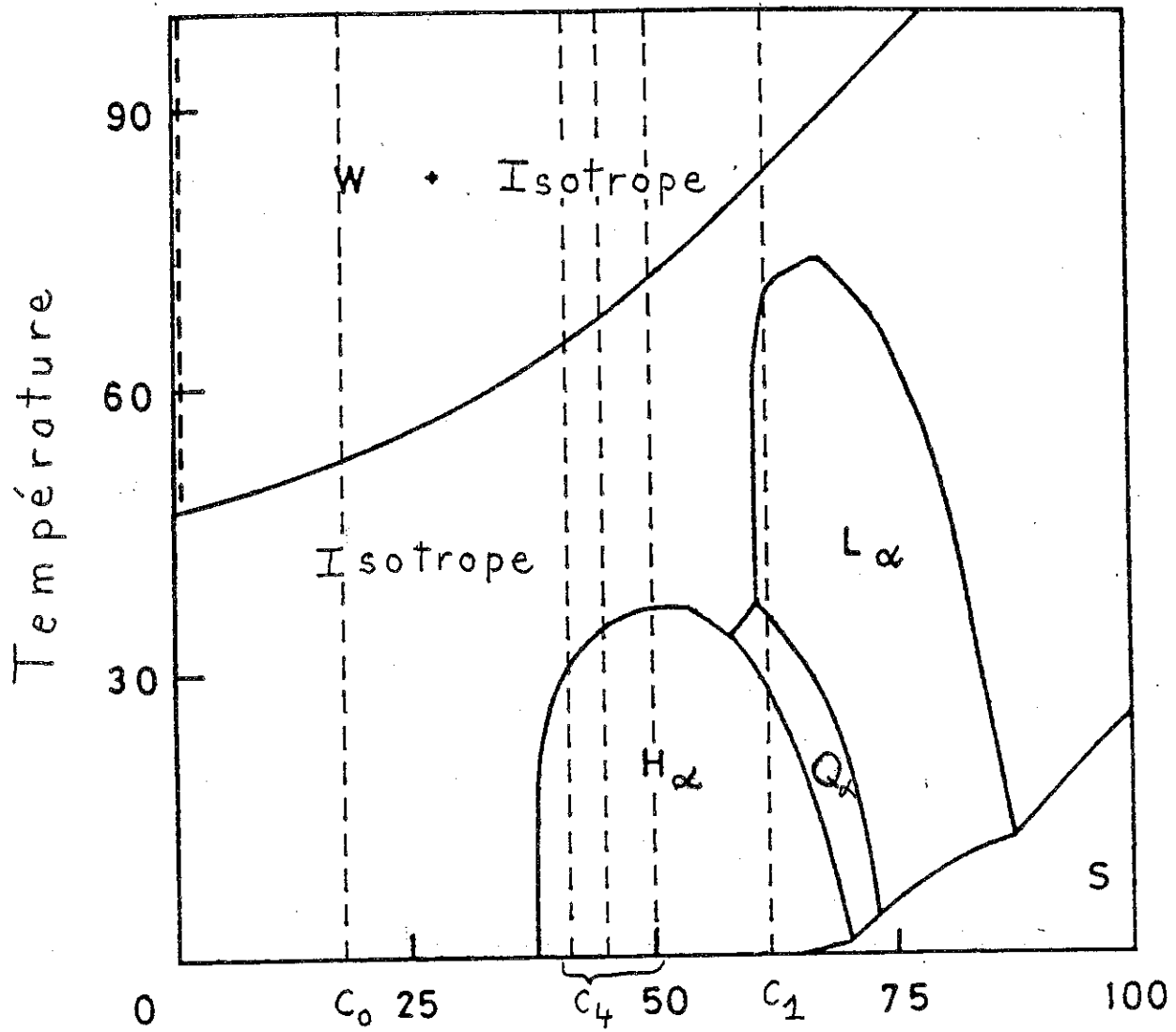
Nous avons reporté sur le tableau de la figure II.3.4. les différentes concentrations des mélanges réalisés lors de notre étude.

Les mésophases se forment spontanément après mélange dans un tube des deux constituants, ceci après environ deux semaines de repos. Un chauffage jusqu'en phase isotrope accélère ce processus, avec parfois le risque d'une variation de la concentration par évaporation, si les tubes ne sont pas hermétiquement fermés.

Le produit est ensuite introduit dans un tube capillaire pour l'observation. Les tubes utilisés sont les suivants:

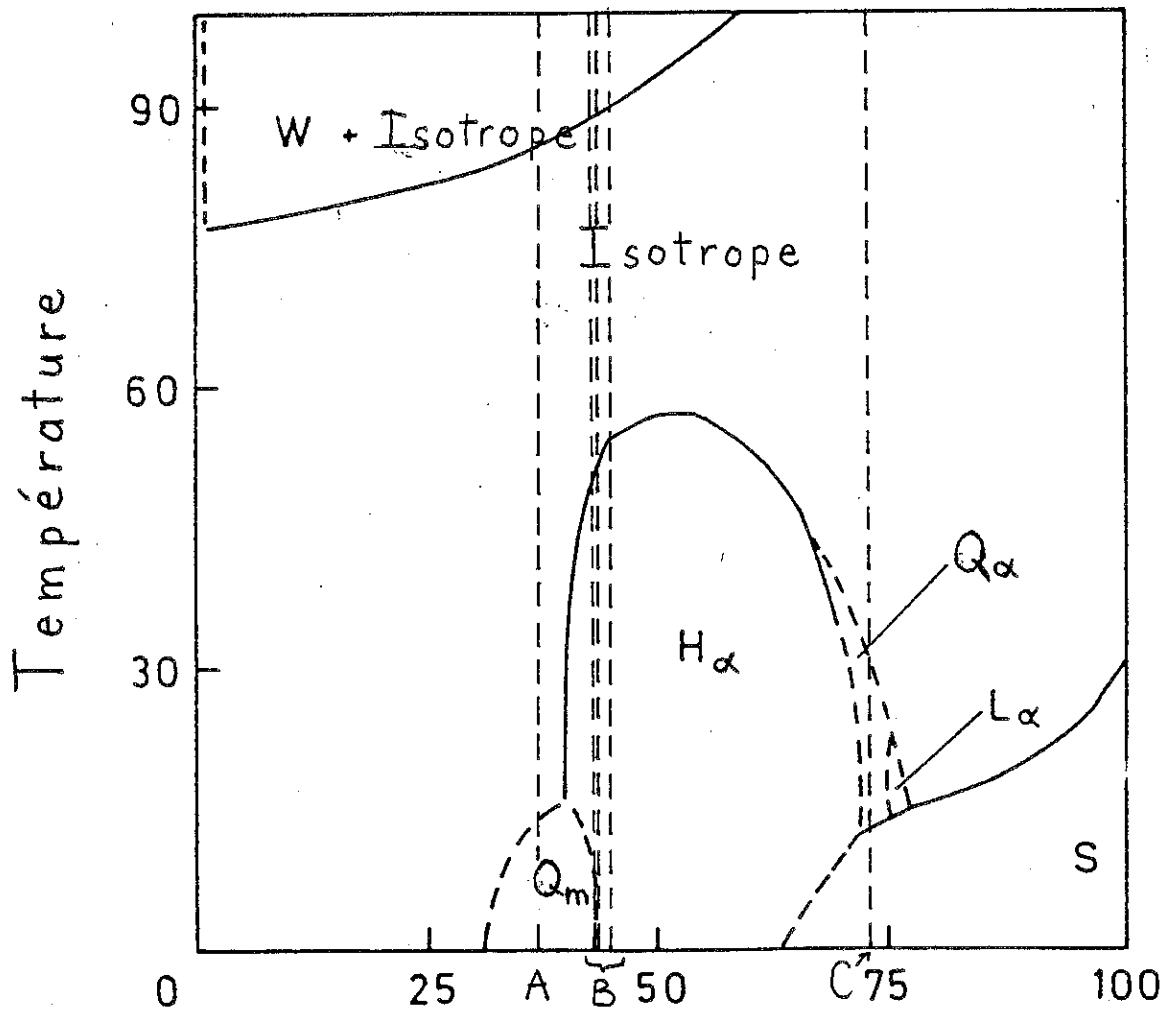
- microslides en verre pour l'observation au microscope polarisant, tubes plats d'épaisseur 0.1 ou 0.2 mm.

- Capillaires cylindriques en verre de Lindeman, aux parois très minces (10



concentration en poids de $C_{12}EO_6$ dans H_2O .

Figure II.3.2. Diagramme de phase du $C_{12}EO_6$.
D'après la référence /33/.



concentration en poids de $C_{12}EO_8$ dans H_2O .

Figure II.3.3. Diagramme de phase du $C_{12}EO_8$.
D'après la référence /33/.

μm), et contenant de faibles proportions d'éléments lourds pour réduire l'absorption des rayons X, de diamètres 0.7, 1, 1.2, 1.5, 2 mm.

-enfin, nous avons réalisé à partir de ces mêmes capillaires de Lindeman, des capillaires "plats", qui n'existent pas dans le commerce. Pour ce faire, nous avons mis au point la méthode suivante:

Capillaires plats. (cf figure II.3.5.)

Un tube capillaire est chauffé pendant une heure dans un four, à la température de 550°C , en étant placé, dans une rainure, entre deux plaques de laiton. On obtient ainsi un tube présentant deux parois planes en regard, d'écartement compris entre 0.1 et 0.2 mm. Bien que la planéité de ces faces ne soit pas parfaite, elle se révèle suffisante pour induire par ancrage l'orientation des mésophases (cf II.5.).

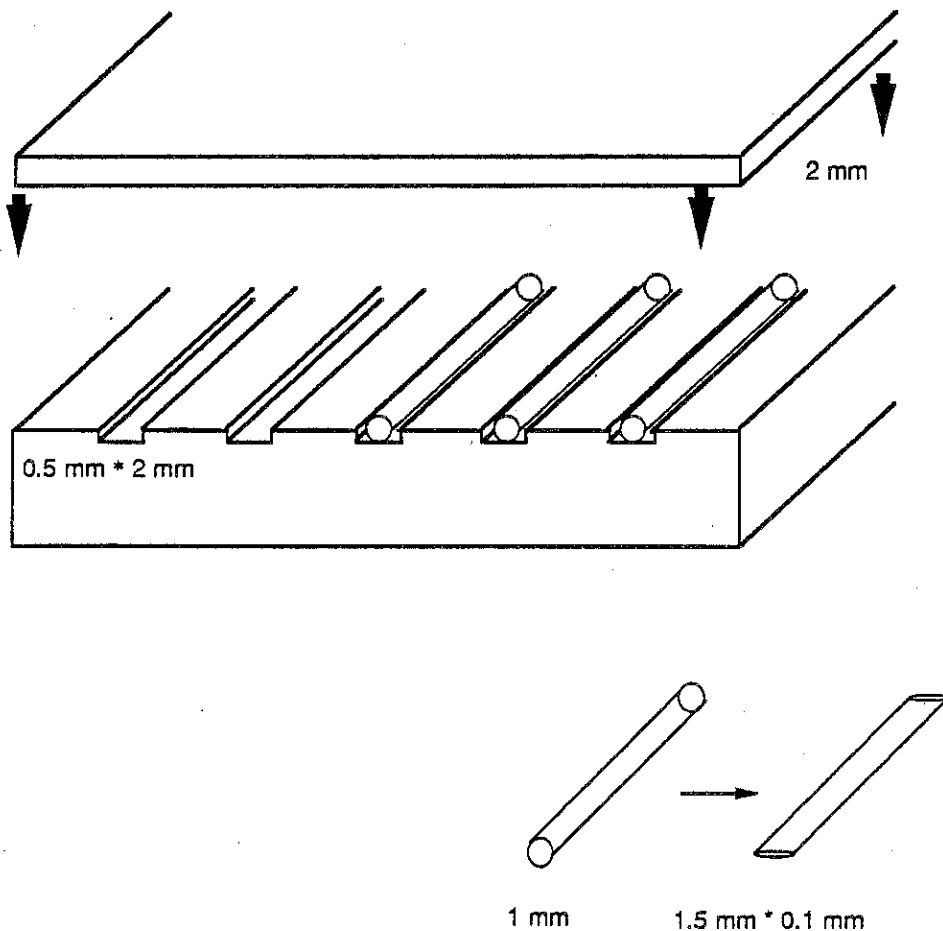


Figure II.3.5. Schéma de la réalisation des capillaires de Lindeman plats.

Concentration		% C ₁₂ EO ₆	% D ₂ O	% C ₁₂ EO ₆	% H ₂ O
c1 A		59,37	40,63	61,88	38,12
c1 B	c1	59,31	40,69	61,83	38,17
c1 C		59,20	40,80	61,72	38,28
c4		42,33	57,67	44,92	55,08
c4 C	c4	38,60	61,40	41,13	58,87
c4'		47,02	52,98	49,64	50,36
c0	c0	15,96	84,04	17,43	82,57

Concentration		% C ₁₂ EO ₈	% D ₂ O	% C ₁₂ EO ₈	% H ₂ O
A1	A	34,31	65,69	36,72	63,28
B1		39,85	60,15	42,40	57,60
B2	B	40,28	59,72	42,84	57,16
B3		41,72	58,28	44,30	55,70
C1	C	70,25	29,75	72,40	27,60

Figure II.3.4. Tableau des différentes concentrations réalisées. Les échantillons contiennent de l'eau lourde, et les concentrations correspondantes en eau légère ont été reportées (même concentration molaire), pour pouvoir comparer avec l'échelle des diagrammes de phase (II.3.2. et II.3.3.).

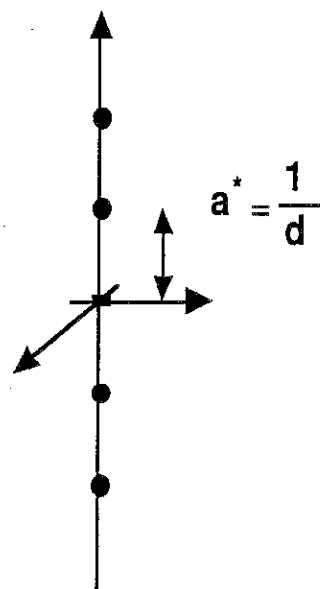
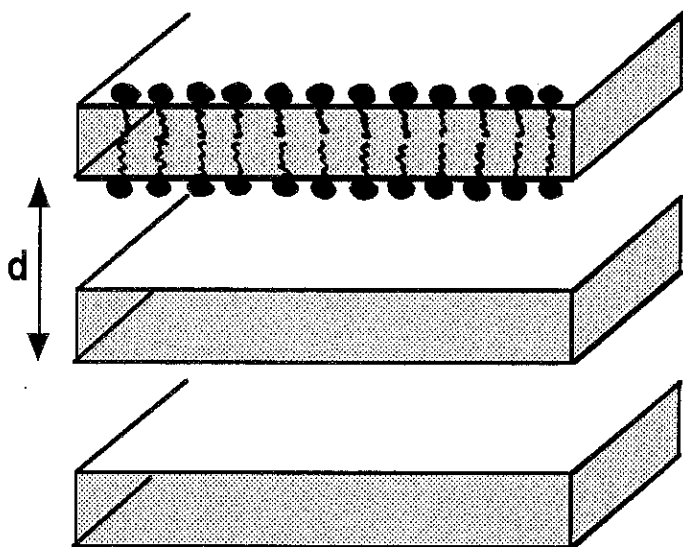
Les principales difficultés rencontrées lors de la préparation des échantillons sont, tout d'abord, le remplissage proprement dit des tubes capillaires, qui doit s'opérer simultanément au chauffage du produit en phase isotrope, fluide, la viscosité élevée des mésophases ne permettant pas un remplissage direct, puis l'obtention de capillaires parfaitement scellés. Cette dernière étape s'avère délicate du point de vue de la manipulation, le procédé retenu étant de sceller les extrémités du capillaire avec une allumette, puis de les enrober de colle Araldite. Néanmoins, les échantillons réussis se révèlent stables durant plusieurs mois.

II.4.

RAPPEL DES STRUCTURES DES DIFFERENTES MESOPHASESPHASE LAMELLAIRE

La phase lamellaire est une phase périodique suivant une dimension, où les molécules de surfactant sont rassemblées en bicouches ou lamelles, séparées les unes des autres par de l'eau.

la valeur de d , période de l'empilement périodique des bicouches est de l'ordre de 50 Å pour les surfactants $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$. L'espace réciproque associé est une série de taches de Bragg placées périodiquement le long de la direction de la normale aux couches et espacées de $a^* = 1 / d$. Le facteur de forme d'une lamelle fait que seulement deux ou trois ordres de diffraction sont en général observés.

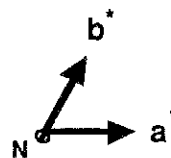
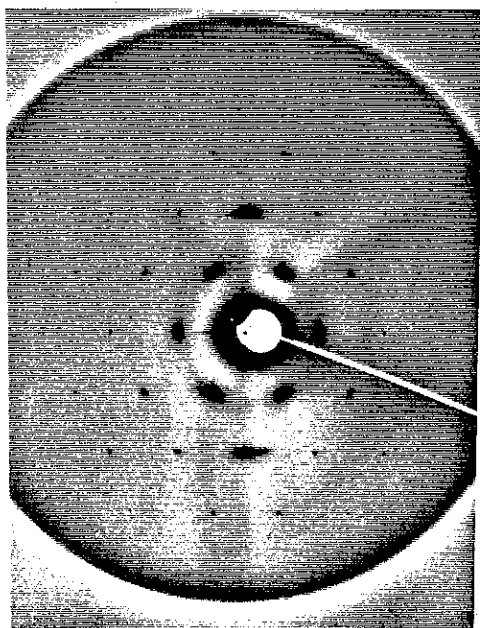
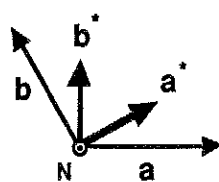
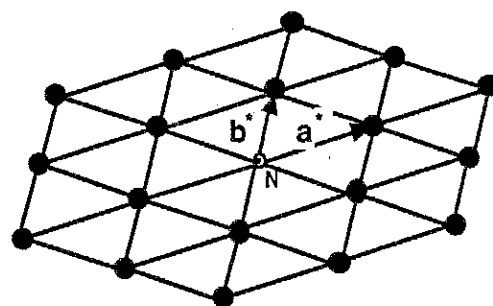
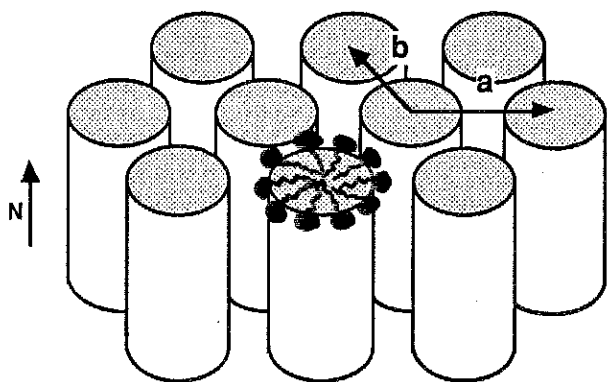


PHASE HEXAGONALE

La phase hexagonale est une phase périodique suivant deux dimensions, où les molécules se rassemblent en cylindres infinis, parallèles entre eux et espacés régulièrement suivant un réseau hexagonal bidimensionnel (a , b).

La valeur de $a = b$ est de l'ordre de 50 Å pour les surfactants $C_{12}EO_6$, $C_{12}EO_8$. L'espace réciproque associé est un réseau hexagonal bidimensionnel de taches de Bragg (a^* , b^*) contenu dans le plan perpendiculaire à la direction N des cylindres. Le réseau (a^* , b^*) est tourné dans ce plan de 30° par rapport au réseau (a , b).

Dans le cas d'une phase hexagonale inverse, les cylindres sont des cylindres d'eau séparés par un milieu continu de surfactant.



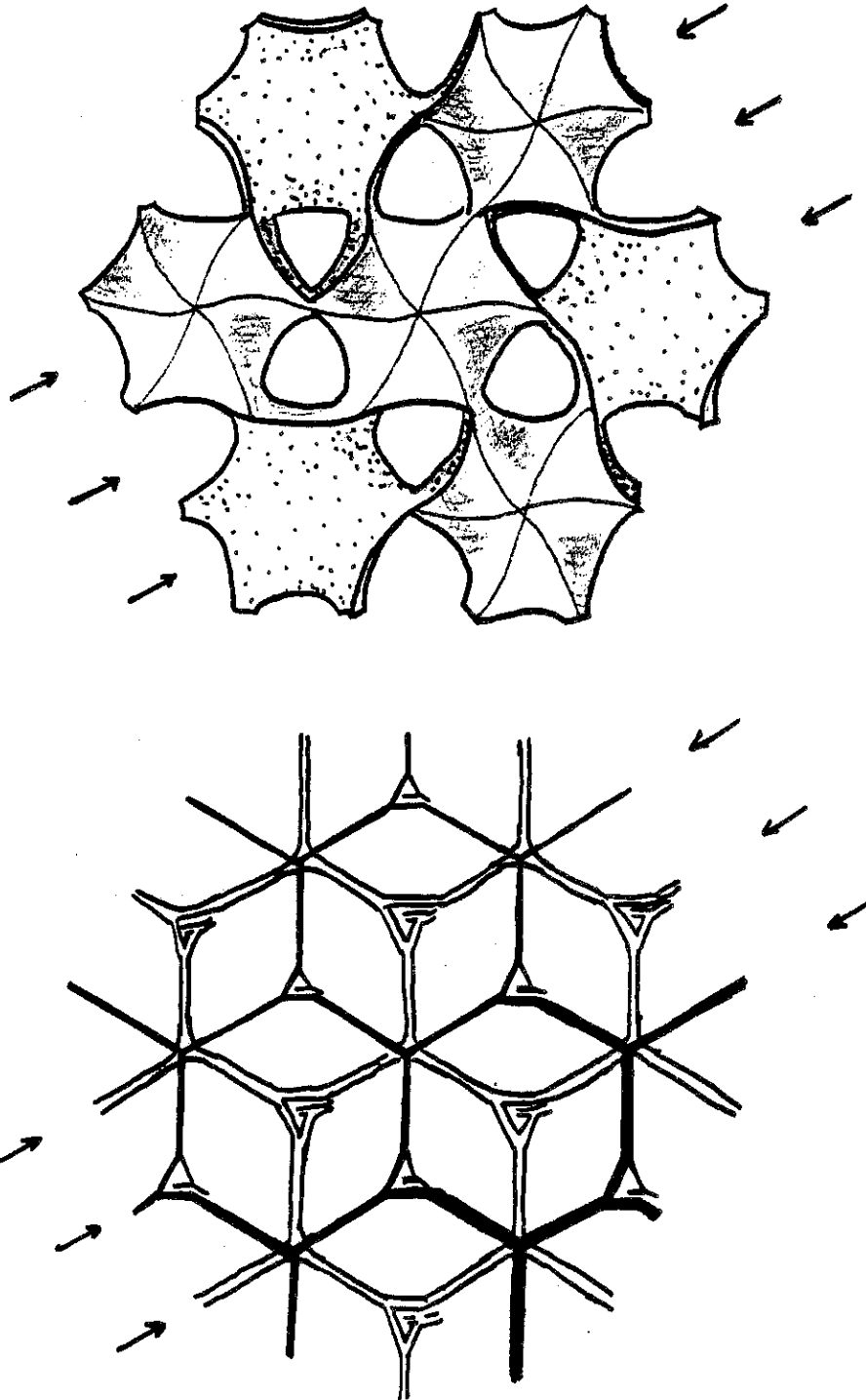
PHASE CUBIQUE BICONTINUE

GROUPE D'ESPACE Ia3d

a- Rappel des modèles en surfaces et en tiges (cf I.1.). En projection le long d'une direction (111), la surface G et les deux réseaux de tiges. Les flèches indiquent une famille de plans (211).

b- Sur la page suivante, un cliché de monocristal avec son indexation, où le faisceau est le long d'une direction (111).

c- L'indexation des réflexions, d'après la référence /41/.



Groupe d'espace Ia3d: conditions générales pour une réflexion h, k, l.

h, k, l permutables.

h, k, l $h + k + l = 2n$

0, k, l $k, l = 2n$

h, h, l $2h + l = 4n$

h, 0, 0 $h = 4n$

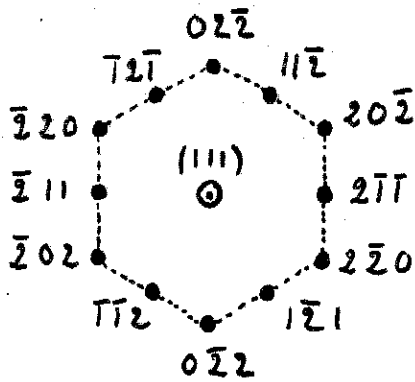
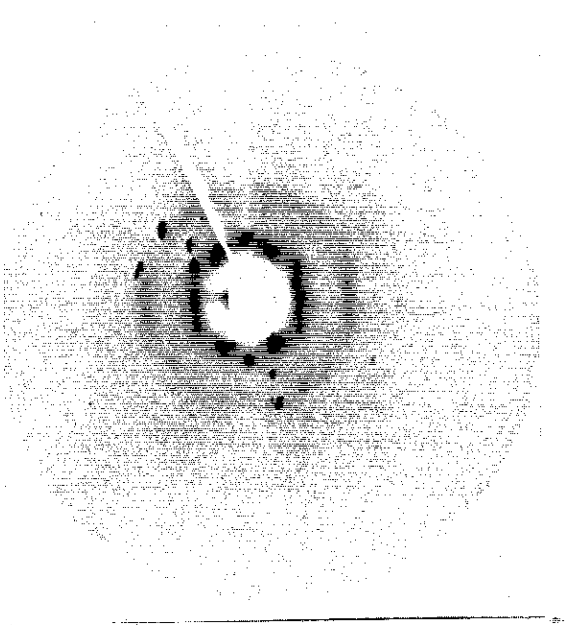
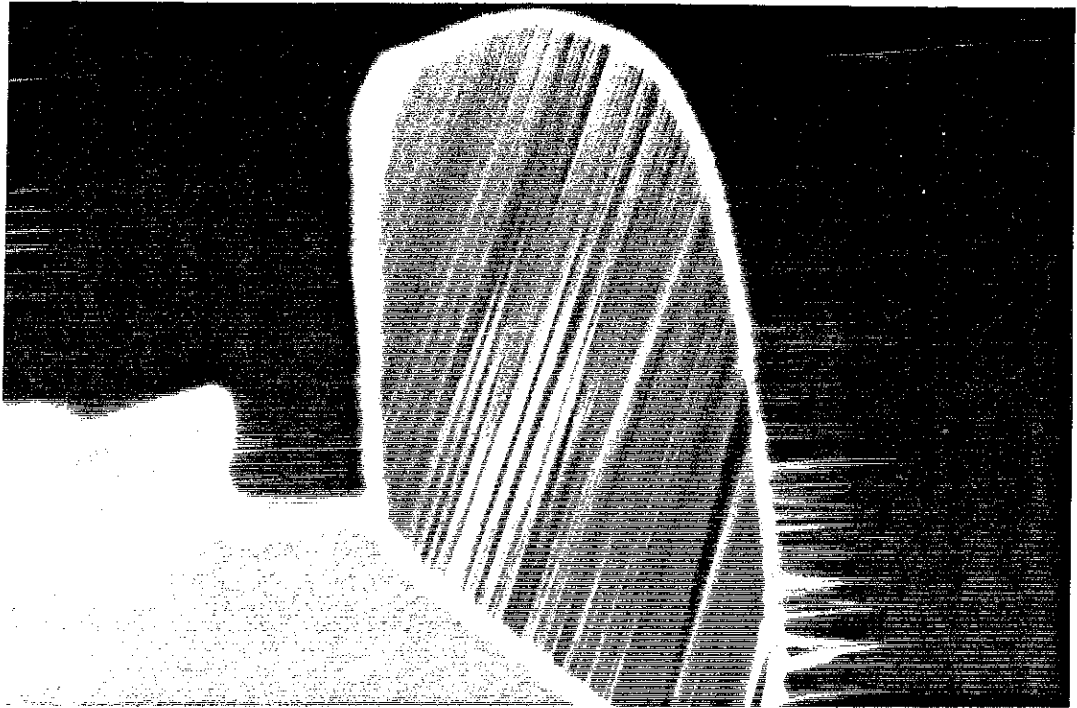


Table I. — X-ray diffraction data of $C_{12}EO_6/H_2O$ at 28 °C.

s_{obs} and s_{cal} are the reciprocal spacings ($s = 2 \sin \theta / \lambda$) of the observed reflections, and calculated for the body-centred cubic lattice with $a = 118 \text{ \AA}$. The reflections forbidden by symmetry are indicated by abs. I_{obs} are the observed intensities which were visually estimated (vvs : extremely strong, vs : very strong, s : strong, m : medium, w : weak, vw : very weak, vvw : extremely weak ; see Fig. 3).

hkl ($h+k+l=2n$)	$h^2+k^2+l^2$	s_{obs} (10^3 \AA^{-1}) ⁻¹	I_{obs}	s_{cal} (10^3 \AA^{-1}) ⁻¹
110	2			abs
200	4			abs
211	6	20.7	vvs	20.8
220	8	24.0	vs	24.0
310	10			abs
222	12			abs
321	14	31.7	w	31.7
400	16	33.9	w	33.9
411	18			abs
330				abs
420	20	37.9	m	37.9
332	22	39.7	s	39.8
422	24	41.5	m	41.5
510	26			abs
431			43.2	w
521	30	46.2	vw	46.4
440	32	47.7	vw	48.0
530	34			abs
433				abs
600	36			abs
442				abs
611	38	52.1	vw	52.3
532				
620	40			53.6
541	42			55.0
622	44			abs
631	46	57.3	vw	57.5
444	48	58.7	vw	58.8
710	50			abs
550				
543	52	59.9	vw	60.0
640				
721	54			61.2
633				
552	56	63.3	vw	62.3
642				

a



Z

b



Figure II.5.1. a- Exemple d'une juxtaposition de plusieurs domaines striés dans un slide plat.
b- Détail des stries dans un domaine orienté. Les cylindres ont une direction moyenne perpendiculaire aux stries.

II.5.

RESULTATS POUR LA TRANSITION HEXAGONALE / CUBIQUE

Nous présentons ici différentes expériences mettant en évidence la croissance épitaxiale de la phase cubique à partir de la phase hexagonale, dans le système $C_{12}EO_6 / D_2O$, à la concentration c_1 . Cette partie a largement bénéficié du travail de thèse de Y. Rançon /41,44/, sur le même système, qui a décrit pour la première fois les relations épitaxiales dans la série de mésophases: lamellaire, cubique (Ia3d), hexagonale. Nos propres observations ne vont que confirmer ces relations.

Néanmoins, cette deuxième étude a été entreprise, en parallèle avec la modélisation du changement de topologie lors de la transition hexagonale / cubique (III.1.), avec la préoccupation suivante: pouvoir observer l'apparition de la phase cubique dans un échantillon préalablement orienté en phase hexagonale. Les premières observations de Y. Rançon ont été en effet réalisées en sens inverse, en partant de monocristaux de phase cubique, ce qui induit par épitaxie quatre orientations équivalentes pour l'apparition de la phase hexagonale à la transition. Nous avons donc essayé de modifier les conditions expérimentales, afin de pouvoir mieux appréhender le passage de la symétrie colonnaire hexagonale à celle de la symétrie cubique.

Orientation de la phase hexagonale dans un capillaire plat.

Des observations préliminaires au microscope polarisant, effectuées dans des microslides plats d'épaisseur 0,2 mm, ont révélé une texture en stries de la phase hexagonale. L'échantillon se présente comme une juxtaposition de domaines de même nature, pouvant atteindre chacun une taille de plusieurs millimètres. Chaque domaine est caractérisé par de fines lignes de défaut, parallèles entre elles (cf figure II.5.1.). La direction de ces lignes est une direction d'extinction du domaine, et, comme la phase hexagonale est un milieu uniaxe, d'axe optique le long du directeur, cela signifie que cet axe est soit parallèle, soit perpendiculaire en moyenne à ces lignes de défaut. (En fait, il s'agit strictement de la projection

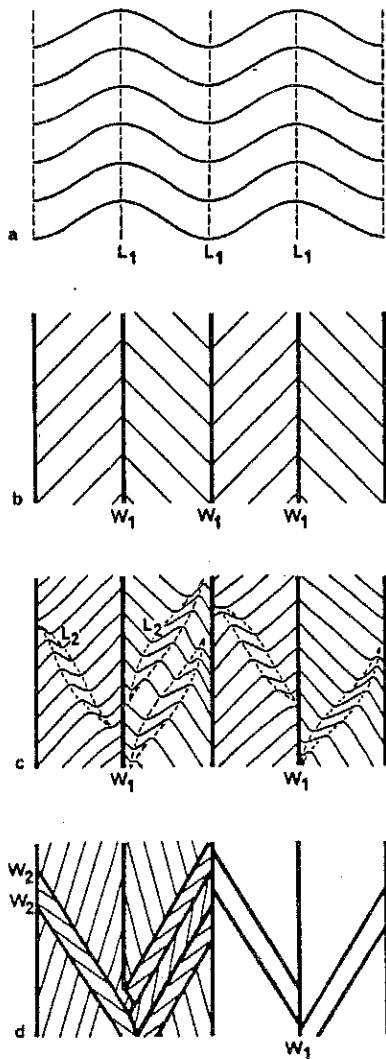


Fig. 4. — Transformation of undulating patterns (a) into herring-bone patterns (d). Thin continuous lines represent the molecular orientations. Walls of bend are indicated by dotted lines (L) and walls of discontinuity are symbolized by full dark lines (W). The walls of bend (L1) observed in the undulating patterns and revealed in the microscope by dark lines moving when the stage is rotated (a) transform into walls of discontinuity (W1) when the concentration is increased (b). The same process occurs again in each elongated region by the formation of new undulations revealed by new walls of bend (L2) (c) which transform again into walls of discontinuity (W2) (d).

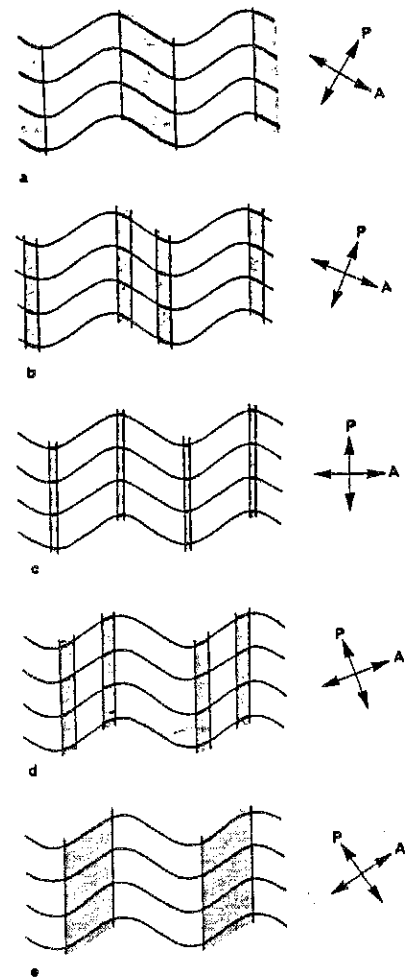


Fig. 2. — Undulating patterns observed between crossed polars (P, A). In (c) all of the domain appears bright except the thin lines along where molecules are aligned parallel to one of the polar directions. When the microscope stage is rotated (in either direction), the dark lines extend and move (b, d) and transform into an alternation of light and dark large bands (a, e).

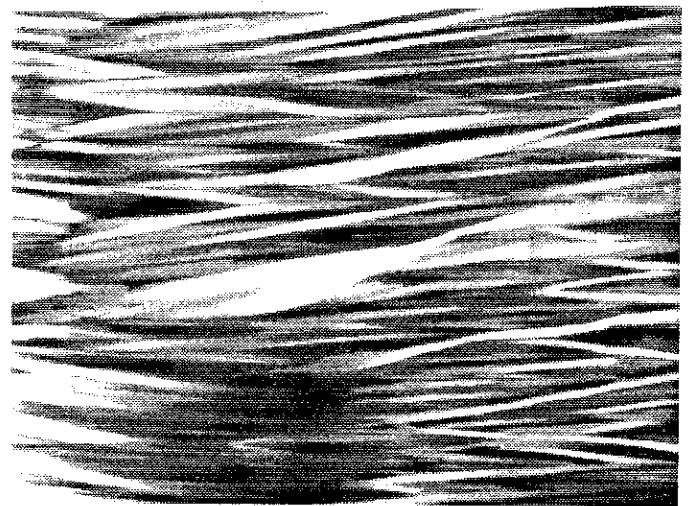


Figure II.5.2. La texture en stries interprétée par des ondulations ou des domaines en chevrons. La photographie montre un domaine en chevrons caractéristique. D'après la référence /37/.

de l'axe optique dans le plan de la préparation).

Cette texture en stries a été mentionnée par plusieurs auteurs /35 à 37 et 39/, pour différentes phases hexagonales, et a été attribuée dans tous les cas à une orientation du directeur perpendiculaire aux stries. Les stries s'interprètent soit par l'existence d'ondulations du directeur autour de sa direction moyenne, soit par une succession de domaines en chevrons, lorsque les ondulations se brisent en une alternance de domaines orientés symétriquement. Il est possible de distinguer ces deux situations optiquement, comme l'a montré F. Livolant (/37/ et figure II.5.2.). Dans nos échantillons, nous avons clairement observé les domaines en chevrons (lignes noires des parois immobiles lorsque l'on tourne le polariseur et alternance des orientations), et certaines zones semblent correspondre au cas d'ondulations, mais leur observation se révèle délicate car les stries sont alors très serrées.

L'observation en diffusion des rayons X a confirmé l'orientation moyenne du directeur perpendiculaire aux stries. Dans les capillaires plats de Lindeman (II.3.), nous avons obtenu le cliché de diffraction lorsque les stries sont verticales ou horizontales dans l'échantillon, ce qui est représenté sur la figure II.5.3.. A chaque fois, des plans (100) de la phase hexagonale se mettent parallèles aux parois planes du capillaire. La résolution ne permet pas de remonter à la nature de la texture (ondulations, domaines en chevrons), dont l'effet est masqué par l'existence d'une faible mosaïque (présence de plusieurs orientations moyennes voisines du directeur dans l'échantillon).

Néanmoins, nous pouvons dire que la géométrie du capillaire plat induit, par ancrage sur les parois des plans (100), une bonne orientation en volume de la phase hexagonale. A priori, l'orientation du directeur est quelconque dans un plan parallèle aux faces, mais la situation où le directeur est le long du capillaire est observée plus fréquemment que les autres.

Relations d'épitaxie à la transition hexagonale / cubique

En chauffant les échantillons préparés en phase hexagonale orientée, ils transitent en phase cubique, passant d'abord au travers d'une zone étroite biphasique. Les clichés de rayons X montrent que la phase cubique est alors

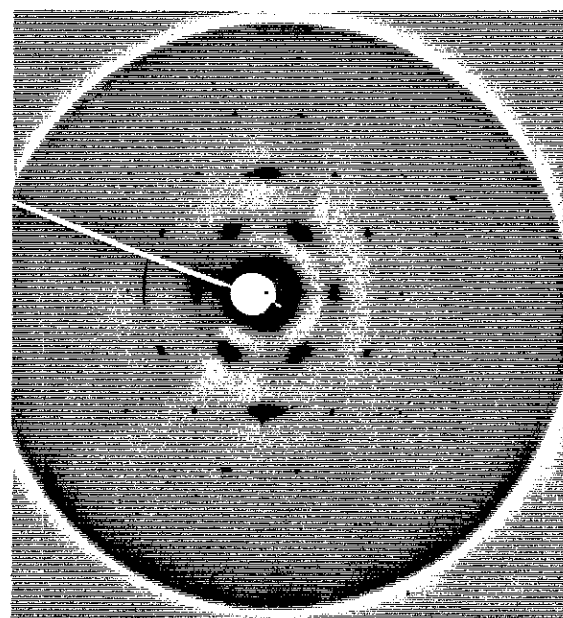
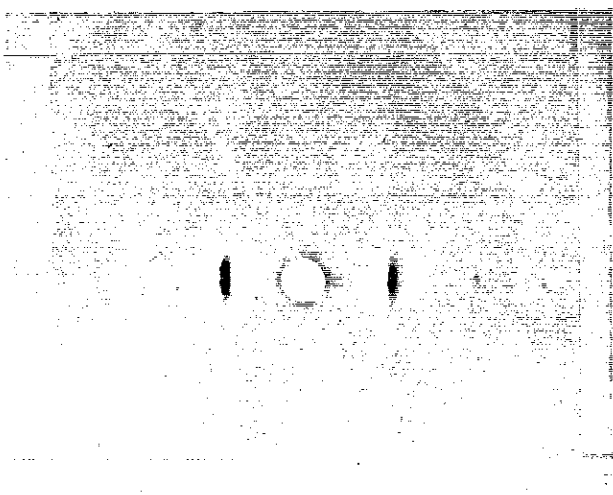
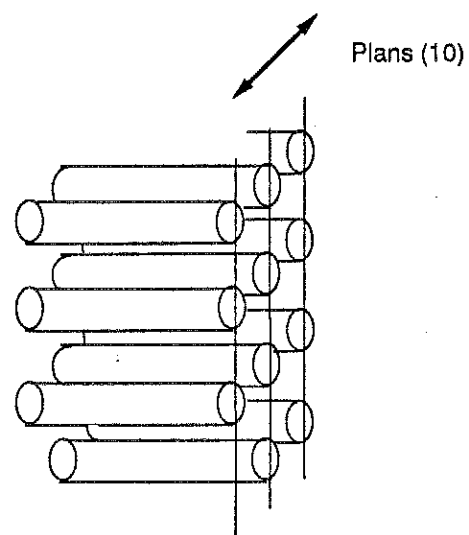
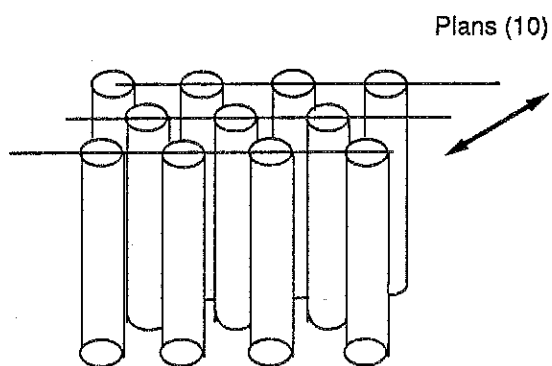
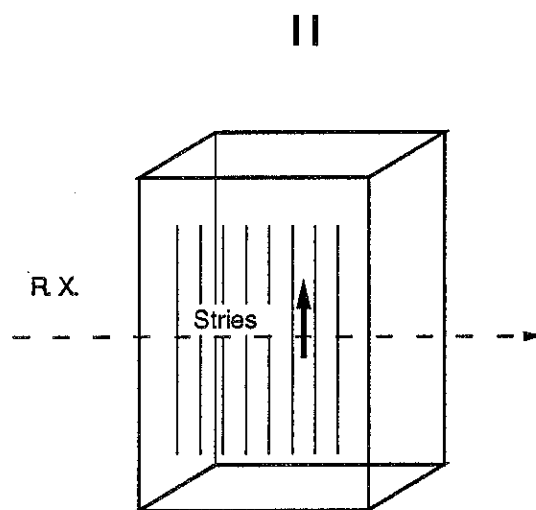
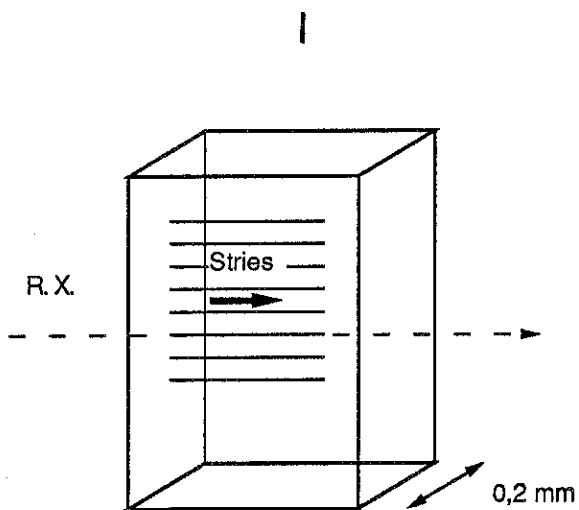


Figure II.5.3. Les deux cas d'ancrage de la phase hexagonale principalement observés dans les capillaires plats, ainsi que les clichés de diffraction correspondants.

On notera la présence d'intensité diffusée au voisinage des taches de Bragg (cf II.6.): dans le plan réciproque hexagonal et, perpendiculairement à ce plan, sous la forme d'un segment diffus.

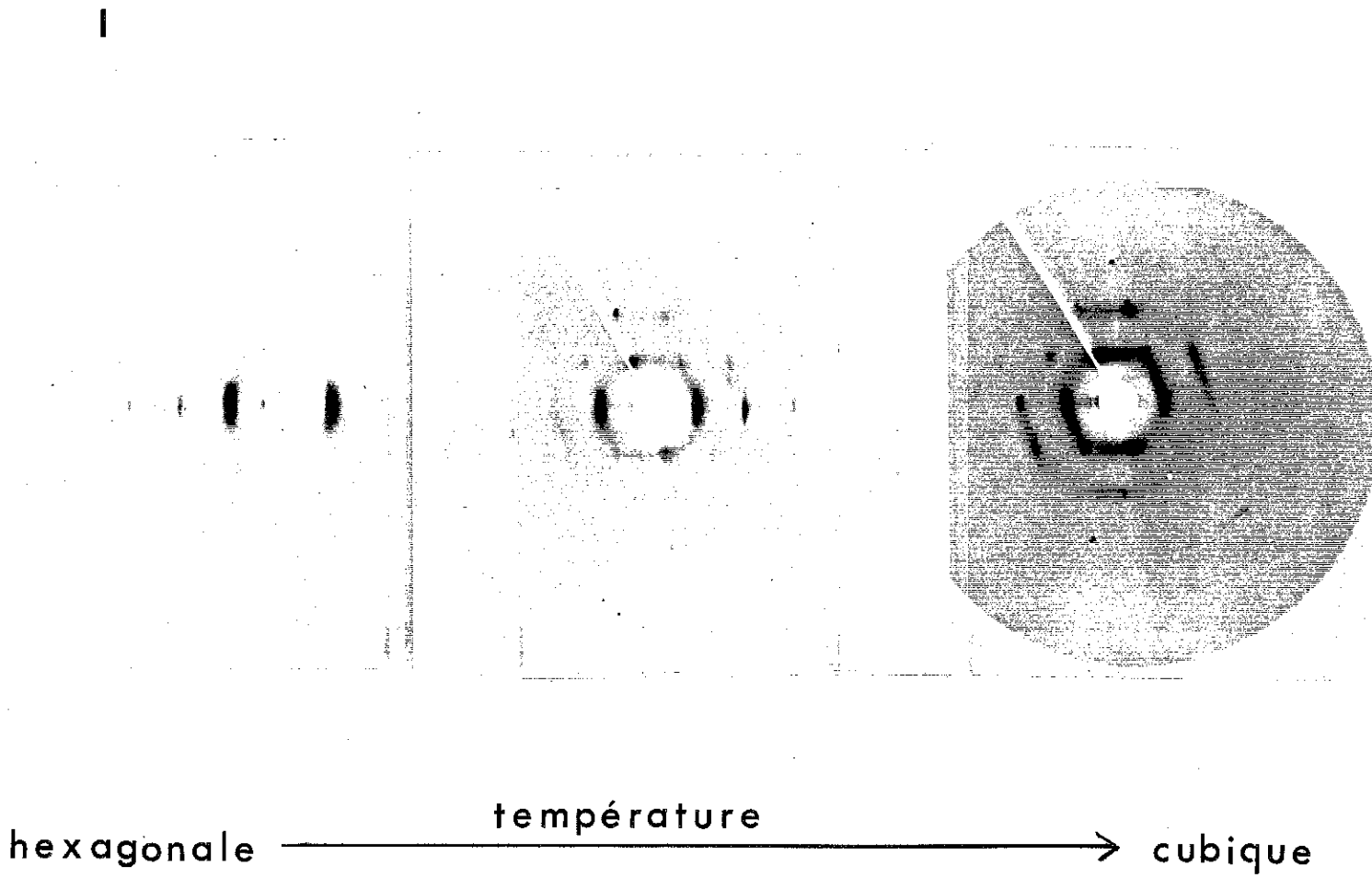
monocristalline, et croît en épitaxie à partir du monodomaine hexagonal. L'orientation de la phase cubique est entièrement fixée par les deux correspondances suivantes /41,44/:

<u>Phase hexagonale</u>		<u>Phase cubique</u>
Directeur	<----->	Direction [111]
		--
Plans (100)	<----->	Plans (211)

Sur les clichés de la figure II.5.4., qui correspondent aux deux cas d'orientations de la figure II.5.3., on vérifie à chaque fois ces deux relations: une direction [111] de la phase cubique apparaît le long du directeur hexagonal, et des réflexions (211) se superposent aux réflexions (100) de la phase hexagonale. Ainsi, on obtient, entre autre, la relation sur les paramètres hexagonal, a_H , et cubique, a :

$$a_H = \frac{a}{\sqrt{6}}$$

L'observation des échantillons au microscope polarisant nous renseigne sur l'influence, à l'échelle macroscopique, de cette croissance en épitaxie. Dans une portion orientée de phase hexagonale, caractérisée par la texture en stries, la phase cubique croît en forme de bandes étendues le long du directeur hexagonal. C'est ce que nous permet de conclure la photographie de la figure II.5.5.: comme la phase cubique est isotrope optiquement, on observe uniquement la biréfringence de la phase hexagonale. Aussi, le polariseur est-il tourné par rapport à la direction d'extinction du domaine. Dans les régions où la phase cubique occupe une partie de l'épaisseur de l'échantillon, (zones apparaissant comme des bandes claires sur la photographie), la couleur de la biréfringence varie, proportionnellement à l'épaisseur restante de phase hexagonale. On peut



II

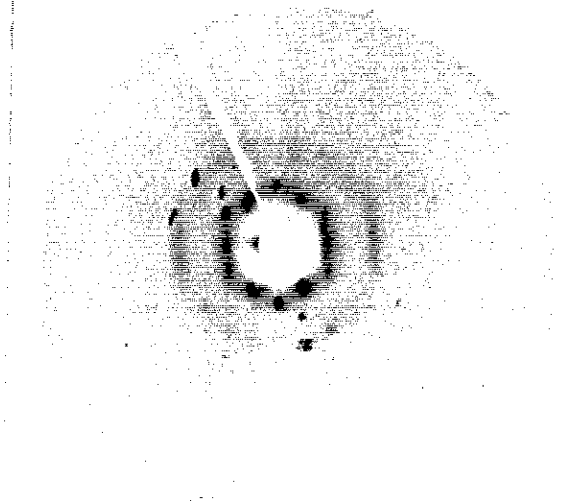
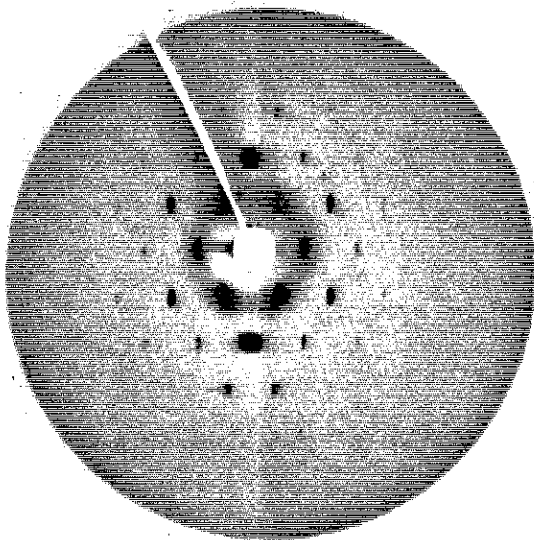


Figure II.5.4. L'évolution du cliché de diffraction lors de la transition hexagonale / cubique sur un échantillon monocristallin, mettant en évidence la relation d'épitaxie entre les deux phases. Des réflexions (100) de l'hexagonale sont superposées à des (211) de la cubique.

On notera les lignes diffuses entre les taches de Bragg, situées aux intersections de plans diffus de l'espace réciproque (cf II.6.) avec le film.

ainsi, par complémentarité, observer la forme des domaines cubiques.

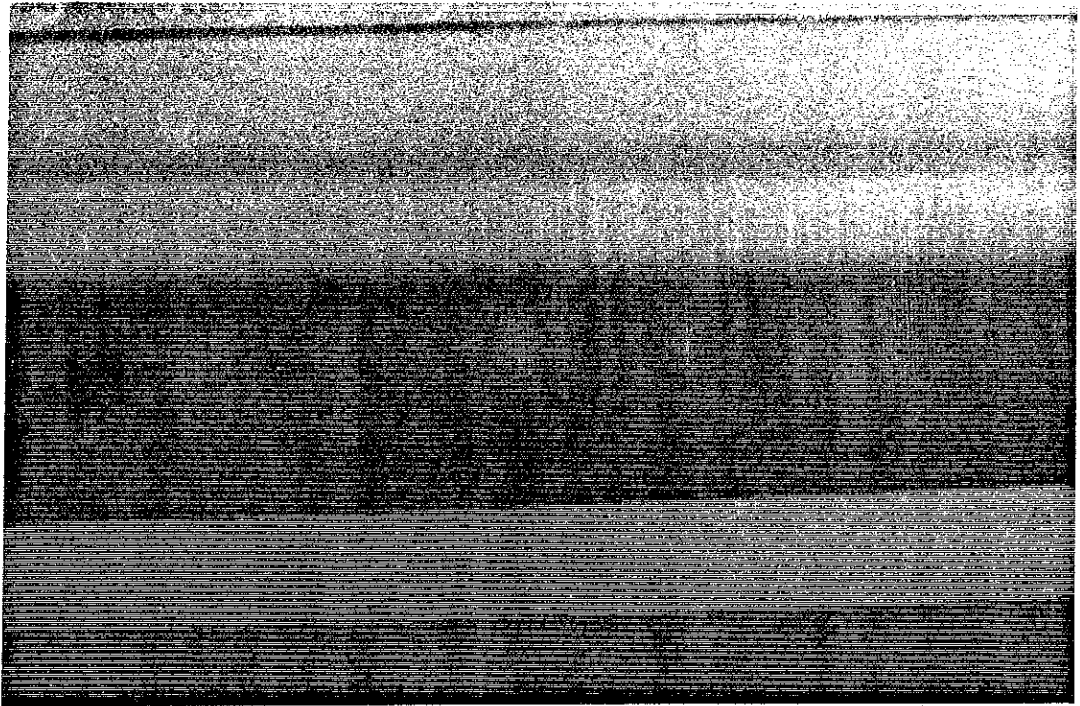
Ceux-ci se développent, de façon spectaculaire, préférentiellement dans la direction perpendiculaire aux stries, c'est à dire le long des cylindres hexagonaux. Le directeur de la phase hexagonale est donc une direction de croissance fortement privilégiée de la phase cubique, direction qui, rappelons-le, correspond à une direction $[111]$ de cette seconde phase. On remarque également que les domaines cubiques sont délimités par des bords de facettes nets. Pour des domaines de formes simples, ces facettes sont orientées suivant des plans (211) , qui sont justement les plans qui viennent se substituer aux plans (100) , les plans denses de la phase hexagonale, comme le montre les R.X..

Enfin, la photographie de la figure II.5.6. illustre le passage inverse, soit la croissance de la phase hexagonale, lors du refroidissement d'un monocristal de phase cubique. Comme nous l'avons indiqué au tout début de cette partie, quatre orientations de la phase hexagonale apparaissent par épitaxie: des aiguilles hexagonales grandissent, orientées suivant les directions d'un tétraèdre, soit des quatre directions $[111]$ équivalentes de la phase cubique. L'observation de la réapparition des stries dans ces aiguilles permet de confirmer qu'elles poussent bien le long du directeur hexagonal. En fait, en capillaire plat, une direction se trouve fortement privilégiée (celle de l'orientation de départ du domaine hexagonal orienté), et l'on observe uniquement trois directions. Ceci s'explique sans doute par le fait que, lorsque l'on repère la direction manquante, elle se trouve être voisine de la normale aux parois planes, ce qui empêche que des aiguilles puissent s'étendre en volume, en étant de plus difficilement observables, car en orientation quasi homéotrope.

Il nous a donc été possible d'observer la croissance en épitaxie d'un monocristal cubique à partir de la phase hexagonale orientée. Deux éléments structuraux de la phase cubique jouent un rôle prépondérant: les directions $[111]$ et les plans (211) , ce qui sera un des points de départ de la partie approche géométrique (chapitre III.).

Y. Rançon /41,44/ a montré que les plans (211) interviennent également lors du passage cubique / lamellaire, où ce sont les plans lamellaires qui apparaissent en épitaxie sur ces mêmes plans. Toujours à propos de ces plans, l'observation, par P. Sotta /45/, de bulles d'air facettées à l'intérieur d'un

z



z

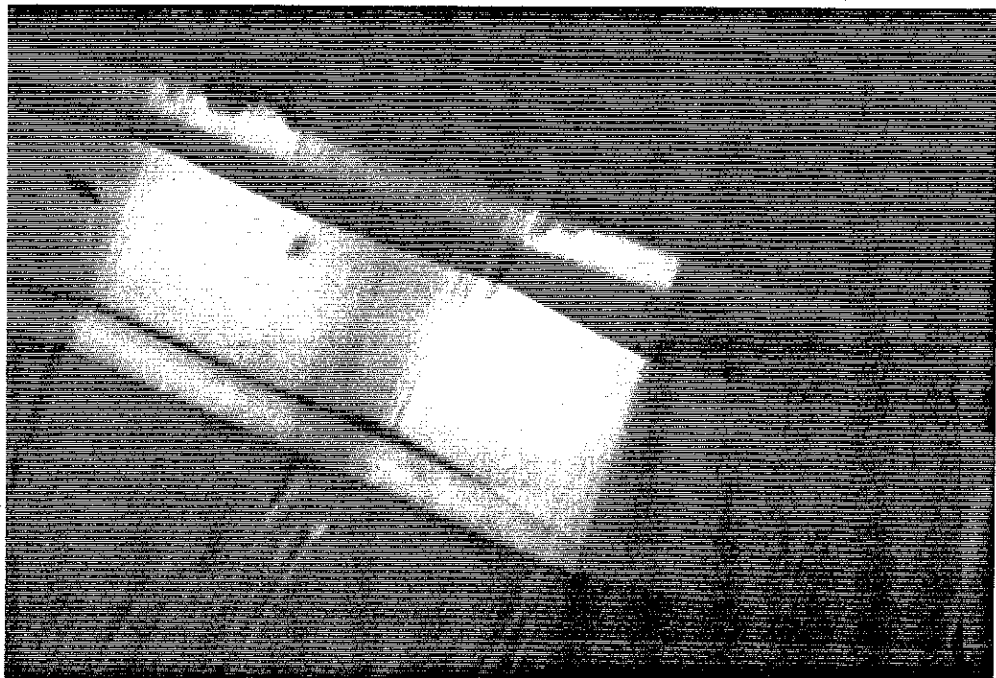


Figure II.5.5. L'observation de la croissance de cristaux de phase cubique lors du chauffage d'échantillons orientés en phases hexagonale, présentant la texture en stries.

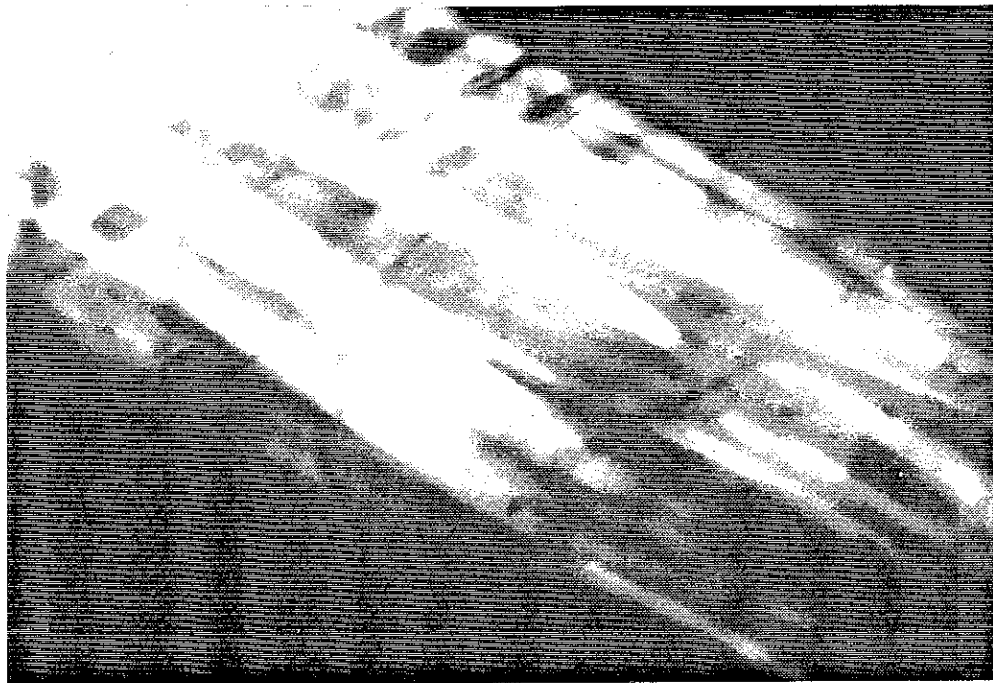
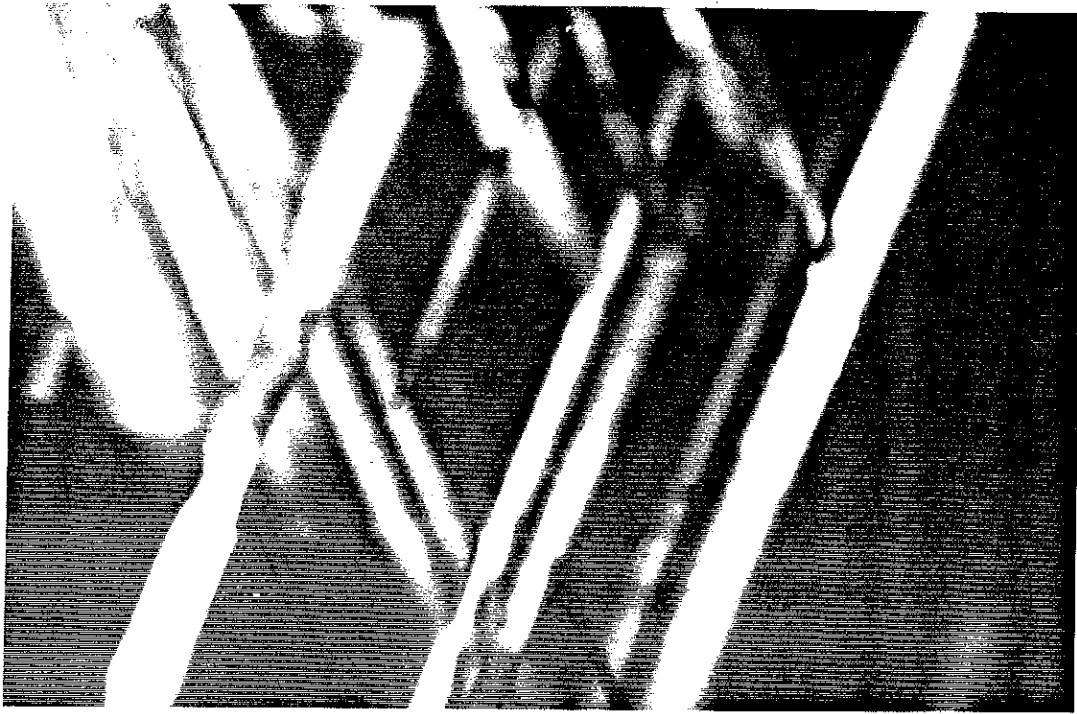


Figure II.5.6. La croissance en aiguilles de monodomaines hexagonaux dans un monocristal de phase cubique.

a- On distingue trois orientations de ces aiguilles, correspondant à trois directions (111) équivalentes.

b- Sur cette photographie d'un capillaire plat Lindeman, on observe qu'une direction d'aiguilles est renforcée par rapport aux deux autres, celle qui correspond à la première direction d'ancrage de la phase hexagonale.

monocristal de phase cubique, montre que les plans (211) sont les plans d'énergie de surface minimale de la structure cubique (cf figure II.5.7.). Enfin, ces mêmes plans apparaissent comme les plans de fracture privilégiés lors d'observations après cryofracture en microscopie électronique /3/. Par épitaxie, ces plans se conservent, correspondant aux plans (100) des structures hexagonale et aux plans des lamelles en phase lamellaire.

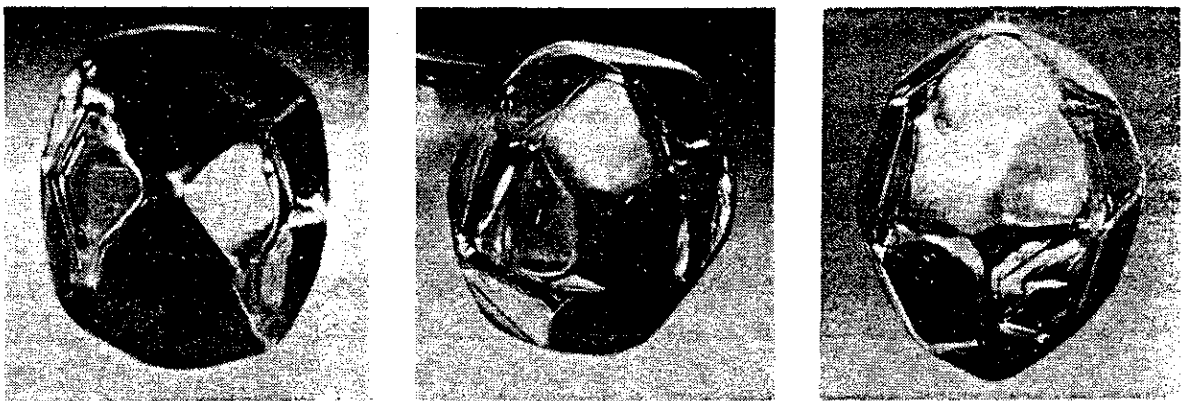


Figure II.5.7. Bulle d'air facettée suivant des plans (211) dans un monocristal de phase cubique.
D'après la référence /45/.

II.6.

DESORDRE ET FLUCTUATIONS DANS LES MESOPHASES: ANALYSE DE LA REPARTITION SPATIALE DE L'INTENSITE DIFFUSEE.

Aussi bien en phase hexagonale qu'en phase cubique, on recueille sur les clichés de l'intensité entre les taches de Bragg, dans des régions bien précises de l'espace réciproque. Comme nous l'avons vu dans la section II.1., cette intensité diffusée en dehors des taches de Bragg traduit l'existence d'un écart par rapport à une périodicité parfaite de la structure. Nous avons montré (II.1.) que cet "écart" peut se décomposer, en analyse de Fourier, en une superposition d'ondes de déplacement affectant la structure parfaitement périodique.

En reprenant les notations (\mathbf{K} , \mathbf{u}_0) pour une onde de déplacement de vecteur d'onde \mathbf{K} et de vecteur polarisation \mathbf{u}_0 , nous allons tout d'abord discuter la répartition spatiale de l'intensité diffusée hors des taches de Bragg en termes de superposition de telles ondes. Puis nous discuterons, dans l'espace réel, de la nature possible des fluctuations décrites par cette superposition. Rappelons que la diffusion des rayons X ne permet pas de distinguer la nature dynamique ou non des fluctuations. Aussi, nous allons voir que différentes explications peuvent être envisagées.

PHASE HEXAGONALE.

De l'intensité diffusée est présente autour des taches de Bragg, dans les directions suivantes (cf figures II.5.3. et II.5.4. et aussi l'agrandissement de la figure II.6.6.):

- le long du directeur hexagonal, soit encore perpendiculairement au plan réciproque hexagonal: les taches de Bragg semblent s'étendre dans cette direction sous la forme d'un segment diffus.

- dans le plan réciproque hexagonal, une zone de diffusion anisotrope, de contours plus flous que précédemment, mais orientée globalement

orthoradialement par rapport au centre de l'espace réciproque. Ce second effet s'observe autour des six taches de Bragg du premier ordre, les seules dont l'intensité soit suffisante.

A chaque fois, on peut clairement distinguer une zone de diffusion anisotrope et étendue, entourant les taches de Bragg élargies par la seule résolution du montage. Néanmoins, c'est l'extension le long de la direction des cylindres qui est la plus étendue spatialement.

Intéressons-nous maintenant à la polarisation des ondes de déplacement (\mathbf{K} , \mathbf{u}_0):

- pour l'extension des taches perpendiculairement au plan réciproque hexagonal, les vecteurs \mathbf{K} impliqués sont parallèles aux cylindres. Comme les vecteurs polarisation \mathbf{u}_0 sont toujours pris perpendiculaires à Oz (invariance par translation des cylindres), la polarisation des ondes de déplacement est nécessairement transverse (on ne considèrera pas ici des modes longitudinaux le long de Oz, c'est à dire pas de fluctuations de densité le long des cylindres). Si l'on note donc L^* l'extension totale dans cette direction d'une tache de Bragg, on peut écrire:

$$L^* = 2 \left| \overrightarrow{\mathbf{K}_{\max}} \right| = \frac{2}{\lambda_{\min}}$$

Ceci montre qu'interviennent uniquement les vecteurs \mathbf{K} de modules inférieur à celui de \mathbf{K}_{\max} , soit, en longueur d'onde, celles supérieures à λ_{\min} . λ_{\min} est appelée longueur de rigidité ou de cohérence des cylindres: en-dessous de cette longueur, il n'y a pas de fluctuations des cylindres le long de leur direction. D'après les différents clichés obtenus, on trouve:

$$\lambda_{\min} = 200 \text{ \AA}$$

$$\mathbf{K}_{\max} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$$

Ces valeurs sont à prendre comme des ordres de grandeur, compte tenu de l'incertitude sur la mesure des extensions des taches sur les clichés.

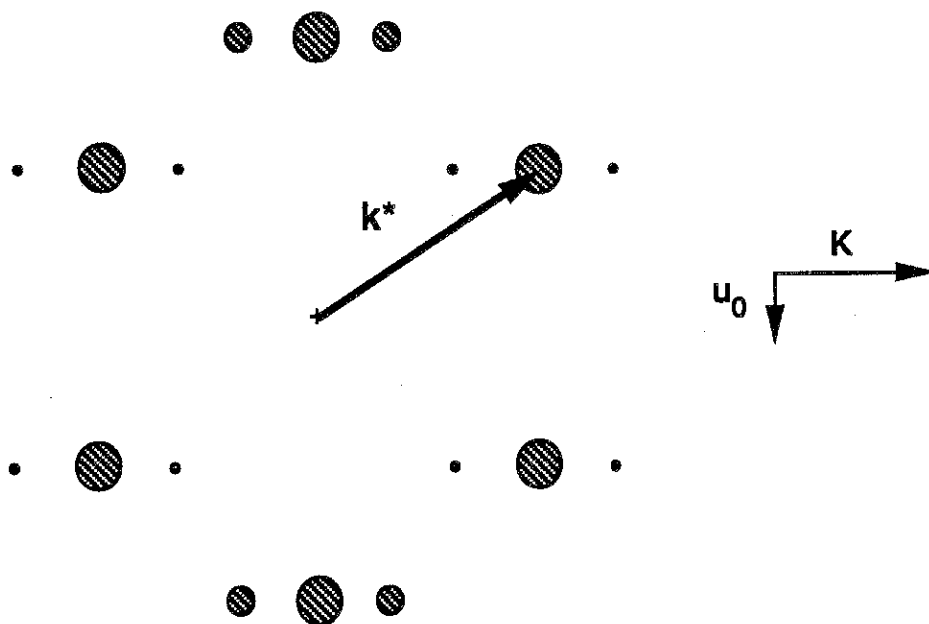
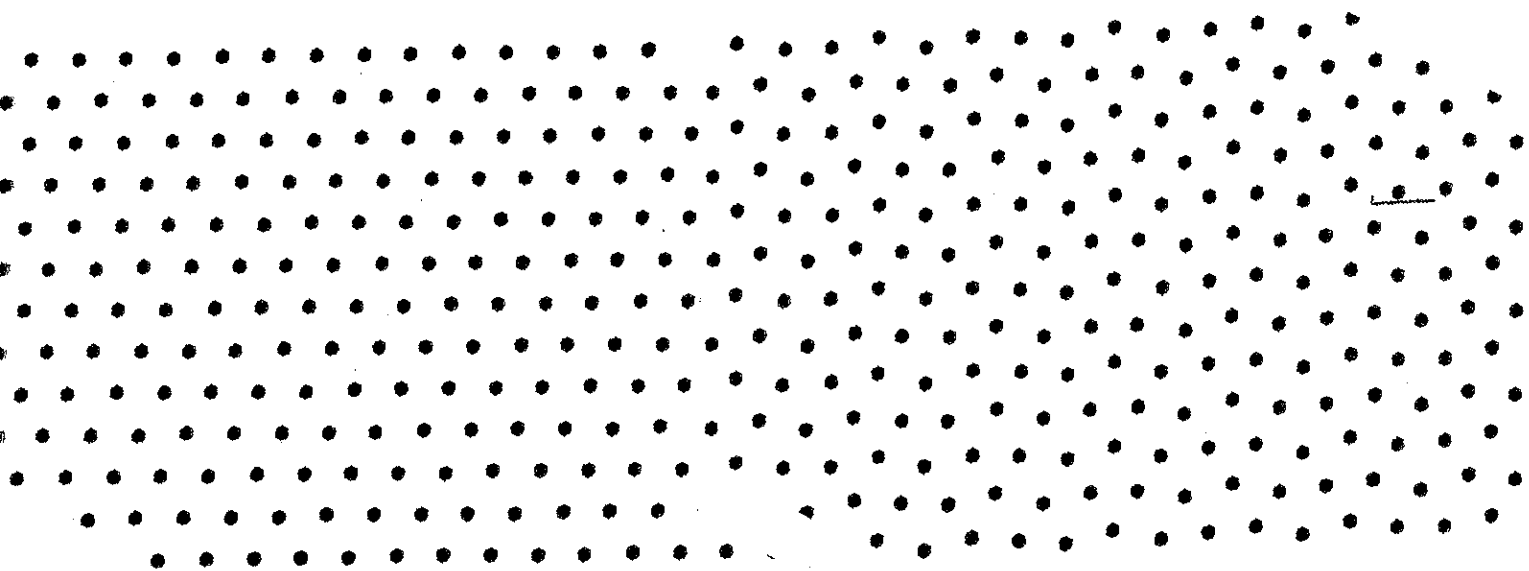


Figure II.6.1. Effet d'une onde de déplacement transverse dans le plan hexagonal (u_0 , K) et intensités relatives des satellites associés à cette onde sur la figure de diffraction. En haut, le réseau non déformé est représenté sur la gauche.

- l'intensité diffuse dans le plan réciproque hexagonal correspond à des vecteurs $(\mathbf{K}, \mathbf{u}_0)$ également contenus dans ce plan: il s'agit alors d'une modification affectant le réseau hexagonal bidimensionnel. L'anisotropie semble dirigée principalement de façon orthoradiale, ce qui implique que les polarisations transverses interviennent de façon prépondérante par rapport à des fluctuations de densité. La figure II.6.1. montre l'effet d'un mode transverse sur le réseau bidimensionnel, et l'intensité des satellites associés sur la figure de diffraction. Si l'on considère que le vecteur polarisation \mathbf{u}_0 peut prendre toutes les orientations dans le plan hexagonal, l'anisotropie de l'intensité diffusée autour de la tache de Bragg \mathbf{k}^* , en $\mathbf{k}^* + \mathbf{K}$, est donnée par:

$$\left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2 \text{ avec } \vec{K} \text{ perpendiculaire à } \vec{u}_0$$

La figure II.6.2. montre l'allure de l'anisotropie résultante autour des six taches de Bragg du premier ordre.

Ayant décrit la répartition de l'intensité diffuse, nous allons nous intéresser à la nature des fluctuations en présence. Nous allons voir qu'un désordre dynamique d'agitation thermique semble bien rendre compte de la répartition observée, en calculant les modes de propagation de phonons. Egalement, dans l'appendice, nous montrons qu'un désordre de type statique, ayant pour origine le champ de déformation autour de lignes de dislocations peut aussi être invoqué. De ces deux modèles, il ressort que la différence entre les comportements élastiques le long des cylindres -courbure- et suivant leur empilement hexagonal -élasticité du réseau bidimensionnel- est le phénomène prépondérant qui explique l'allure des diffusions observées.

Phonons.

Nous allons établir la diffusion produite par des phonons et voir si elle permet de rendre compte de la répartition observée. Dans le cas de phonons à l'équilibre thermique, on a:

$$\left| \vec{u}_0 \right|^2 \propto \frac{k_B T}{\omega^2}$$

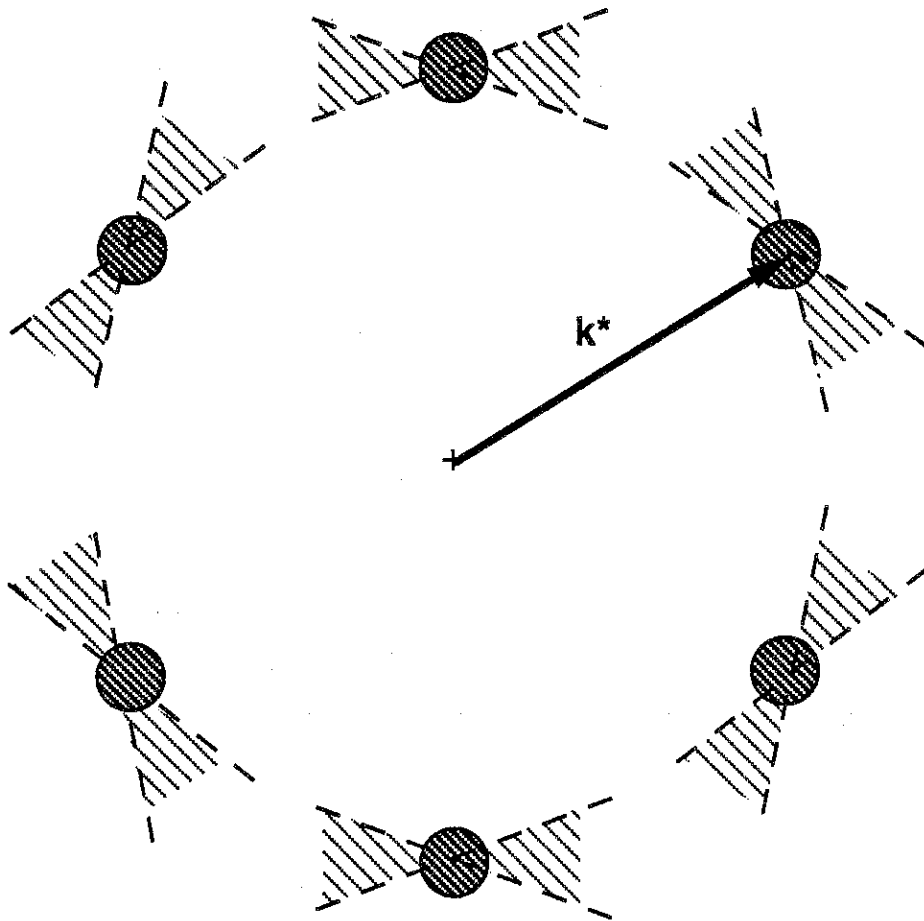
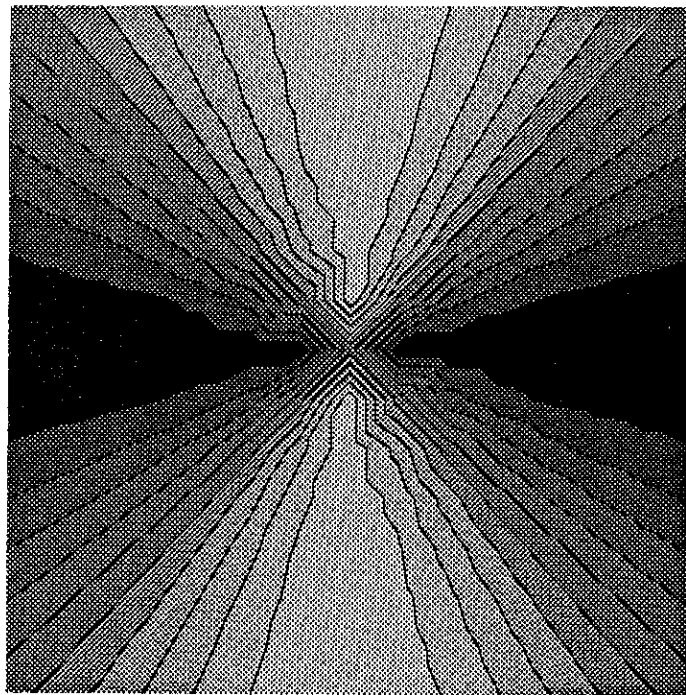


Figure II.6.2. Contribution de toutes les ondes transverses du type de la figure II.6.1. présentant toutes les directions possibles dans le plan hexagonal.
 a- Intensité résultante de la diffusion en fonction de la direction.
 b- En hachures autour de chaque tache de Bragg, zone où l'intensité résultante est la plus intense.

En calculant la relation de dispersion $\omega(\mathbf{K})$ en fonction des constantes élastiques, on obtient l'allure de l'intensité diffusée au voisinage d'une tache de Bragg \mathbf{k}^* . En effet, on a:

$$I_s \propto |\vec{u}_0|^2 |\vec{k}|^2 \cos^2(\vec{u}_0; \vec{k}) \propto |\vec{u}_0|^2 |\vec{k}^*|^2 \cos^2(\vec{u}_0; \vec{k}^*) \quad \text{car } |\vec{K}| \ll |\vec{k}^*|$$

$$I_s \propto \frac{k_B T |\vec{k}^*|^2 \cos^2(\vec{u}_0; \vec{k}^*)}{\omega^2(\vec{K})}$$

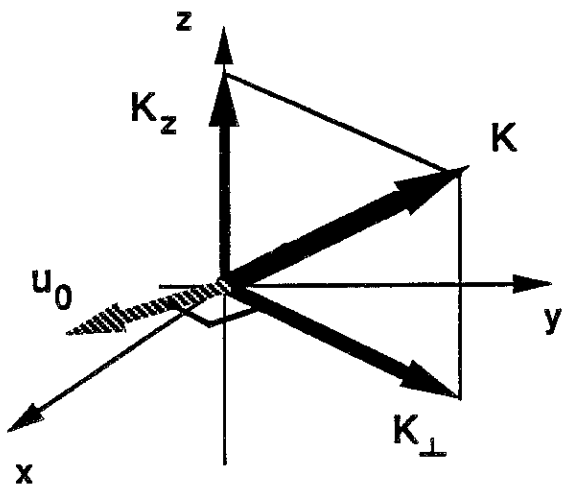
Pour établir la relation de dispersion $\omega(\mathbf{K})$, on utilise l'expression suivante de la densité d'énergie libre /38 à 40/:

$$f = \frac{1}{2} (\lambda + 2\mu) \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 \right) + \lambda \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{1}{2} \mu \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2$$

$$+ \frac{1}{2} K_3 \left(\left(\frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)^2 + \left(\frac{\partial^2 v}{\partial z^2} \right)^2 \right)$$

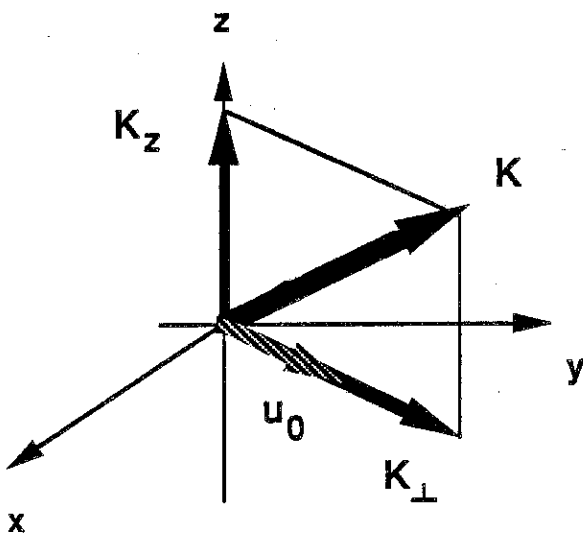
u et v sont les composantes suivant Ox et Oy du vecteur déplacement u , pris perpendiculaire à Oz pour les petites déformations, Oz étant la direction moyenne des cylindres. La densité d'énergie libre est la somme d'un terme correspondant à la densité d'énergie élastique d'un milieu de symétrie hexagonale, compte tenu du fait qu'il y a invariance par translation le long de Oz (ie le long des cylindres), et d'un terme d'énergie de courbure (constante K_3). Ce second terme est issu de l'écriture de la densité d'énergie libre d'un cristal liquide /46/, où seul le terme de courbure (=bend) est retenu. Les deux autres termes, de divergence(=splay), et de torsion (=twist) sont éliminés, d'après la théorie en domaines développables de M. Kléman /47/. On remarquera aussi que la densité d'énergie élastique "bidimensionnelle" est la même que celle d'un milieu isotrope, à cause de la haute symétrie du réseau hexagonal.

A partir de cette densité d'énergie libre, les équations du mouvement pour une onde élastique s'écrivent:



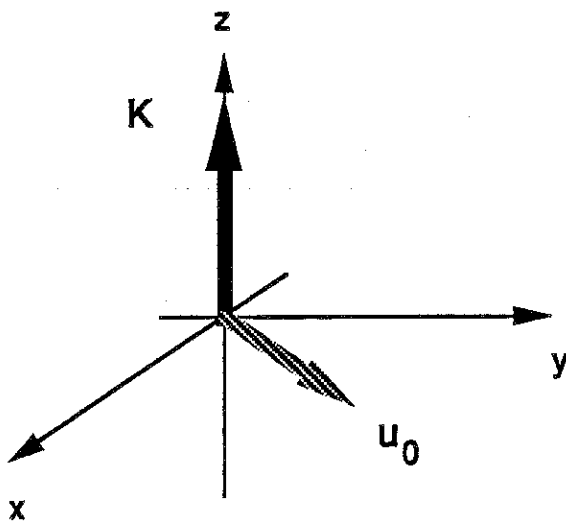
Mode transverse

$$\omega_1^2 = 4\pi^2 \frac{\mu}{\rho} (K_x^2 + K_y^2) + \frac{K_3}{\rho} (4\pi^2)^2 K_z^4$$



Mode quasi-longitudinal

$$\omega_2^2 = 4\pi^2 \frac{(\lambda + 2\mu)}{\rho} (K_x^2 + K_y^2) + \frac{K_3}{\rho} (4\pi^2)^2 K_z^4$$



$$\vec{K} = K_z \vec{z}$$

$$\omega^2 = \frac{K_3}{\rho} (4\pi^2)^2 K_z^4$$

Figure II.6.3. Les deux modes de propagation des phonons en phase hexagonale.

$$\vec{u} = u(x, y, z) \vec{x} + v(x, y, z) \vec{y}$$

$$\mu \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - K_3 \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} = \rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$$

$$\mu \left(\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} \right) - K_3 \frac{\partial^4 v}{\partial z^4} = \rho \frac{\partial^2 v}{\partial t^2}$$

En transformée de Fourier, on obtient le système suivant:

$$\mu (K_x^2 + K_y^2) u_0 + (\lambda + \mu) K_x (K_x u_0 + K_y v_0) + 4 \pi^2 K_3 K_z^4 u_0 = \frac{\rho \omega^2}{4 \pi^2} u_0$$

$$\mu (K_x^2 + K_y^2) v_0 + (\lambda + \mu) K_y (K_x u_0 + K_y v_0) + 4 \pi^2 K_3 K_z^4 v_0 = \frac{\rho \omega^2}{4 \pi^2} v_0$$

C'est un système linéaire en u_0 et v_0 , dont le déterminant est un polynôme du second degré en ω^2 . Les deux racines de ce polynôme donnent les deux relations de dispersion cherchées:

$$\omega_1^2(\vec{K}) = 4 \pi^2 \frac{\mu}{\rho} (K_x^2 + K_y^2) + \frac{K_3}{\rho} (4 \pi^2)^2 K_z^4$$

$$\omega_2^2(\vec{K}) = 4 \pi^2 \frac{\lambda + 2\mu}{\rho} (K_x^2 + K_y^2) + \frac{K_3}{\rho} (4 \pi^2)^2 K_z^4$$

En reprenant le système linéaire précédent, on trouve que, pour $\omega = \omega_1$, la polarisation est transverse, puisque u_0 et v_0 doivent vérifier:

$$K_x u_0 + K_y v_0 = 0$$

Pour $\omega = \omega_2$, on obtient:

$$K_x v_0 = K_y u_0$$

Ce second mode sera dénommé quasi-longitudinal, puisque, lorsque K_z est nulle, il correspond au mode longitudinal pur du réseau bidimensionnel. Remarquons que lorsque \vec{K} n'a qu'une composante suivant Oz, K_x et K_y sont nulles et il n'y a

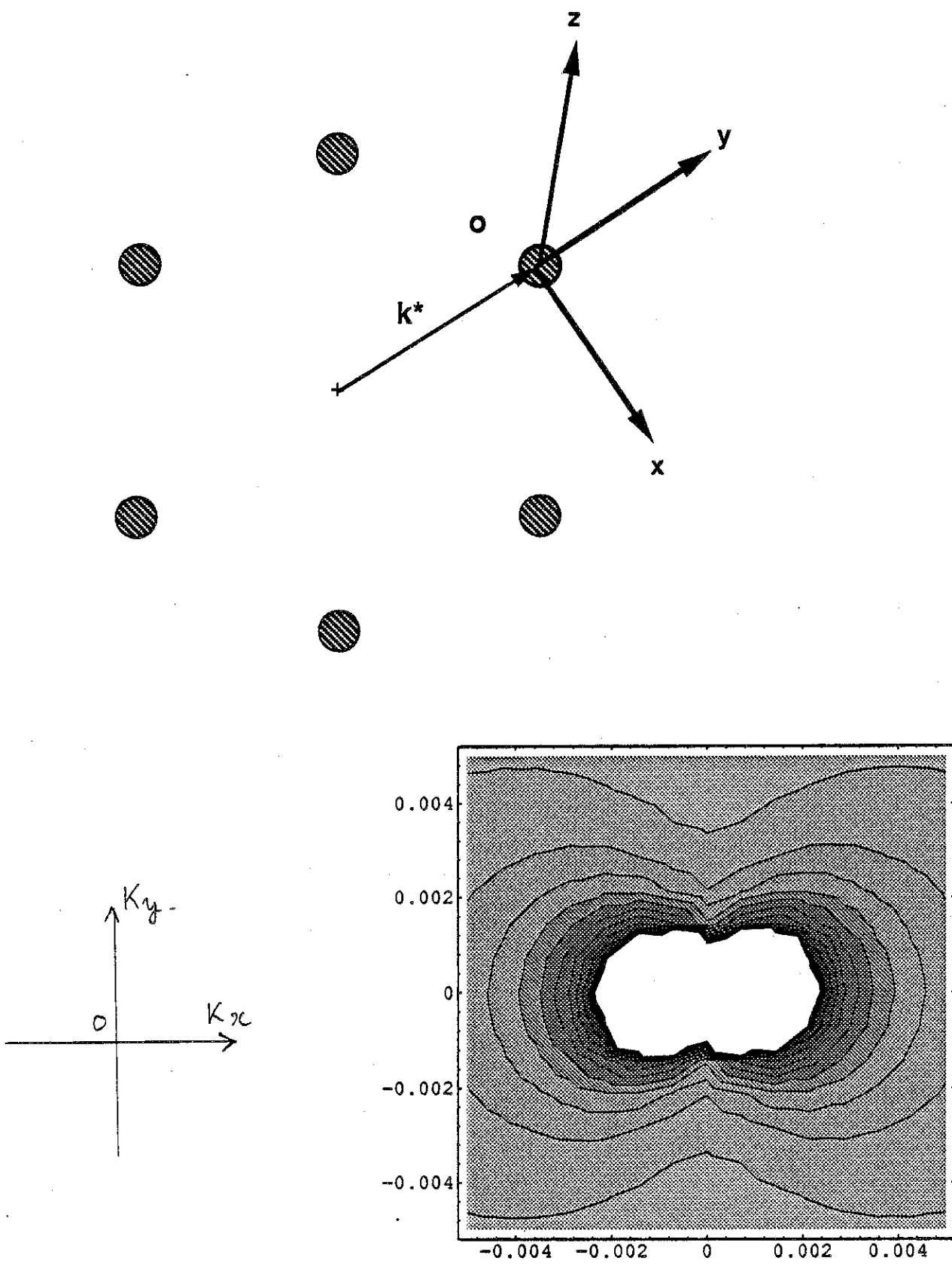


Figure II.6.4. a- Définition du repère (O, x, y, z) à partir d'une tache de Bragg.
 b- Dans le plan hexagonal (O, x, y) , la relation de dispersion des phonons limite l'extension de la diffusion autour d'une tache (à comparer avec la figure II.6.2.a-) et lui donne une forme caractéristique usuelle. L'effet des modes longitudinaux est un élargissement suivant Oy .

plus de conditions sur u_0 et v_0 : le vecteur polarisation a alors une orientation quelconque et les deux modes sont confondus. Ces résultats sont résumés sur la figure II.6.3..

Pour écrire les intensités associées à ces deux modes autour d'une tache de Bragg de vecteur \vec{k}^* , nous adoptons le repère représenté sur la figure II.6.4., avec:

$$\vec{k}^* = k^* \vec{y}$$

Lorsque (K_x, K_y) est différent de $(0, 0)$, les intensités associées aux modes 1 et 2 valent:

$$I_1 \propto k_B T |\vec{k}^*|^2 \frac{K_x^2}{K_x^2 + K_y^2} \frac{1}{\mu (K_x^2 + K_y^2) + 4 \pi^2 K_3 K_z^4}$$

$$I_2 \propto k_B T |\vec{k}^*|^2 \frac{K_y^2}{K_x^2 + K_y^2} \frac{1}{(\lambda + 2\mu) (K_x^2 + K_y^2) + 4 \pi^2 K_3 K_z^4}$$

Lorsque $K_x = K_y = 0$, en faisant la moyenne de toutes les orientations possibles du vecteur polarisation, on a:

$$I_1 = I_2 \propto k_B T |\vec{k}^*|^2 \frac{1}{2} \frac{1}{4 \pi^2 K_3 K_z^4}$$

Finalement, l'intensité diffusée au voisinage d'une tache de Bragg est la somme de I_1 et I_2 . Retenons son expression dans différents plans, pour comparer avec les clichés obtenus:

-plan Oxy:

$$I_{xy} \propto \frac{k_B T |\vec{k}^*|^2}{(K_x^2 + K_y^2)^2} \left(\frac{K_x^2}{\mu} + \frac{K_y^2}{\lambda + 2\mu} \right)$$

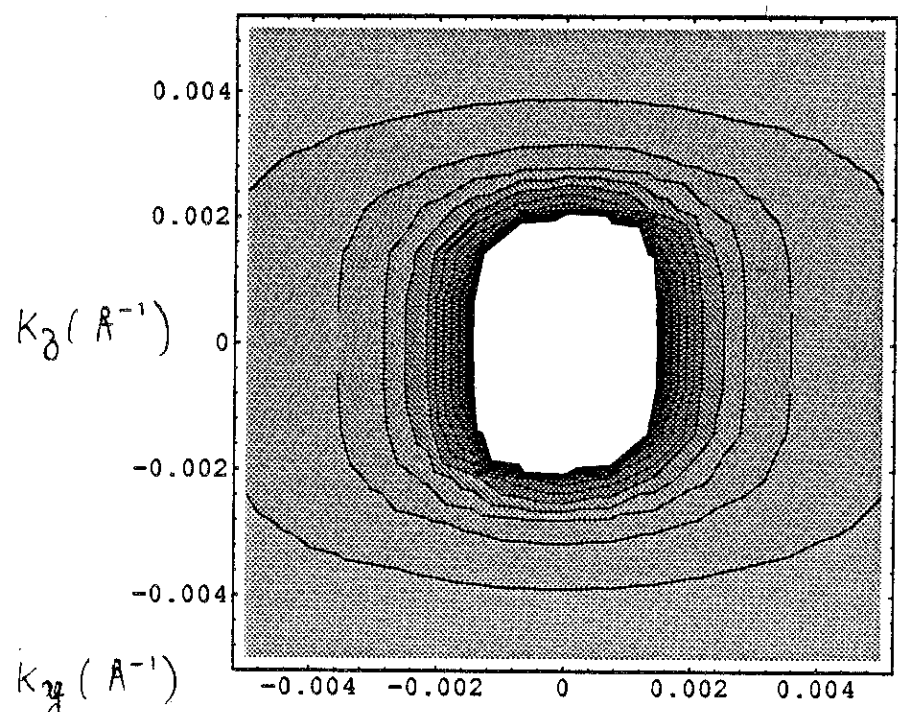
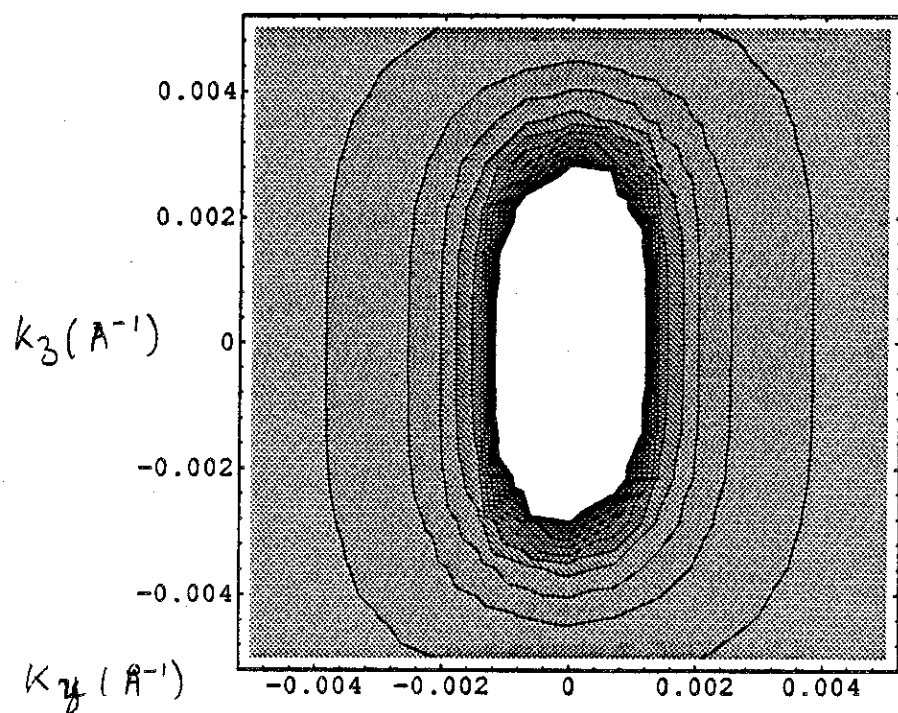
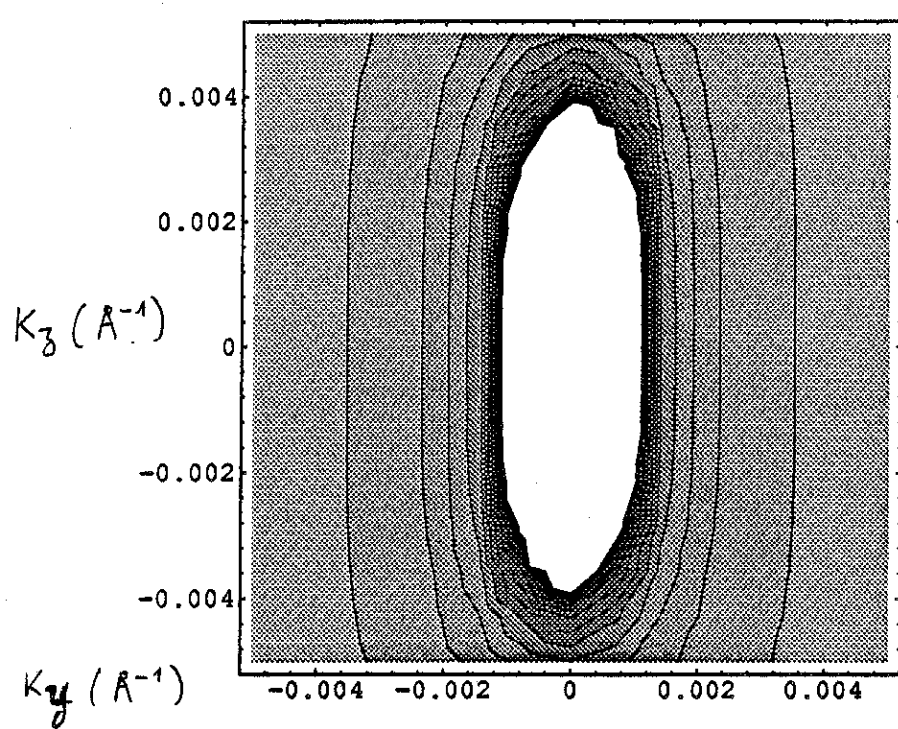


Figure II.6.5. Anisotropie de la diffusion le long de Oz autour des taches de Bragg. Trois valeurs de Λ_1 (10 Å, 20 Å et 60 Å) sont représentées. Comparer avec l'agrandissement de la figure II.6.6.

Il s'agit de la contribution classique des phonons dans un milieu isotrope à deux dimensions, représentée sur la figure II.6.4.. La contribution du mode longitudinal est un élargissement de la tache de Bragg le long de Oy. Pour que cet élargissement soit petit par rapport à celui suivant Ox (ce qui est ici le cas), il faut que la constante $\lambda + 2\mu$ (modes de compression / dilatation) soit plus importante que μ (modes de cisaillement).

-plan Oyz:

$$I_{yz} \propto k_B T \left| \vec{k}^* \right|^2 \frac{1}{(\lambda + 2\mu) K_y^2 + 4 \pi^2 K_3 K_z^4}$$

Sur la figure II.6.5., cette intensité est reproduite pour différentes valeurs de Λ_1 , longueur de pénétration comparant les effets de la courbure le long des cylindres -constante K_3 -, à ceux de la compression du réseau hexagonal bidimensionnel -constante $\lambda + 2\mu$ -:

$$\Lambda_1 = \sqrt{\frac{K_3}{\lambda + 2\mu}}$$

L'extension des taches de Bragg observée le long du directeur hexagonal est obtenue pour des valeurs de Λ_1 "faibles": en effet, la forme de la diffusion pour des valeurs de Λ_1 de l'ordre de 15 à 20 Å est reproduite de manière satisfaisante (comparer avec l'agrandissement de la figure II.6.6.). On remarque également que pour des valeurs de Λ_1 dépassant une cinquantaine d'Ångströms, il n'est plus possible de rendre compte de l'extension notable le long de Oz. On obtient finalement une estimation de Λ_1 égale à 20 Å, c'est à dire de l'ordre de grandeur du paramètre hexagonal, qui vaut lui 50 Å. L'origine de l'extension des taches dans ce plan Oyz est donc liée à la faible valeur de K_3 par rapport à $\lambda + 2\mu$, c'est à dire à une constante élastique de courbure des cylindres beaucoup plus faible que la constante caractéristique des modes longitudinaux du réseau hexagonal bidimensionnel. On met ainsi en évidence la relative facilité à se courber des

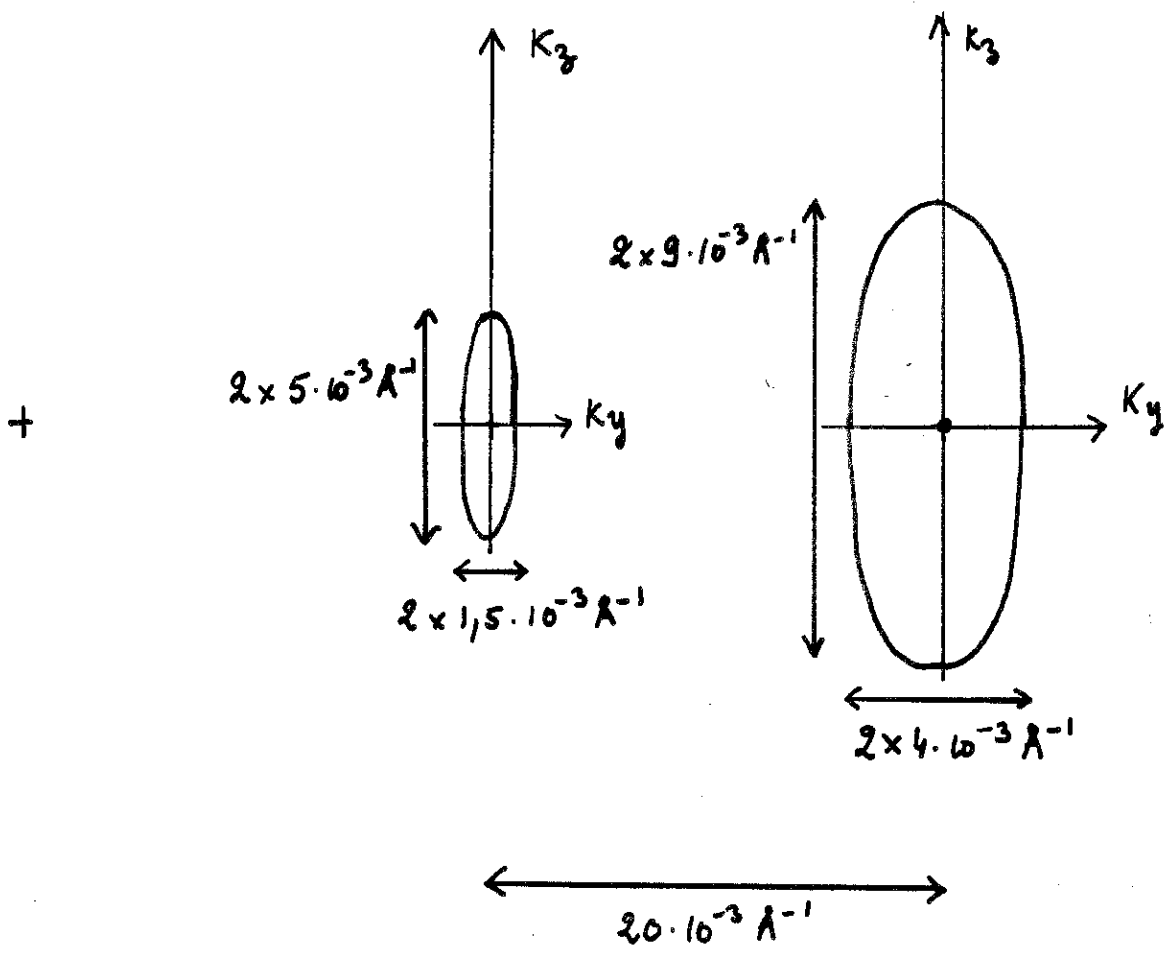
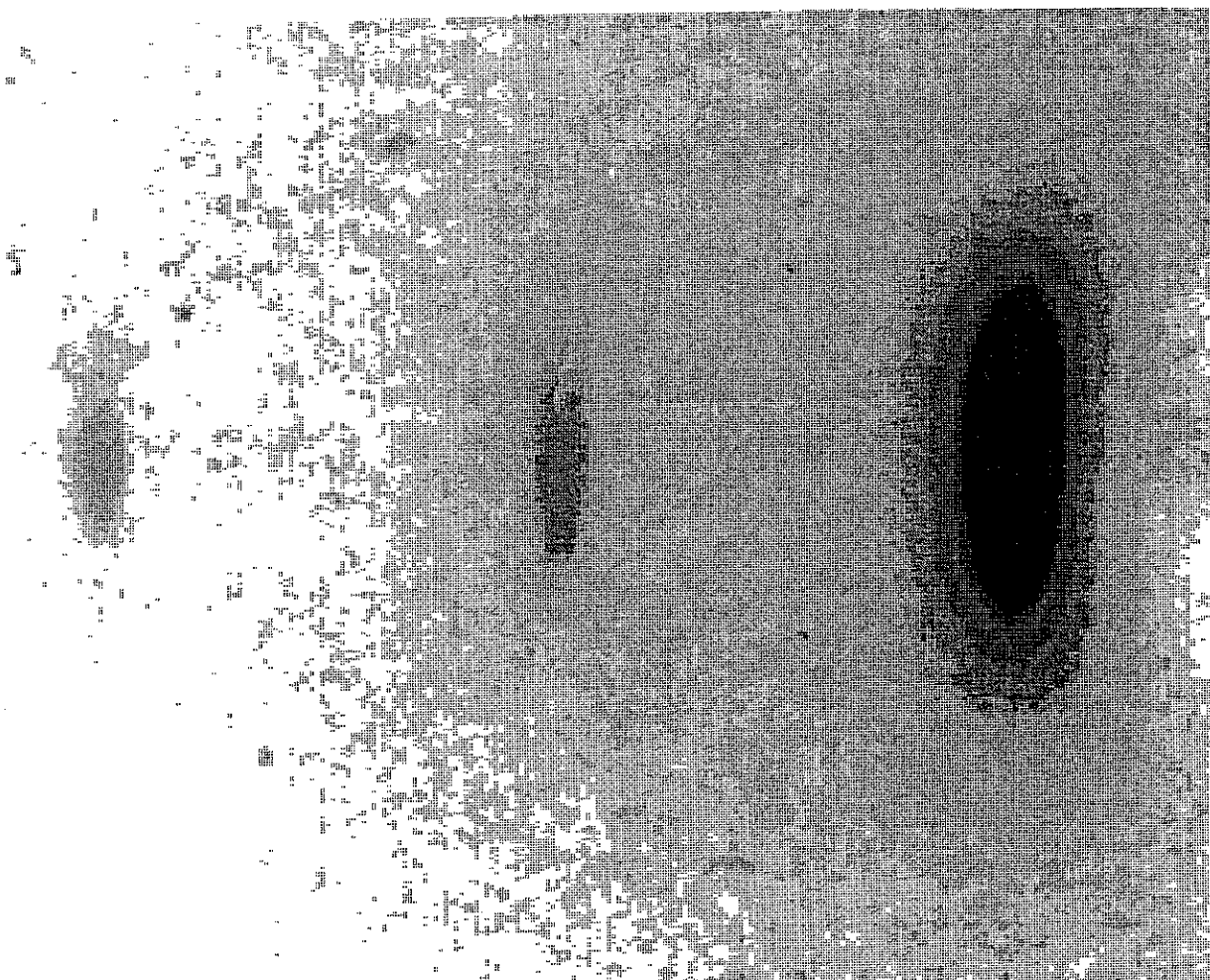


Figure II.6.6. Agrandissement du cliché de la figure II.5.4.

cylindres, en reliant la longueur de rigidité L^* introduite au début de ce paragraphe aux constantes élastiques.

PHASE CUBIQUE.

On observe des lignes diffuses relativement intenses entre les taches de Bragg (cf figures II.5.4. ainsi que II.6.7.). Une analyse détaillée montre que ces lignes sont situées à l'intersection du film avec des plans diffus de l'espace réciproque. Ces plans diffus peuvent se regrouper en quatre familles de plans, perpendiculaires aux quatre directions (111). A une rotation près dans l'espace réciproque, ces quatre familles ont les mêmes propriétés. Ainsi, il suffit de considérer l'ensemble des plans perpendiculaires à la direction (111). Dans cette famille, l'intensité diffuse est observée dans les plans:

$$h + k + l = -8, \quad h + k + l = -4, \quad h + k + l = 4, \quad h + k + l = 8$$

L'absence d'intensité dans le plan $h + k + l = 0$ montre qu'il n'y a pas de désordre de densité et que les ondes de déplacement (\mathbf{K}, \mathbf{u}_0) rendant compte de cette diffusion sont uniquement transverses. La direction du vecteur polarisation \mathbf{u}_0 est repérée comme la normale au plan $h + k + l = 0$ (\mathbf{u}_0 est perpendiculaire à toutes les réflexions contenues dans ce plan), soit suivant (111). En supposant pour l'instant que l'intensité est répartie uniformément dans un plan diffus (hypothèse sur laquelle nous reviendrons par la suite), les vecteurs \mathbf{K} prennent sans restrictions toutes les orientations et longueurs dans le plan perpendiculaire à (111) - à l'intérieur de la zone de Brillouin-. Chaque vecteur \mathbf{K} donne deux satellites autour de la tache de Bragg \mathbf{k}^* , comme nous l'avons montré dans la section II.1.:

$$I_s = I(\mathbf{k}^*) \pi^2 \left(\vec{u}_0 \cdot \vec{k}^* \right)^2$$

Rappelons que $I(\mathbf{k}^*)$ est l'intensité de la tache de Bragg et que le terme $\mathbf{K} \cdot \mathbf{u}_0$

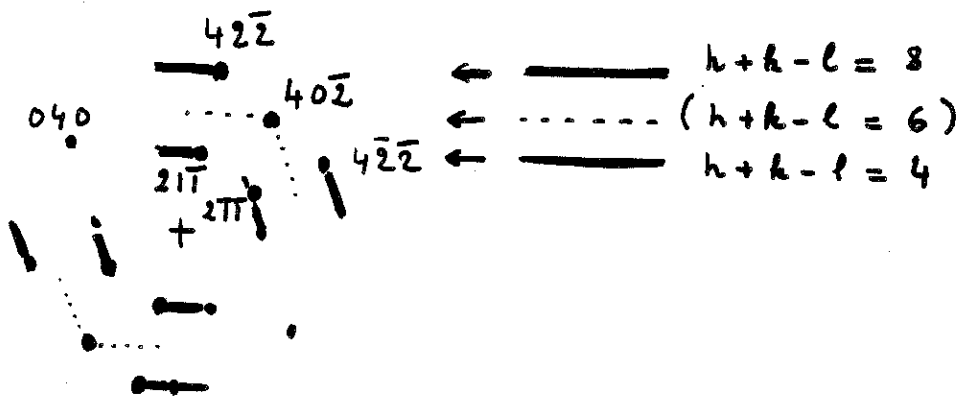
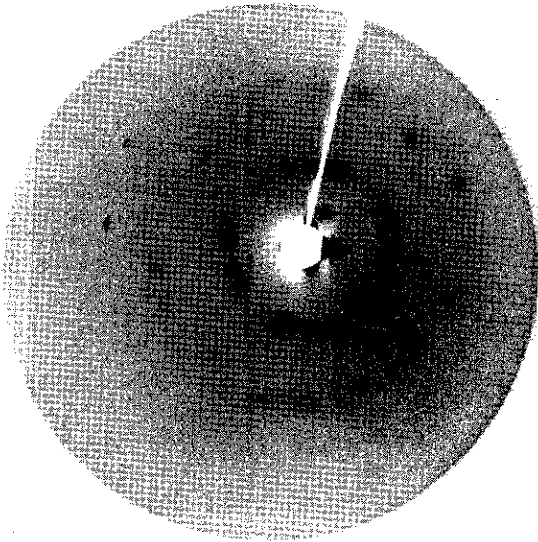


Figure II.6.7. Figure de diffraction d'un monocristal cubique d'un plan (204) mettant en évidence l'absence de diffusion dans un plan $h+k+l=6$. On notera aussi la trace des plans diffus sur le film.

s'annule toujours dans le cas d'une onde transverse. On a donc ici:

$$I_S = I(\vec{k}^*) \left(h^* + k^* + l^* \right)^2$$

Pour k^* supérieur à $\sqrt{26}$, les taches de Bragg ne sont plus suffisamment intenses: $I(k^*)$ est très petite et l'on n'observe pas de plans diffus pour $h + k + l \geq 8$.

Arrivés à ce point, nous pouvons donner la description suivante: comme tous les vecteurs polarisations sont suivant la direction (111), la structure reste corrélée le long de cette direction: des objets alignés périodiquement dans une rangée parallèle à (111) subissent tous le même déplacement. Par contre, des rangées parallèles entre elles, toujours le long de (111), ont des déplacements décorrelés entre eux: il s'agit d'un désordre linéaire, où les rangées se décorrelent uniquement par des déplacements le long d'elles-mêmes (la projection suivant (111) de la structure reste inchangée).

En fait, la situation se révèle un peu plus complexe, car la description précédente est valable à la fois pour les quatre directions (111). Pour pouvoir conserver les corrélations simultanément suivant ces quatre directions, il va falloir rendre les déplacements associés "compatibles" entre eux.

On remarque d'autre part que la périodicité des plans diffus le long d'une direction (111) est deux fois plus grande que celle obtenue si l'on associe des satellites à toutes les taches de Bragg. Ainsi, les plans d'équations $h + k + l = 2$ et $h + k + l = 6$ ne sont pas observés.

On peut essayer tout d'abord d'expliquer l'absence de ces plans par les effets conjugués des termes $I(k^*)$ et $(h^* + k^* + l^*)^2$.

Ainsi, le plan $h + k + l = 2$, bien que contenant des réflexions (2 1 -1) très intenses - terme $I(k^*)$ -, est le plan le plus proche de l'origine, et son intensité est $(4/2)^2 = 4$ fois plus faible - terme $(h^* + k^* + l^*)^2$ - que celle du plan $h + k + l = 4$. Ceci pourrait expliquer que l'on ne puisse pas l'observer.

De même, pour le plan $h + k + l = 6$, on peut argumenter de la faible intensité des réflexions (3 2 -1) et (4 3 -1) de ce plan. Mais dans ce même plan, se trouvent des réflexions (4 2 0) intenses, sans plan diffus observable à leur voisinage, alors que le plan $h + k + l = 8$ se trouve déjà visible (cf cliché de la

figure II.6.7.).

L'explication la plus plausible ne peut donc venir des seuls effets simultanés des termes $I(k^*)$ et $(h^* + k^* + l^*)^2$, et l'on est obligé de considérer qu'il n'y a effectivement pas de satellites autour des taches de Bragg de ces plans. Ceci est possible si l'onde de déplacement n'affecte, parmi les rangées parallèles à (111), qu'uniquement certaines dont la périodicité est deux fois plus petite que celle obtenue si tous les plans étaient présents. En effet, la périodicité des plans diffus le long de (111) étant deux fois plus grande que celle obtenue en attribuant des satellites à toutes les taches de Bragg, ceci revient dans l'espace réel à diviser par deux la périodicité des objets le long de cette direction. Au lieu d'une périodicité:

$$\frac{a\sqrt{3}}{2}$$

le long de (111) - si tous les plans diffus $h + k + l = 2n$ étaient observés-, la périodicité des rangées affectées par l'onde de déplacement doit être égale à:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4}$$

Nous verrons en détails dans le chapitre III que de telles rangées peuvent être identifiées, comme étant le centre des surfaces tours, éléments structuraux de la phase cubique.

De plus, ces rangées particulières, le long des quatre directions (111), sont réparties en quatre familles de droites parallèles, qui ne se coupent jamais entre elles (pour des droites de familles différentes). Lorsque ces rangées subissent des déplacements le long d'elles-mêmes, on conçoit qu'elles vont pouvoir être préservées simultanément.

L'analyse de la répartition en plans diffus de l'intensité en dehors des taches de Bragg met donc en évidence le rôle de rangées particulières le long des quatre directions (111), dont la périodicité n'est pas affectée par les fluctuations. Si l'on opte pour une origine dynamique de ces fluctuations, les plans diffus correspondent aux modes de vibrations thermiques de ces rangées périodiques, faiblement couplées entre elles, dans une même famille et d'une famille à l'autre. Une meilleure connaissance des propriétés élastiques de ces phases permettrait

sans doute de vérifier l'origine dynamique de ce désordre.

Signalons enfin qu'à l'intérieur d'un plan diffus, l'intensité n'est pas répartie uniformément. Sur les figures II.5.4. et II.6.7. un effet très net de dissymétrie de part et d'autre des taches de Bragg est visible, effet dont la compréhension n'est pas permise dans le cadre du calcul des satellites dont nous sommes partis pour ces analyses (II.1.).

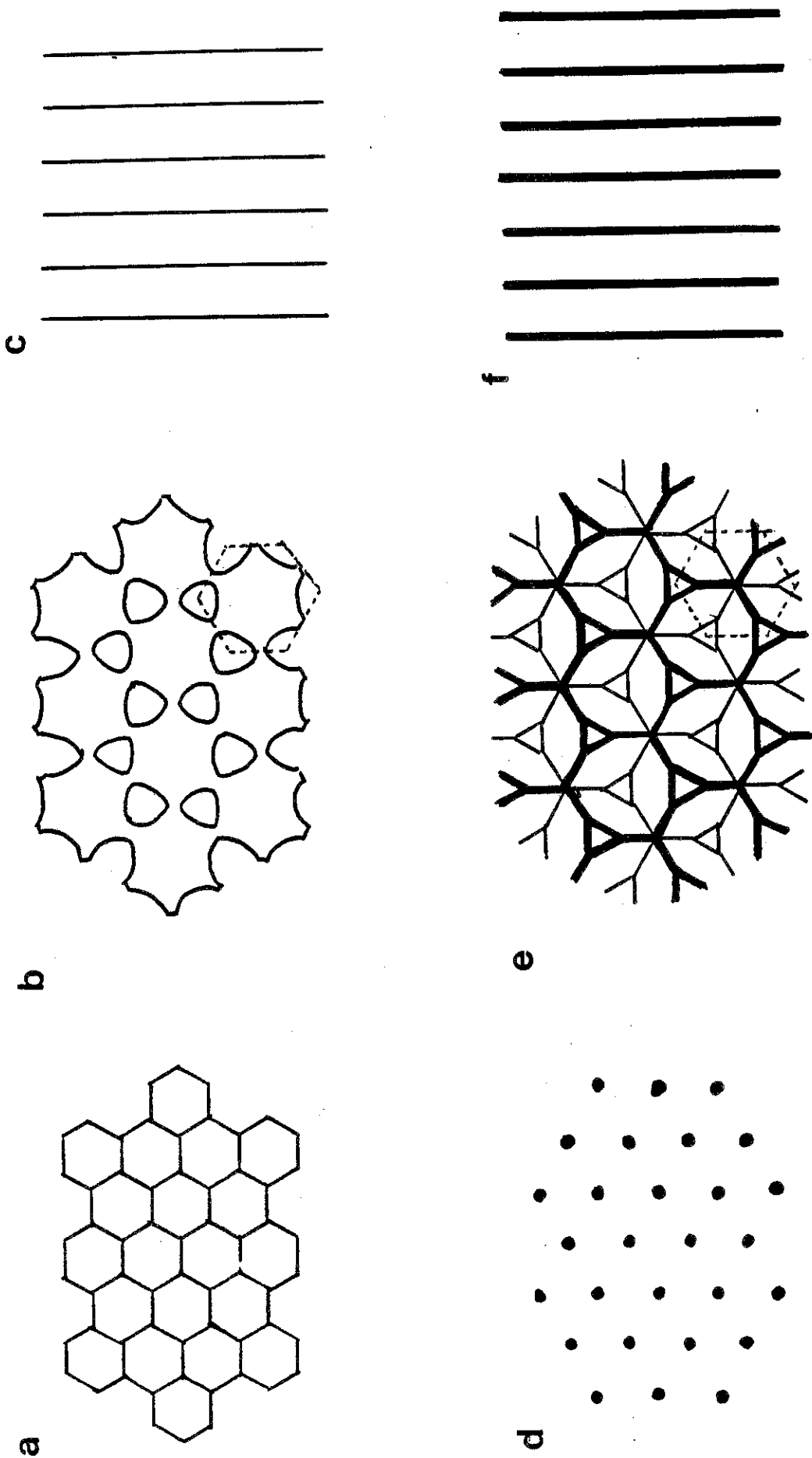


Figure III.1.1. Projection des trois structures respectant les relations d'épitaxie.
 Représentation en surfaces.
 a- Phase hexagonale: surface nid d'abeille, en projection le long des cylindres.
 b- Phase cubique: Gyroïde, suivant une direction (111).
 c- Phase lamellaire: Plans d'eau successifs, selon une famille de plans réticulaires (211) de la cubique.

Représentation en tiges.
 d- Phase hexagonale: tiges parallèles, situées aux centres des cellules de la surface nid d'abeille.
 e- Phase cubique: les deux réseaux de tiges (l'un en traits fins, l'autre en traits forts) occupant les deux demi-espaces définis par la Gyroïde.
 f- Phase lamellaire: les plans des bicouches successives, en alternance avec les plans d'eau.

CHAPITRE III

MODELISATION GEOMETRIQUE

La croissance épitaxiale de la phase cubique à partir des phases hexagonale et lamellaire pose un problème de topologie amusant: est-il possible d'imaginer un processus de transformation permettant le passage à la topologie de la phase cubique partant de celle plus simple d'une phase hexagonale ou lamellaire? La topologie bicontinue de la cubique (seulement deux milieux de surfactant séparés par un film d'eau) semble indiquer qu'une telle transformation nécessite des fusions entre les cylindres ou les lamelles, éventuellement via des processus de ruptures suivis de recombinaisons de ces objets.

C'est à la construction de telles transformations topologiques qu'est consacré ce chapitre. Les considérations qui vont suivre, basées sur les relations d'épitaxie obtenues expérimentalement, sont purement géométriques, mais peuvent fournir une première approche quant aux mécanismes de réorganisation de matière sous-jacents aux transitions.

Signalons ici que nous raisonnerons par commodité toujours dans le cas de phases directes, et pour une phase cubique de groupe d'espace $Ia3d$. Rappelons (cf I.1.) que tous les exemples connus de phases directes dans les systèmes binaires possèdent ce groupe d'espace. D'autre part, les constructions qui suivent peuvent tout aussi bien s'appliquer aux phases inverses, par échange des milieux d'eau et de surfactant.

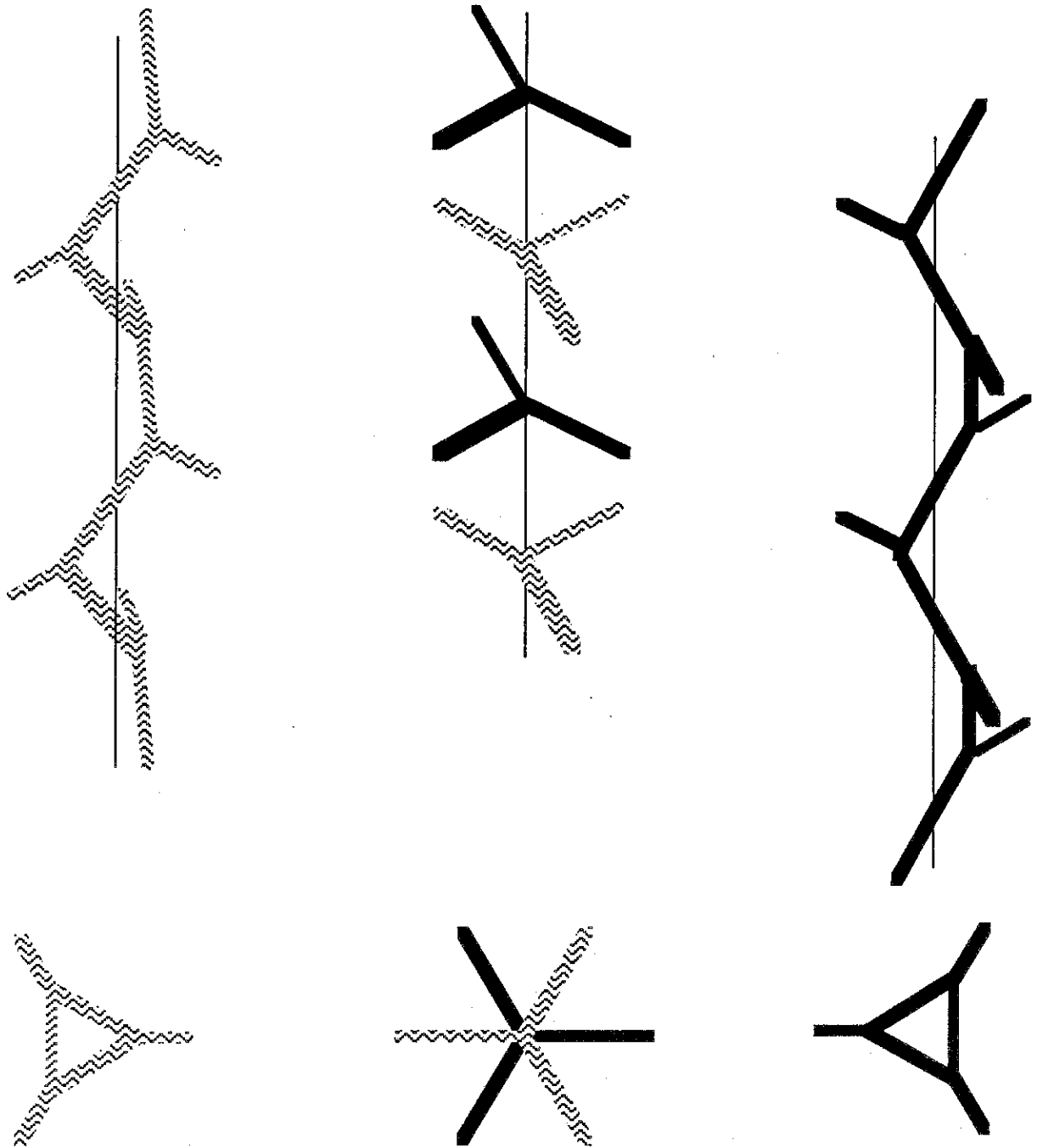


Figure III.1.2. La phase cubique le long d'une direction (111). Modèle en tiges.
 a- Hélice gauche (= sens trigonométrique)
 b- Juxtaposition de connections trois par trois appartenant alternativement aux deux réseaux 3D.
 c- Hélice droite.

III.1.

TRANSITION HEXAGONALE / CUBIQUE

La topologie de départ est celle de la phase hexagonale, constituée d'une infinité d'objets unidimensionnels pour le surfactant (les cylindres), et d'un seul milieu d'eau. Si l'on omet l'épaisseur respective de chacun des milieux surfactant et eau, les cylindres se réduisent à des tiges rectilignes de rayon nul, et le milieu d'eau qui les sépare à la surface formée par l'ensemble des points équidistants de deux tiges voisines. Cette surface est dénommée surface nid d'abeille, car elle est formée de cellules hexagonales infinies entourant chaque tige (équivalente à un cylindre).

Les tiges et la surface nid d'abeille sont en fait les éléments structuraux similaires à ceux utilisés pour décrire la structure cubique, soit (cf I.1.):

- les tiges pour les cylindres sont l'analogie des deux réseaux de tiges tridimensionnels

- la surface nid d'abeille pour l'eau est l'analogie de la surface G.

Remarquons ici que l'utilisation de ces objets à épaisseur nulle (modèles en tiges ou en surfaces), permet principalement de s'affranchir de la taille des molécules de surfactant et d'éviter d'avoir à localiser univoquement l'emplacement de l'interface eau / surfactant, particulièrement en phase cubique, en ne retenant que la topologie des structures. Suivant la description retenue, cette interface est en effet légèrement différente, suivant qu'elle est définie comme équidistante de part et d'autre de la surface G ou à partir des deux réseaux de tiges (cf I.1. et figure I.1.4.).

Néanmoins, nous adopterons indifféremment les descriptions en tiges ou en surfaces, sachant qu'elles permettent de définir toutes deux une interface eau / surfactant ayant la symétrie requise.

La fig III.1.1. montre les deux structures en projection le long d'une direction (111) de la phase cubique, équivalente à celle du directeur hexagonal lors de la

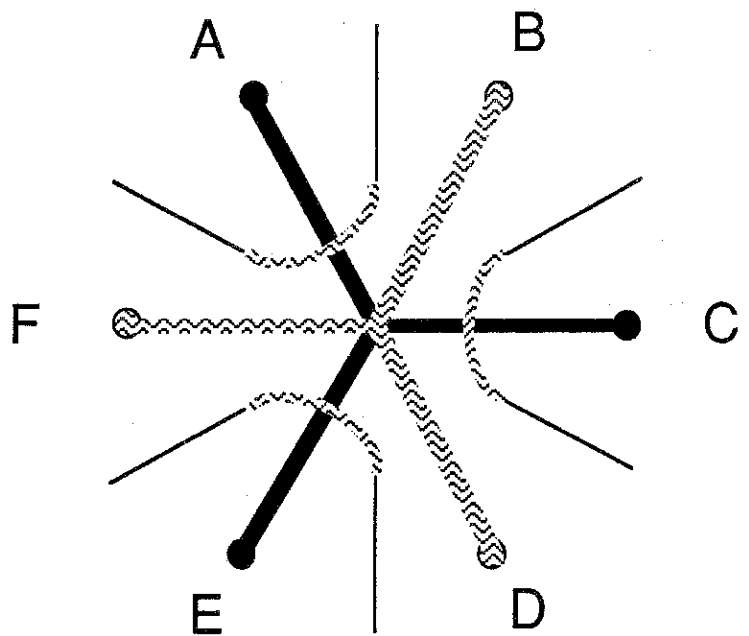
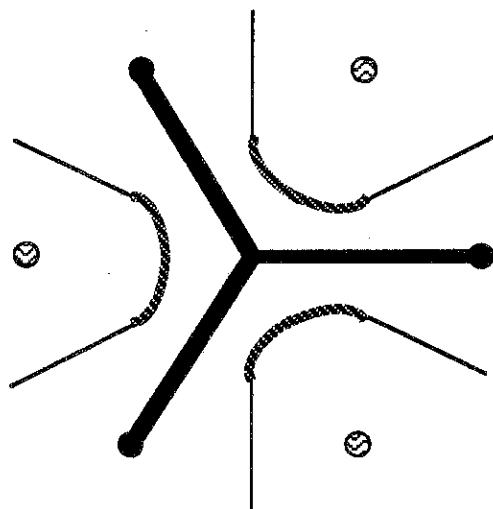
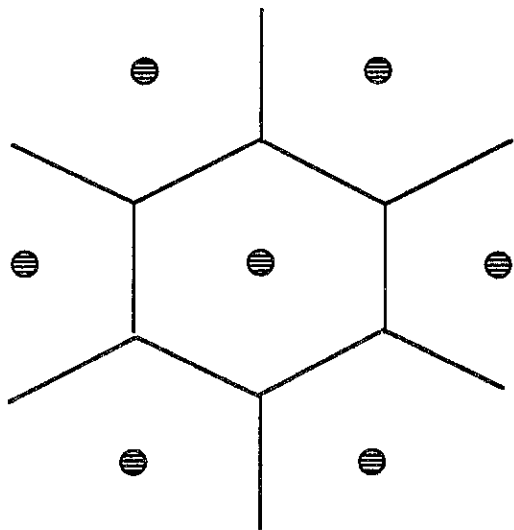


Figure III.1.3. Introduction d'une surface tour à la place d'une cellule de la surface nid d'abeille.

a- Cellule de la surface nid d'abeille, séparant une tige de ses six voisines.

b- La cellule hexagonale est remplacée par une surface tour: à une hauteur donnée, les trois tiges voisines A, C et E sont reliées par une connection trois par trois.

c- A une autre hauteur, ce sont les tiges B, D et F qui sont reliées. A la place de la tige centrale du départ apparaît une superposition de connections trois par trois, également représentée sur les figures III.1.2.b. et III.1.4..

croissance en épitaxie. Les représentations en tiges et en surfaces sont dessinées, et les relations d'épitaxie -tailles relatives des paramètres et orientation relative- sont respectées. Sur la figure III.1.1.e. (projection en représentation tiges), on distingue deux types d'objets à l'intérieur des deux réseaux de la cubique (cf également la figure III.1.2.), qui sont situés aux mêmes emplacements (en superposant les deux figures) que les tiges de la phase hexagonale:

- des hélices d'ordre trois, incluses chacune dans un seul des deux réseaux, d'hélicité gauche pour l'un des réseaux et droite pour l'autre. Elles apparaissent en projection sous la forme de triangles

- des superpositions périodiques le long de (111) de connections trois par trois des réseaux de tiges, alternativement contenues dans chaque réseau.

Les hélices se répartissent périodiquement sur deux tiers des sites correspondants en phase hexagonale, un tiers pour chaque hélicité. Elles caractérisent, comme les tiges de la phase hexagonale, un milieu continu le long de la direction de projection. Les superpositions de connections trois par trois occupent le tiers restant des sites, et leur topologie est différente des tiges hexagonales, puisque ces superpositions contiennent des connections appartenant aux deux réseaux de tiges. Aussi, nous allons voir qu'en remplaçant une tige hexagonale par une telle superposition de connections, on peut obtenir une étape élémentaire du passage de la topologie hexagonale à celle de la cubique.

Pour décrire cette étape, adoptons la description en surfaces: en phase hexagonale, une tige est séparée de ses six voisines par une cellule hexagonale de la surface nid d'abeille (figure III.1.3.). Si une telle cellule est remplacée par la surface tour représentée sur la figure III.1.4. /48/, on obtient, à la place de la tige située au milieu de la cellule, une superposition de connections trois par trois décrite plus haut. Les tiges voisines A, C, et E (cf figure III.1.3.) se connectent ensemble au travers de la surface tour par l'intermédiaire de tunnels se joignant trois par trois. De même pour les tiges B, D et F. Par contre, ces deux ensembles de trois tiges connectées entre elles restent "étrangers" l'un à l'autre: ils constituent l'amorce de deux réseaux de tiges interpénétrés mais sans possibilité de passage continu de l'un à l'autre. La surface tour divise l'espace en deux sous-espaces identiques, sous-tendus chacun par l'amorce d'un réseau.

Cette transformation d'une cellule hexagonale en une surface tour affecte une

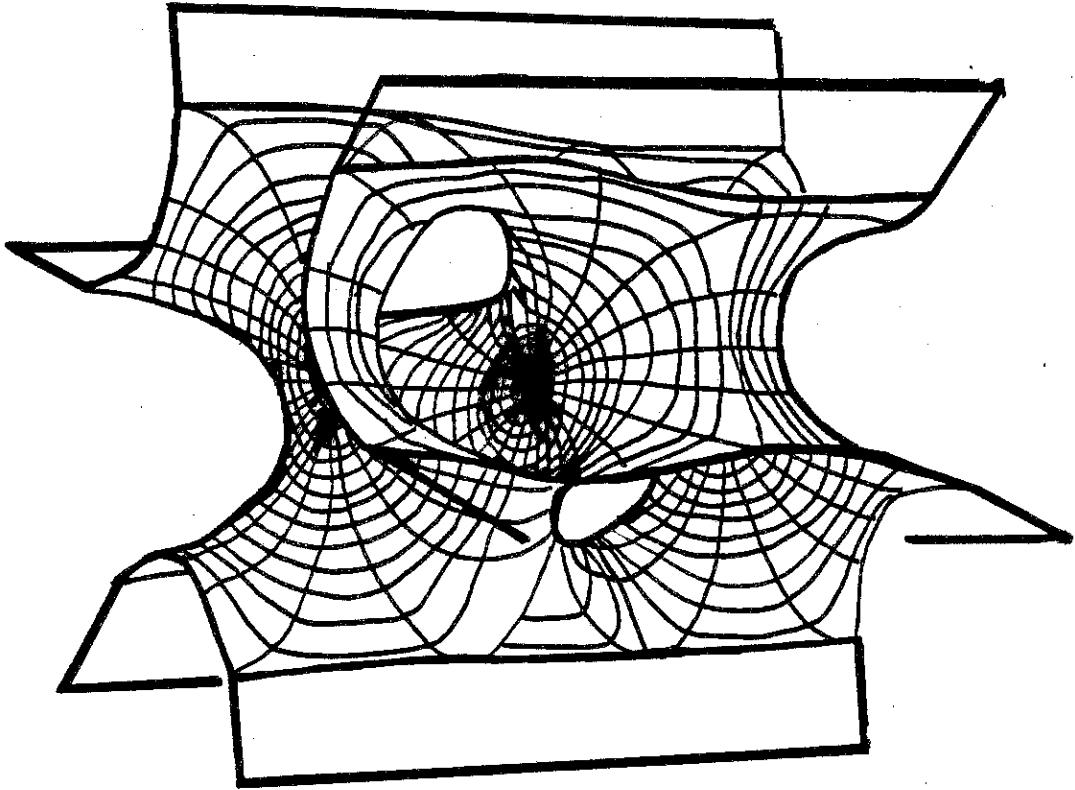
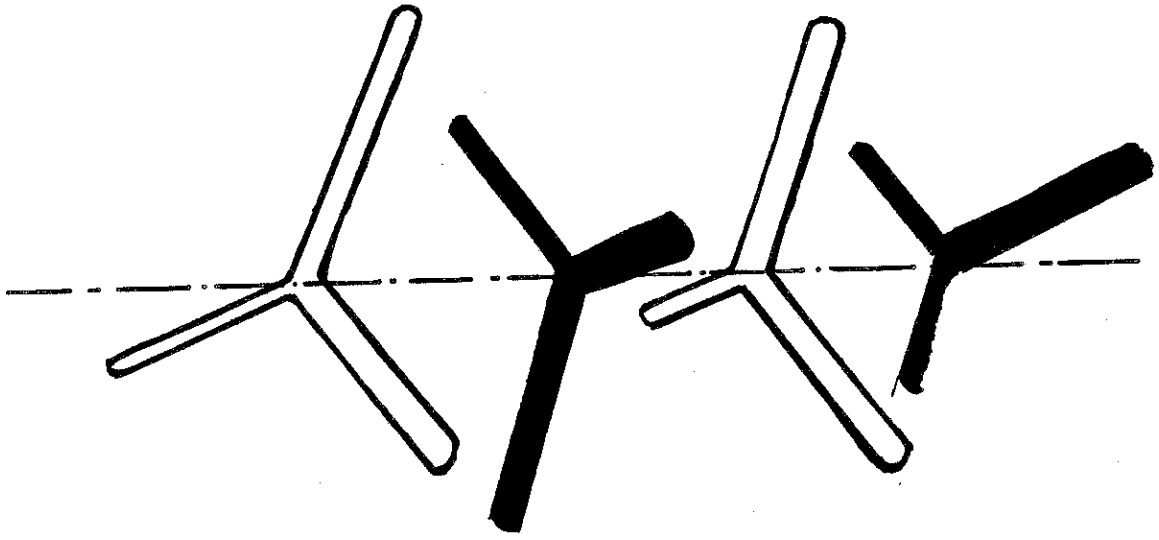


Figure III.1.4. La surface tour et l'empilement de connections trois par trois associé.
D'après la référence /48/.

tige et ses six voisines dans leur ensemble. Elle peut s'insérer dans la surface nid d'abeille le long des six demi-plans interrompus de la surface tour. Dans la zone transformée, qui, en projection, affecte un grand hexagone délimité sur la figure III.1.5. la topologie est bicontinue, comme en phase cubique, avec les mêmes connections trois par trois pour les réseaux de tiges associés aux deux sous-espaces. Nous allons voir que la phase cubique complète peut se concevoir comme un assemblage de telles zones transformées.

Plus précisément, il est possible d'obtenir un équivalent topologique de la surface G en juxtaposant les surfaces tours que nous venons d'introduire. En transformant en surfaces tour chacune des cellules de la surface nid d'abeille situées (en projection) au centre des grands hexagones de la figure III.1.5., on obtient une telle juxtaposition. La périodicité des surfaces tours est prise égale à la périodicité correspondante en phase cubique, soit:

$$\frac{a\sqrt{3}}{2}$$

où a est le paramètre cubique.

Un décalage relatif adéquat des surfaces tour le long de la direction de projection est nécessaire pour obtenir la bonne topologie. Ce décalage se retrouve en remarquant que les hélices de la structure introduites au début de ce paragraphe apparaissent au niveau de la jonction entre trois surfaces tours, comme le résultat d'une tige hexagonale connectée alternativement au travers de ces trois surfaces. La périodicité d'une telle hélice le long de (111), en phase cubique, est égale à celle des surfaces tours, soit:

$$\frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Entre deux surfaces tour voisines autour d'une hélice, les décalages relatifs le long de la direction de projection, nécessaires pour retrouver cette périodicité, sont donc égaux, au signe près, au tiers de cette valeur, soit:

$$\frac{a}{2\sqrt{3}}$$

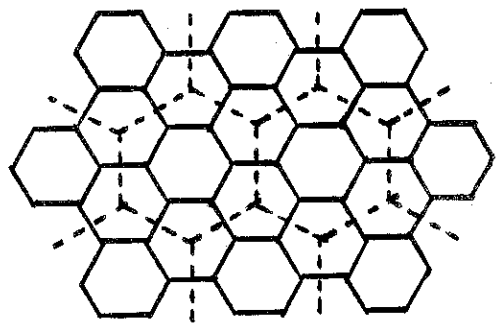
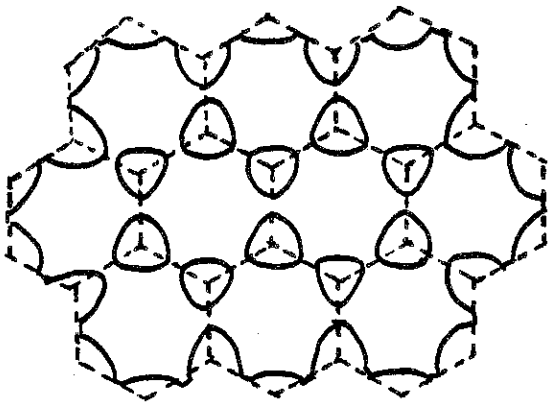
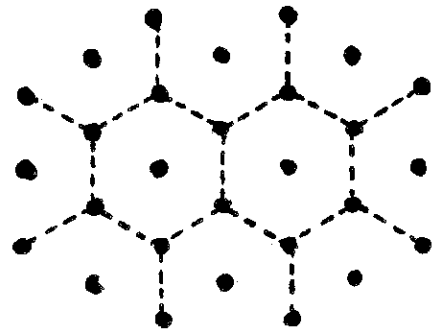
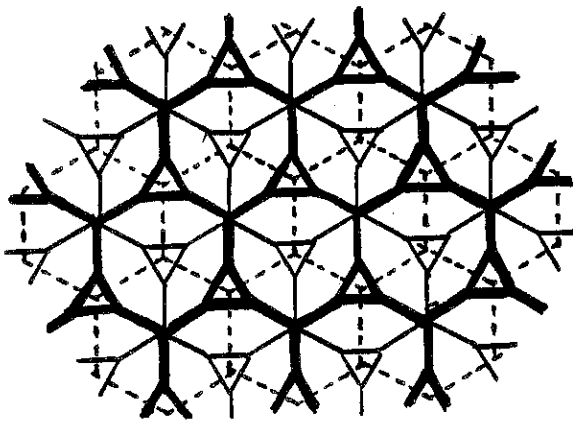


Figure III.1.5. Au centre, le grand hexagone qu'occupe en projection une surface tour. Autour, on a reproduit les projections de la figure III.1.1. en ajoutant en pointillés la juxtaposition des grands hexagones.

Pour préciser la valeur de ce décalage pour chaque surface tour, on peut repérer les centres de ces surfaces en projection comme suit. La projection d'une structure cubique le long d'une direction (111) étant une structure hexagonale, il est commode d'utiliser trois vecteurs unitaires pour se repérer dans le plan de projection, ces trois vecteurs étant dirigés suivant les projections des trois directions (-1, 1, 1), (1, -1, 1) et (1, 1, -1). Chaque centre d'une surface tour est alors repéré par trois entiers I, J et K, en choisissant un tel centre comme origine. Ces centres se répartissent sur un réseau hexagonal -les centres des grands hexagones-, avec pour coordonnées génériques:

Coordonnées d'un centre dans le plan de projection:

$$a \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{I}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} \sqrt{2} \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{J}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix} + \frac{K}{\sqrt{6}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 2 \end{pmatrix} \right)$$

Le décalage le long de la direction de projection d'une surface tour dont le centre est repéré par I, J et K peut alors s'écrire sous la forme suivante:

Décalage en hauteur:

$$\frac{a}{2\sqrt{3}} (I + J + K) \frac{1}{\sqrt{3}} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}$$

Ce décalage s'évalue en fait modulo la périodicité des surfaces tours, soit, rappelons-le, $(a\sqrt{3})/2$. La figure III.1.6. montre la juxtaposition des surfaces tours avec les décalages en hauteur nécessaires. Chaque surface tour est représentée par une surface équivalente polygonale.

L'utilisation des surfaces tours nous permet donc de décomposer le changement de topologie lors de la transition hexagonale / cubique. Ces surfaces montrent en particulier qu'il est possible de faire apparaître la topologie de la phase cubique -bicontinuité et connections trois par trois des réseaux de tiges- uniquement entre une tige hexagonale et ses six voisines, ceci le long de ces tiges, ce qui correspond à la direction de croissance privilégiée de la phase cubique dans la phase hexagonale orientée, mise en évidence lors des observations au

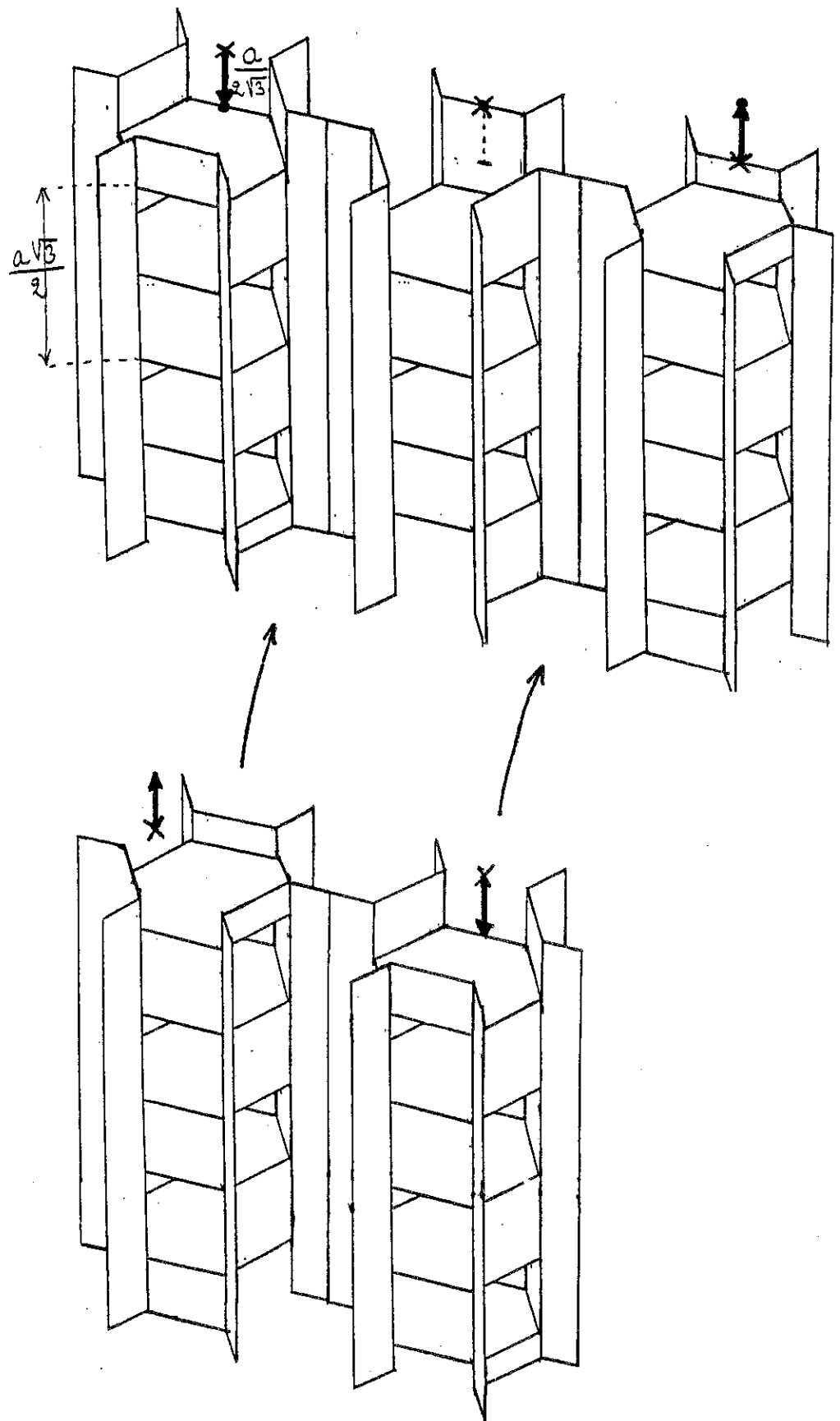


Figure III.1.6. La juxtaposition des surfaces tour (représentées par une approximation polygonale) avec les décalages en hauteur.

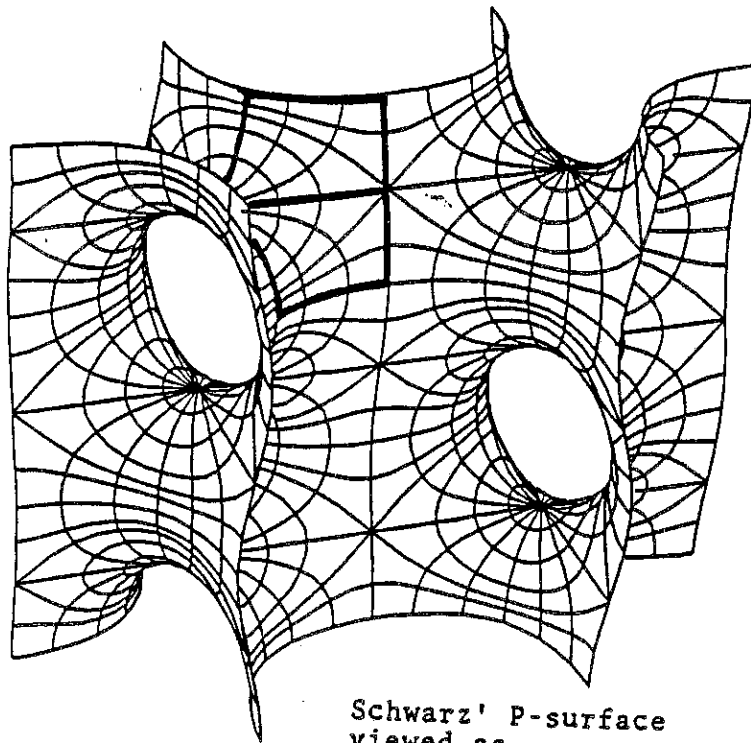
microscope polarisant (cf la figure II.5.5.). On peut alors imaginer un mécanisme de transition, où le point de départ est la transformation d'une cellule de la surface nid d'abeille en une surface tour, puis des cellules voisines et ainsi de suite, mais ce n'est bien sûr que pure extrapolation.

Nous avons également privilégié les superpositions de connections trois par trois par rapport aux hélices, car, comme nous l'avons vu, ce sont ces premiers objets qui comportent un changement de topologie le long de la direction de croissance. Néanmoins, on peut aussi émettre l'hypothèse que des ondulations le long des tiges en phase hexagonale, corrélées de telle façon à donner la forme en hélice requise aux deux tiers des cylindres, conduisent à induire les connections trois par trois entre elles: en reprenant les notations précédentes, il s'agit de supposer que les tiges A, C, E se rapprochent toutes ensemble à une même hauteur de la tige centrale, facilitant ainsi l'apparition d'une connection trois par trois entre elles (puis à une autre hauteur, il s'agit des tiges B, D, F).

Comme nous avons analysé en détail la structure de la phase cubique le long de la direction (111), nous pouvons revenir ici sur l'interprétation du désordre linéaire présent dans les monocristaux de phase cubique. Nous avons vu (II.6.) que ce désordre linéaire nécessite l'existence de rangées le long d'une direction (111) ayant une périodicité deux fois plus petite que celle attendue, soit:

$$\frac{a\sqrt{3}}{4} \text{ au lieu de } \frac{a\sqrt{3}}{2}$$

Seule la partie centrale des surfaces tour permet d'obtenir cette périodicité deux fois plus petite, celle des hélices ne pouvant être plus petite que $(a\sqrt{3})/2$. La partie centrale des surfaces tour est en effet constituée d'une succession de points plats distants de $(a\sqrt{3})/4$ le long de (111). Si l'on considère toute une surface tour, on retrouve la même périodicité que celle des hélices, comme nous l'avons vu précédemment. Précisons également, en adoptant la description en réseaux de tiges, que la diffusion des rayons X, par transformation de Fourier, ne distingue pas la différence d'orientation des connections trois par trois dans les deux réseaux de tiges représentées sur la figure III.1.4., ce qui redonne une périodicité de $(a\sqrt{3})/4$ le long de (111). En ne considérant donc que la partie centrale des surfaces tour, on obtient, suivant les quatre directions (111), quatre familles de



Schwarz' P-surface
viewed as ...
a checkerboard array of Scherk towers
which are separated by vertical sym-
metry lines.

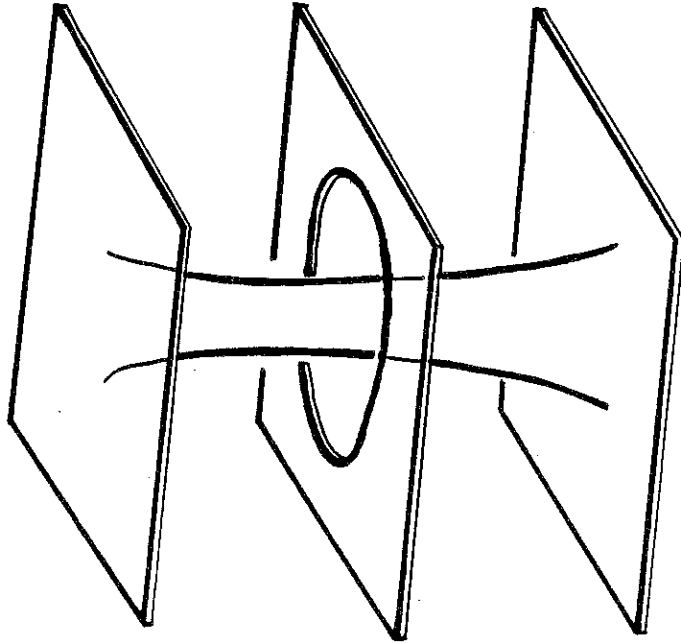
Figure III.1.7. La surface minimale P de Schwartz comme une juxtaposition de surfaces tour à connections deux par deux. Dans ce cas de symétrie plus simple, les décalages en hauteur se réduisent à deux orientations orthogonales des surfaces.
D'après la référence /49/.

rangées ayant la périodicité cherchée, permettant l'interprétation du désordre linéaire. Les rangées des différentes familles ont la propriété de ne jamais se croiser, ce qui explique la coexistence de désordres linéaires suivant les quatre directions (111). La présence des plans diffus sur les clichés de rayons X s'interprète donc comme une forte corrélation de la périodicité le long des surfaces tours, tandis que la corrélation perpendiculairement à une direction (111) entre ces surfaces est plus faible. Ceci est un nouvel argument en faveur du rôle structural des surfaces tours en phase cubique.

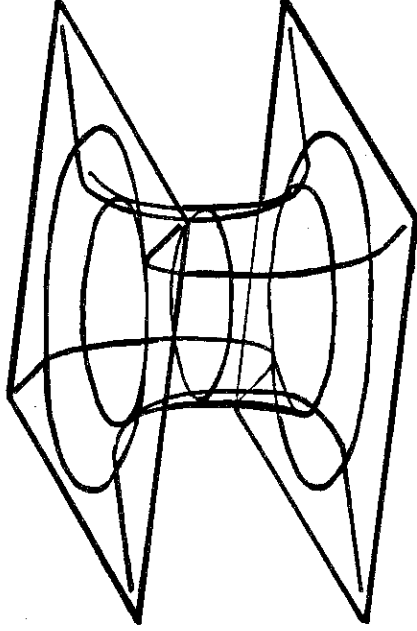
Néanmoins, l'équivalence de par la symétrie cubique des quatre directions (111) reste difficile à appréhender: dans ce qui précède, ceci apparaît dans les valeurs des décalages relatifs le long de (111) entre les surfaces tours, nécessaires pour retrouver les mêmes objets dans les trois autres directions équivalentes.

En conclusion, nous aimerions signaler que le "découpage" que nous avons réalisé de la surface G ou Gyroïde de Schoen a également un équivalent dans le même esprit pour la surface P de Schwartz. Les surfaces tours introduites précédemment sont inspirées de la famille des "Scherk towers" avec $k=3$ (pour connection trois par trois des tunnels), qui sont des surfaces minimales périodiques suivant une seule direction. La figure III.1.7., empruntée à Karcher /49/, montre le découpage analogue de la surface P en une juxtaposition de "Scherk towers" avec $k=2$ (pour connection deux par deux des tunnels). La situation est dans ce cas un peu plus simple, puisque les décalages en hauteur se réduisent uniquement à deux orientations différentes -se déduisant l'une de l'autre par une rotation de $\pi/2$ - des surfaces tours. L'analyse que nous avons menée revient donc au problème de la construction d'une surface minimale triplement périodique par assemblage de surfaces minimales périodiques suivant une seule direction, problème encore d'actualité parmi les mathématiciens de ce domaine.

a



b



c

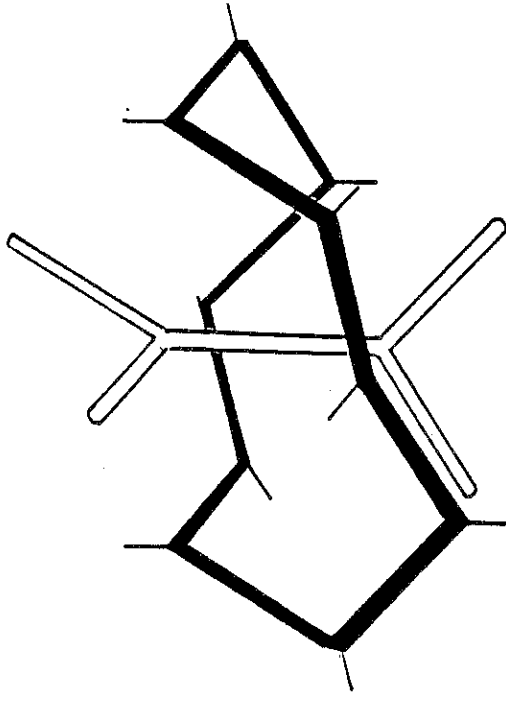


Figure III.2.1. Le mécanisme élémentaire pour le passage lamellaire / cubique.
a- Connexion entre deux plans de surfactant au travers d'un plan intermédiaire.
b- Tunnel d'eau entre les deux plans d'eau situés de part et d'autre du plan de surfactant intermédiaire.
c- Topologie correspondante en phase cubique; la connexion centrale correspond à une tige d'un des réseaux 3D, tandis que le circuit fermé dans le plan de surfactant intermédiaire est l'amorce d'un décagone courbe de l'autre réseau 3D.

III.2.

TRANSITION LAMELLAIRE / CUBIQUE

La topologie initiale est celle de la phase lamellaire: chaque milieu d'eau ou de surfactant se réduit, à épaisseur nulle, à une succession de plans parallèles espacés périodiquement. En transitant vers la cubique, les plans correspondant à l'eau se transforment en la surface G, tandis que ceux associés au surfactant forment les deux réseaux de tiges tridimensionnels. De plus, nous savons que, par épitaxie, les plans de la phase lamellaire correspondent à une famille de plans réticulaires (211) de la cubique, avec la même périodicité qu'entre plans de même nature en phase lamellaire (cf figure III.1.1.).

Pour aborder cette transition, nous allons nous inspirer de la démarche suivie par Wells /50,51/, qui a décrit de manière systématique différents réseaux de tiges périodiques tridimensionnels à partir de réseaux de tiges bidimensionnels connectés entre eux. Pour rendre compte du changement de topologie associé à la transition, nous allons donc considérer que chacun des deux réseaux tridimensionnels de la cubique résulte de la connection entre eux de réseaux bidimensionnels, en émettant l'hypothèse que chacun de ces réseaux 2D provient d'un plan de surfactant de la phase lamellaire.

Aussi, dans un premier temps, il nous faut comprendre quelles modifications élémentaires de la topologie peuvent permettre la transformation d'un plan de surfactant en un réseau bidimensionnel de tiges, mais également de quelle manière la bicontinuité de la phase cubique peut s'établir. La figure III.2.1. illustre quel est le mécanisme élémentaire que nous proposons. Il s'agit d'un tunnel créé entre deux plans d'eau successifs de la structure lamellaire (figure III.2.1.b.). Ceci a deux effets quant à la topologie du milieu de surfactant (figure III.2.1.a.): un trou est créé dans le plan situé entre les deux plans d'eau, et, au centre du tunnel, une connection s'établit entre deux plans de surfactant supérieur et inférieur. Localement, ces changements de topologie du milieu de surfactant introduisent des courbures du même type que celles rencontrées dans la phase cubique.

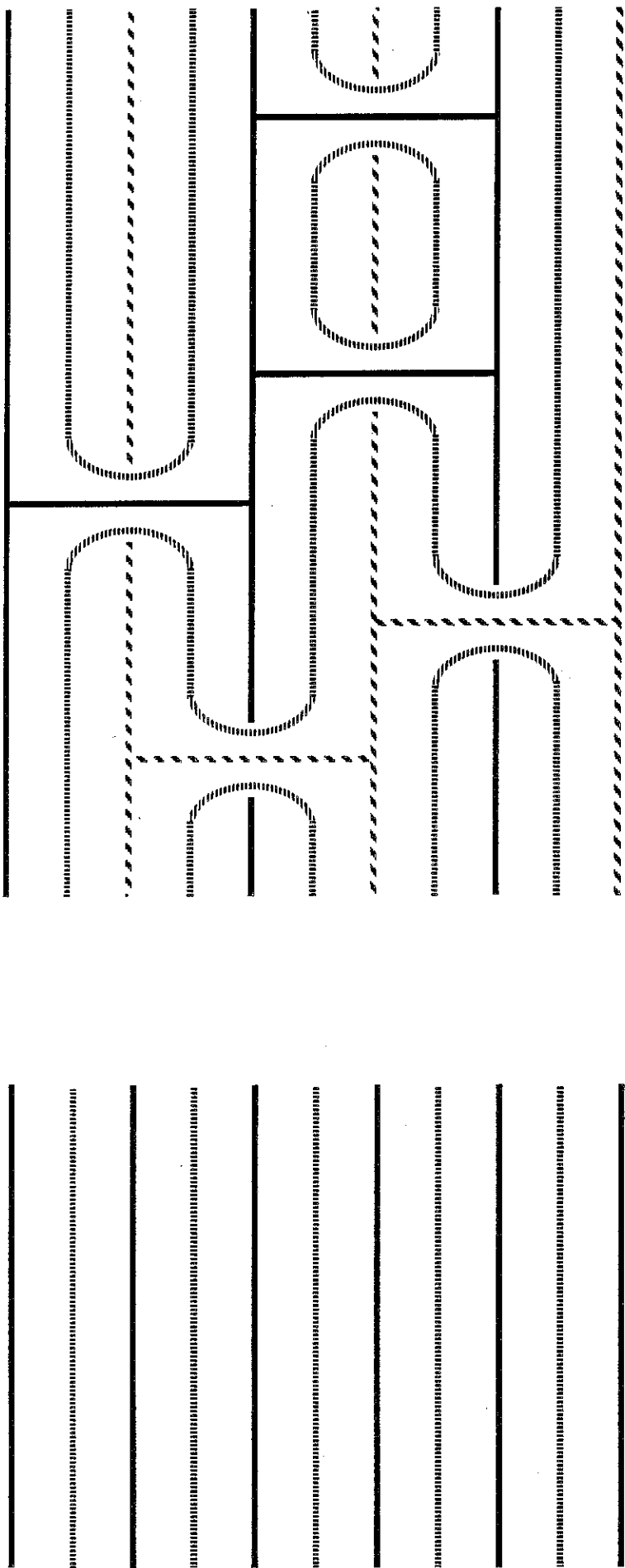


Figure III.2.2. Schéma indiquant comment, lorsque plusieurs tunnels d'eau (figure III.2.1.) s'établissent dans la structure lamellaire, les plans de surfactant se connectent les uns au travers des autres. L'eau est symbolisée en tirets fins, le surfactant en noir ou en blanc. A gauche, l'alternance des plans en phase lamellaire est rappelée.

On peut décrire la surface G comme un ensemble de tunnels connectés trois par trois, du type de celui introduit entre deux plans. En phase cubique, un tel tunnel contient en son centre une tige d'un des deux réseaux tridimensionnels, et est entouré par un circuit fermé de dix tiges, compris à l'intérieur de l'autre réseau tridimensionnel (figure III.2.1.c.). En comparant les figures III.2.1.a. et III.2.1.c., la connection centrale de III.2.1.a. s'identifie à l'amorce d'une tige d'un des réseaux 3D, le bord du trou dans le plan étant celle d'un circuit de dix tiges dans l'autre réseau.

Pour obtenir la transformation d'un plan de surfactant en un réseau bidimensionnel de tiges, il faut répartir périodiquement plusieurs tunnels au travers de ce plan. Ainsi, entre deux trous créés par ces tunnels, la topologie du plan passe de celle d'une bicouche de surfactant à celle d'une tige.

De plus, ce même plan, transformé en un réseau de tiges bidimensionnel par l'effet des tunnels est également connecté à d'autres plans, de la même façon que les plans inférieur et supérieur de la figure III.2.1.a.. Ainsi, les tunnels d'eau, (ou, de manière équivalente, les connections entre plans) se répartissent comme le suggère le schéma de la figure III.2.2.. Un plan sur deux de l'empilement lamellaire contribue à la construction de chacun des deux réseaux tridimensionnels. On remarque que les deux réseaux se construisent par ce mécanisme de manière complémentaire, une connection entre deux plans pour l'un des réseaux correspondant automatiquement à un circuit fermé de l'autre réseau, situé dans le plan intermédiaire au deux précédents.

Reste à décrire précisément la répartition de ces tunnels pour obtenir la topologie des deux réseaux, dont l'ensemble a pour groupe d'espace le groupe $Ia3d$. Cette question a déjà été abordée d'un certain point de vue par Wells /50,51/. Il a en effet montré qu'un de ces deux réseaux (ils sont énantiomères l'un de l'autre) peut être obtenu comme un empilement de réseaux bidimensionnels hexagonaux, où chaque hexagone est relié deux fois vers le haut et deux fois vers le bas à des hexagones contenus dans les plans voisins. Ces plans sont des plans (110) de la structure cubique. Aussi, il nous faut adapter cette description à des plans (211) de la structure, puisque c'est pour ces plans qu'existe l'épitaxie avec

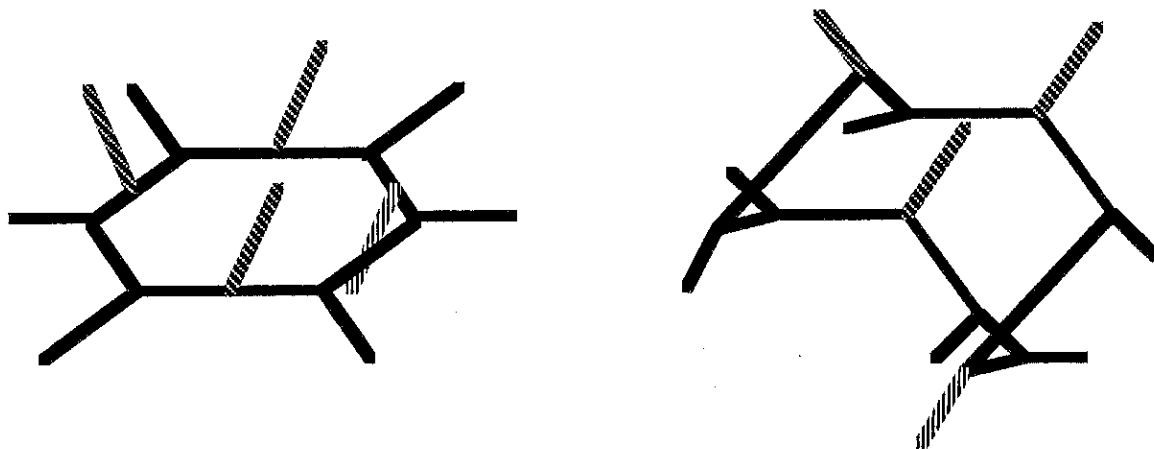


Figure III.2.3. Un hexagone d'un réseau bidimensionnel connecté trois fois vers le haut et une fois vers le bas devient un décagone courbe (cf également III.2.1.c.).

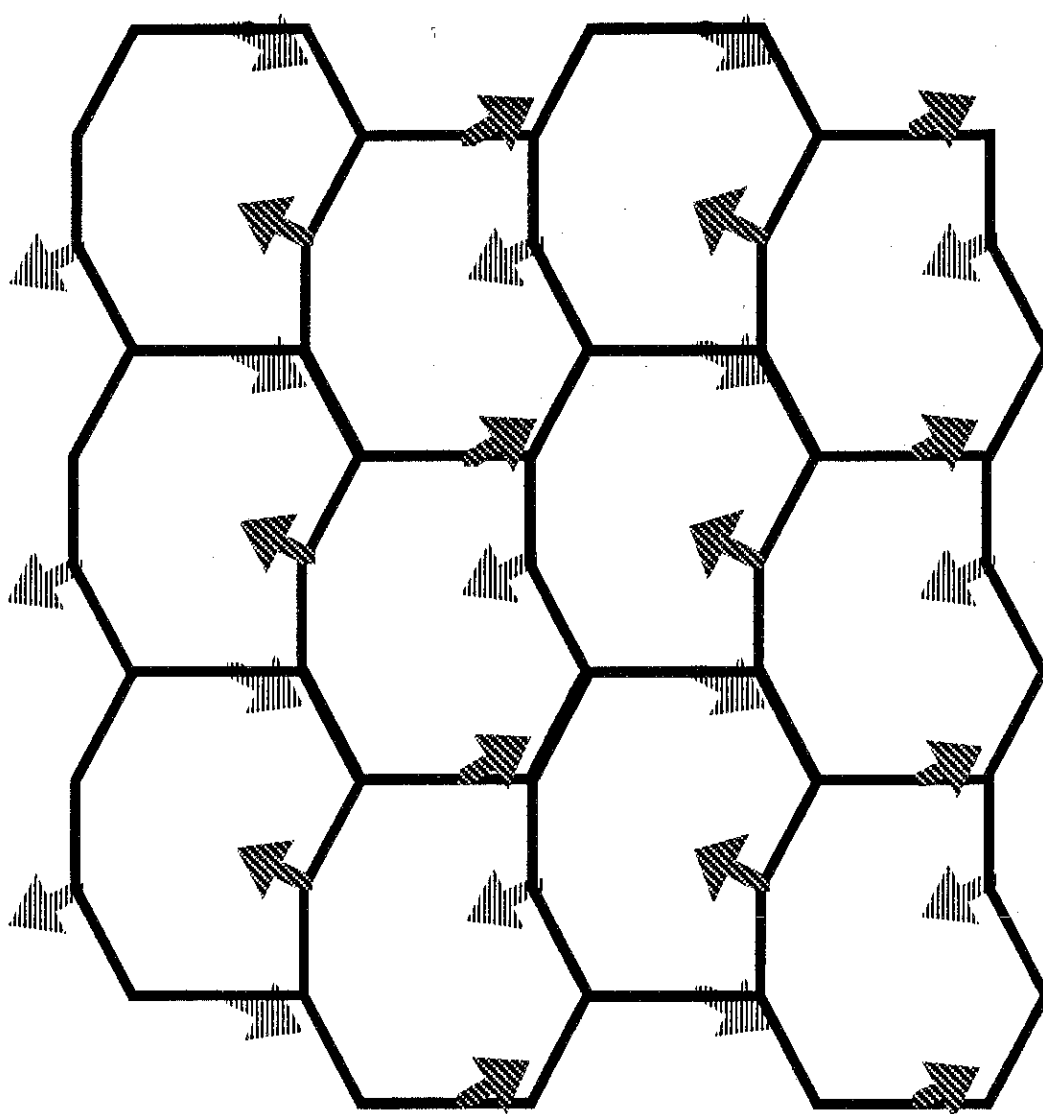


Figure III.2.4. Un réseau bidimensionnel de décagones courbes en projection le long d'une direction (211). On reconnaît en projection les décagones courbes des figures III.2.2. et III.2.1.c.. Les flèches les plus foncées indiquent les connections avec un plan identique situé au-dessus, les flèches les plus claires avec un plan en-dessous.

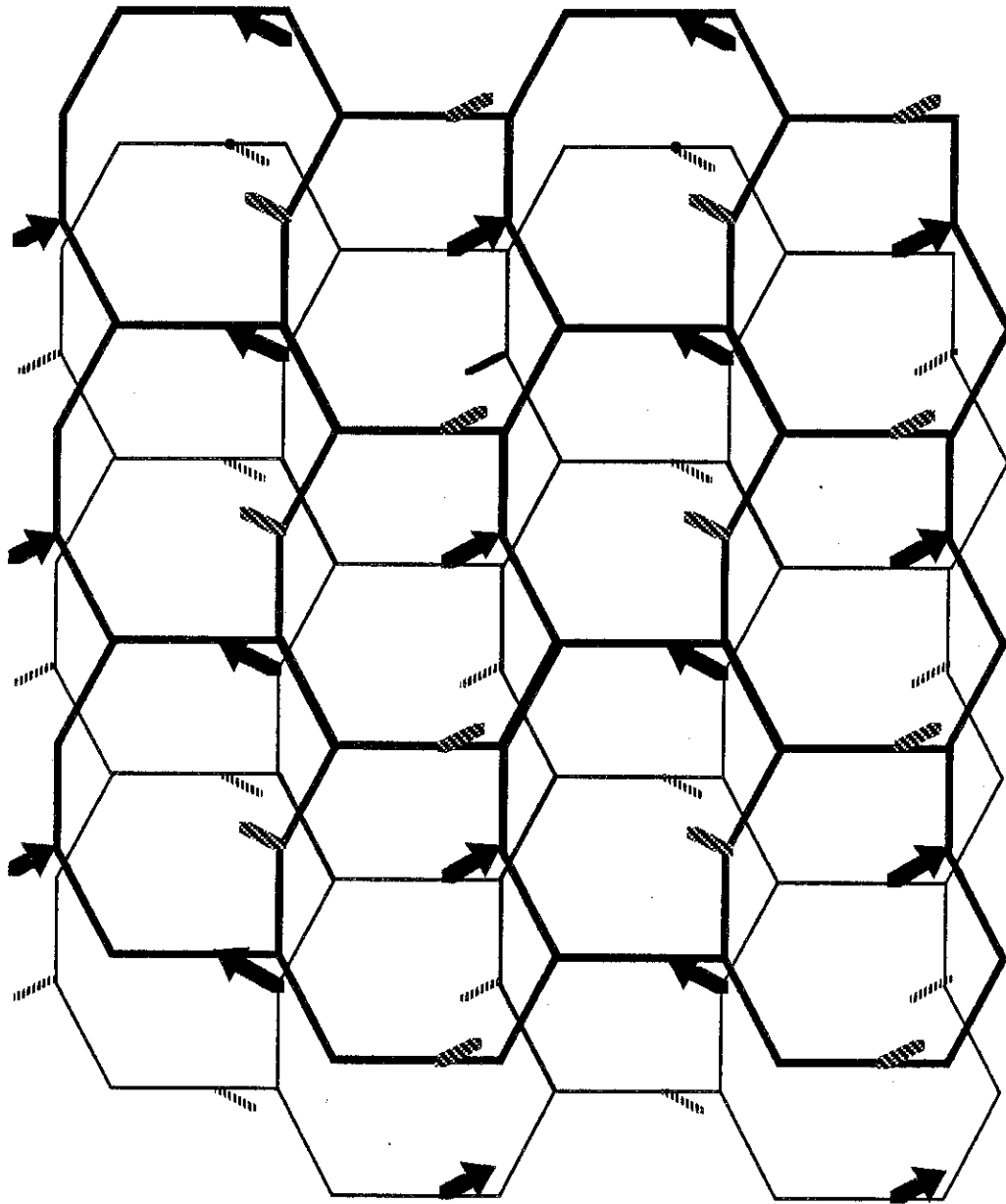


Figure III.2.5. Empilement de deux réseaux bidimensionnels identiques à celui de la figure III.2.4., reconstituant l'un des deux réseaux tridimensionnels de la phase cubique.

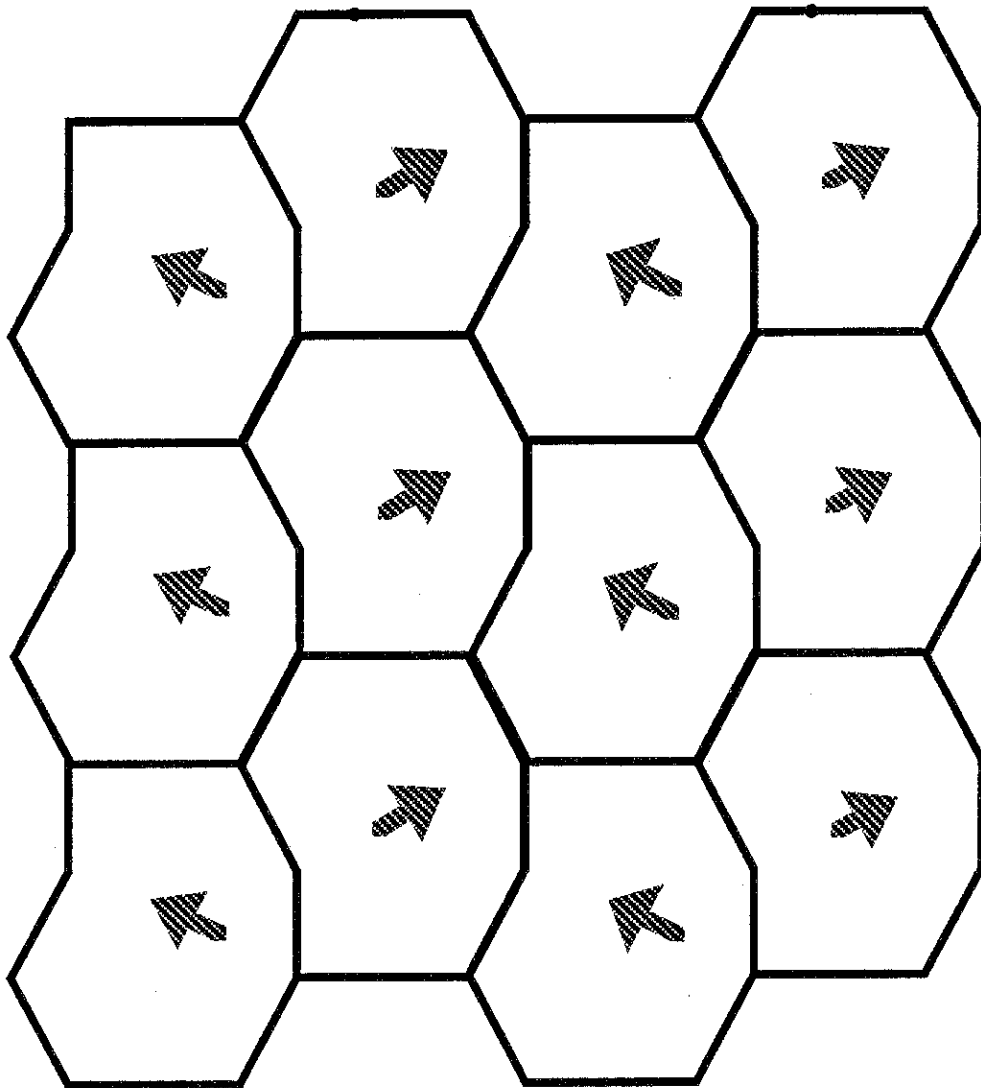


Figure III.2.6. Réseau bidimensionnel de l'autre réseau tridimensionnel (chiralité opposée) situé entre les deux réseaux de la figure III.2.5.. Les flèches indiquent les connections entre ces deux réseaux 2D. Le réseau représenté apparaît comme le résultat d'un plan de surfactant "percé" par ces connections. Pour la clarté du schéma, on a omis de représenter les connections de ce même réseau vers le haut et vers le bas.

ceux de la lamellaire. Ceci est possible, toujours à l'aide de réseaux bidimensionnels hexagonaux, mais avec des hexagones reliés une fois vers le haut et trois fois vers le bas, ou l'inverse, ceci alternativement à l'intérieur d'un même réseau. L'empilement des réseaux est alors de type A B C. Les figures II.2.4. et III.2.5. représentent en projection le long de (211) ces réseaux bidimensionnels successifs. Comme chaque hexagone est connecté quatre fois, il prend la forme d'un décagone torse, régulier (dix côtés de même longueur), ce qu'illustre la figure III.2.3.. Ceci s'observe déjà sur la figure III.2.3., ainsi que sur les projections des réseaux bidimensionnels. On a aussi représenté sur la figure III.2.6. un plan de l'autre réseau, (de chiralité opposée), comme déduit du passage des connections interplans du premier réseau au travers d'un plan intermédiaire. Enfin, la figure III.2.7. montre comment s'identifient sur la projection de la structure cubique finale les plans de la phase lamellaire, devenus des réseaux bidimensionnels de tiges. On remarque en particulier que ces réseaux bidimensionnels ne sont pas plans, ce qui est dû à la forme des décagones torsés qui les constituent.

Le mécanisme élémentaire que nous avons considéré -tunnel d'eau et son effet sur trois plans de surfactant- est adapté, par construction, à rendre compte du passage à une structure bicontinue: les deux réseaux de tiges tridimensionnels se déduisent en effet par complémentarité, une tige d'un réseau se trouvant automatiquement entourée par un décagone courbe de l'autre réseau.

Ce mécanisme implique que la moitié des plans, en les prenant un plan sur deux, servent à l'élaboration d'un réseau tridimensionnel. Des oscillations des plans de surfactant peuvent également faciliter l'apparition des connections entre plans, comme le suggère la figure III.2.7..

En comparant avec la description proposée pour le passage hexagonal / cubique, on voit que pour les deux cas de transitions, les objets de départ -tiges pour la phase hexagonale ou plans pour la phase lamellaire- se transforment en fonction de leur dimensionnalité: les tiges peuvent s'insérer directement dans les réseaux tridimensionnels -hélices d'ordre trois- tandis que les plans prennent la topologie de réseaux de tiges bidimensionnels. On remarque d'autre part que la nécessité d'obtenir une topologie bicontinue impose, si l'on ne veut pas introduire

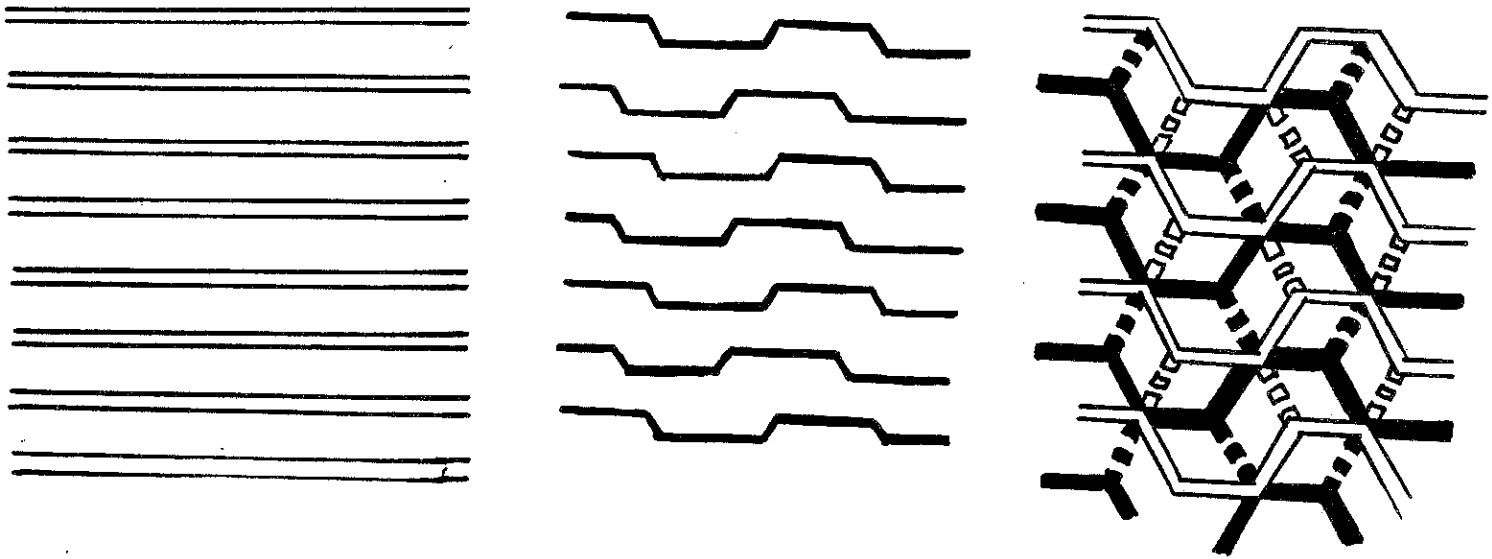
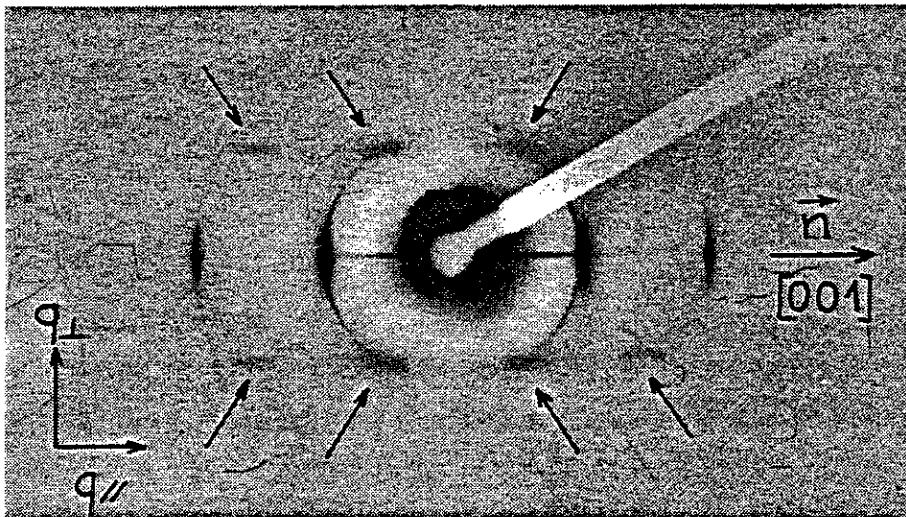


Figure III.2.7. Identification des réseaux 2D de décagones courbes des figures précédentes sur le schéma de la figure II.1.1.. Comme les décagones sont courbes, ces réseaux apparaissent "ondulés" sur la projection. Les traits en pointillés correspondent aux connections entre réseaux 2D. Des ondulations des plans de la phase lamellaire peuvent alors être associées à la transition.



X-ray scattering pattern (31°C) of a monocrystalline lamellar sample at 62% of $C_{12}EO_6$. The director \mathbf{n} of the phase ([001] axis) is in the plane of the figure, along $q_{//}$. Diffuse scatterings are indicated by the arrows. The arcs of circle around the Bragg spots are due to imperfect orientation. The scattering around the beam stop is due to imperfect collimation. The horizontal streak at the centre of the pattern is due to specular reflexion on the glass walls of the capillaries.

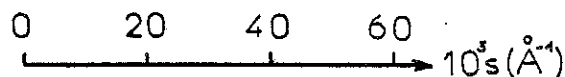


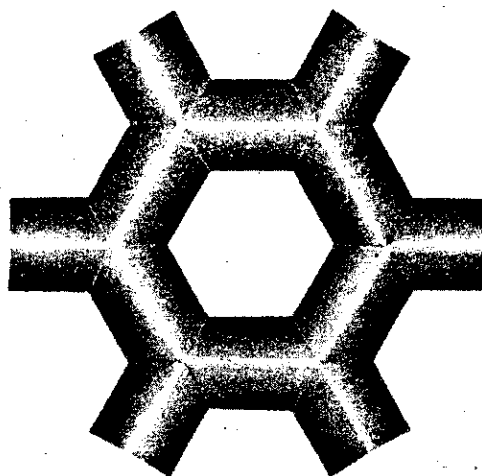
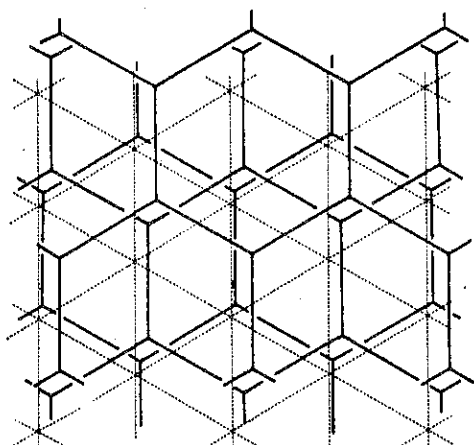
Figure III.2.8. Fluctuations en phase lamellaire observées à l'approche de la phase cubique (système $C_{12}EO_6$ / eau).
D'après la référence /41/.

de déplacements de matière trop importants, que les connections entre les objets de départ ne s'établissent pas entre objets voisins mais entre objets second voisins. Ceci est clair dans la cas lamellaire -plans pris une fois sur deux-, et est également vérifié dans le cas des tiges hexagonales, qui se connectent trois par trois entre second voisins au niveau d'une tige centrale (qui se réduit alors à l'empilement des connections successives établies entre ses six voisines).

L'observation d'une phase hexagonale métastable /41,44/ entre la phase lamellaire et la phase cubique, lors d'un refroidissement rapide de la phase lamellaire ainsi que de fluctuations de type hexagonal de cette même phase à l'approche de la cubique (figure III.2.8.), peut suggérer que le mécanisme de transition de la phase lamellaire vers la phase cubique est du même type que celui associé au passage de l'hexagonale à la cubique. Dans ce cas, les plans de la phase lamellaire se transforment d'abord en tiges parallèles, formant une structure hexagonale dont les plans denses (100) se superposent aux plans de départ. Ceci résout d'une autre manière le passage de la topologie d'un plan à celle d'un réseau bidimensionnel de tiges, dans un cas particulier, ou ce réseau bidimensionnel est formé d'abord de tiges parallèles infinies, qui peuvent se connecter ensuite entre elles, comme nous l'avons étudié dans la partie hexagonale/cubique. On ne peut bien sûr pas trancher parmi ces différentes hypothèses, qui ont néanmoins en commun le fait de supposer que le passage de la lamellaire à la cubique à lieu via une transformation des plans lamellaires en tiges, connectées ou non.

De la forme des taches diffuses observées sur le cliché de la figure III.2.8., on déduit que les fluctuations sont corrélées sur des distances plus grandes dans les plans lamellaires (faible extension des taches diffuses dans une direction perpendiculaire à la normale aux plans) que suivant la normale aux couches (extension plus large dans la direction de la normale). Ceci indique que les fluctuations révélées par ce cliché affectent les plans lamellaires dans leur ensemble, plutôt qu'en établissant des corrélations le long de la normale aux plans. Cette observation est ainsi incompatible avec un modèle mettant en jeu des lignes de défauts (perpendiculaires aux plans) telles que des dislocations vis.

Enfin, d'autres faits expérimentaux semblent plus en faveur d'une



Phase R: a (tentative) realistic representation of one of the two-dimensional hexagonal networks, with the dimensions of the polar rods shown to scale (Table 2).

Figure III.2.9. La phase R rencontrée dans les lécithines anhydres, constituée d'un empilement de réseaux de tiges hexagonaux bidimensionnels. D'après la référence /52/.

transformation des plans lamellaires en réseaux bidimensionnels. Ainsi, les phases R et T /52,53/ sont des exemples de mésophases constituées d'empilements périodiques de tels réseaux de tiges bidimensionnels -hexagonaux ou carrés-, non connectés entre eux (cf figure III.2.9.). Ces phases sont présentes dans le mésomorphisme de savons cationiques anhydres, qui comprend également des phases lamellaire, hexagonale et cubique, toujours de groupe d'espace Ia3d.

CONCLUSION

Ce travail s'est donné comme ligne directrice de développer l'approche des phases cubiques par le biais des transitions de phase, dans le but de mieux comprendre l'apparition de la topologie bicontinue si particulière qui caractérise une phase cubique.

Comme le chapitre III (Modélisation géométrique) le révèle sans doute le mieux, notre démarche a été délibérément structurale. Ceci comporte bien sûr ses limites, et peut sembler parfois paradoxalement "rigide", étant appliqué à des systèmes comportant un aspect fluide. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la particularité de ces systèmes réside dans le fait que c'est l'interface eau / surfactant qui est l'unité structurale élémentaire, à la place d'atomes ou de molécules comme nous y sommes plus habitués. Aussi, les descriptions en tiges et en surfaces ne sont à considérer que comme des moyens de rendre compte de la connectivité et de la courbure de cette interface.

En adoptant plus particulièrement la description en surfaces, le passage d'une topologie à une autre se pose d'une façon relativement simple, en termes de transformation d'une surface en une autre (figure III.1.1.). Nous avons alors pu proposer des intermédiaires possibles pour les deux transitions envisagées: les surfaces tours pour la transition hexagonale / cubique et les tunnels entre plans pour la transition lamellaire / cubique. Ces intermédiaires ont été élaborés en se fixant deux contraintes: expliquer l'apparition d'une topologie bicontinue et limiter les transformations à quelques tiges (phase hexagonale) voisines ou plans (phase lamellaire) voisins.

A cette question de la transformation de la topologie se trouve intimement liée celle de l'existence d'une croissance en épitaxie des phases les unes par rapport aux autres, ceci alors que les transitions sont toutes du premier ordre. Les modèles que nous proposons sont ainsi très dépendants des relations d'épitaxie entre directions et plans dont nous sommes partis, en nous basant sur les résultats obtenus par Y. Rançon pour le système $C_{12}EO_6$ / eau /41,44/, et que nos propres

observations n'ont fait que confirmer (section II.5.). Aussi nous faut-il souligner ici que très peu de données à ce sujet pour d'autres systèmes sont disponibles actuellement, car leur obtention nécessite la conjonction de plusieurs conditions expérimentales: l'obtention de monocristaux des différentes phases successives, pour éviter les ambiguïtés d'interprétation d'un diagramme de poudre, la possibilité d'observer simplement les transitions, en gradient de température, alors que la majorité des systèmes lyotropes nécessite de travailler en gradient de concentration, technique plus délicate à mettre en oeuvre, et enfin, la volonté de s'intéresser aux phases adjacentes et pas uniquement à la phase cubique. La question de la généralité des relations d'épithaxie reste donc encore ouverte. Néanmoins, des résultats préliminaires obtenus très récemment dans un système inverse (hexagonale inverse, cubique inverse $Ia3d$, lamellaire) /54/ révèlent pour l'instant des relations d'épithaxies rigoureusement identiques, ceci en suivant une technique de conditionnement des échantillons très différente. Ainsi, si des exemples où aucunes relations d'épithaxie ne sont observées peuvent être cités, nous ne connaissons pas de systèmes où, pour les mêmes phases, d'autres relations d'épithaxie auraient été obtenues.

Enfin, toujours à propos de la généralité de l'existence de relations d'épithaxie lors de transitions entre mésophases, on peut signaler un autre exemple de relations épithaxiales entre une phase hexagonale et une phase cubique, cette fois-ci micellaire, de groupe d'espace $Fd3m$ /55/, entre les (100) de l'hexagonale et les (222) de la cubique. Mais pour un autre groupe d'espace $-Pn3m$, système $C_{12}EO_8$ / eau-, nous avons observé, toujours pour une transition hexagonale / cubique micellaire, l'absence de relations d'épithaxie sur des clichés de diagramme de poudre. Pour ce second type de phases cubiques, les données sont là-aussi encore très fragmentaires.

La dernière question que nous aimerions aborder ici est celle de la nature des mécanismes élémentaires intervenant lors des transitions. Si les intermédiaires que nous avons proposés tentent de montrer que les changements de topologie, donnée globale, peuvent se déduire de recombinaisons particulières entre objets voisins, l'idée a été suggérée, notamment par J. Charvolin /56/, que ces changements seraient facilités par des défauts d'une stabilité particulière dans les mésophases,

qui pourraient jouer le rôle de véritable "médiateurs" à la transition. Ainsi, les observations par cryofracture en microscopie électronique de M. Allain /57,58/, pour la transition lamellaire / phase isotrope, suggèrent que les dislocations vis en phase lamellaire auraient un tel rôle. L'existence de multiples défauts dans toutes les phases liquides cristallines est connue depuis longtemps, et il est ainsi assez naturel d'envisager que leur présence joue un rôle lors de transition de phases. Si nous n'avons pu aborder dans le cadre de cette thèse une étude par microscopie électronique, nous avons essayé de montrer comment l'opportunité de travailler sur des monocristaux permet, grâce à l'analyse de la répartition de l'intensité en dehors des taches de Bragg, d'accéder dans une certaine mesure aux écarts à la structure parfaitement ordonnée. Bien que la diffusion des rayons X ne permette pas de distinguer défauts statiques et fluctuations dynamiques, les clichés que nous avons analysés semblent plutôt révéler une contribution d'agitation thermique, la répartition spatiale des intensités reflétant les propriétés élastiques particulières de ces mésophases (cf II.6., calcul de la contribution des phonons transverses en phase hexagonale), et non celle de défauts statiques (néanmoins forcément présents dans les mésophases, mais difficilement décelables). Aussi, des études du comportement élastique de la phase cubique, par exemple par des expériences de diffusion inélastique des neutrons sur monocristaux, devraient, nous semble-t-il, apporter des éléments de réponse quant au rôle possible de modes de fluctuations particuliers lors des transitions. Dans les mésophases adjacentes, on peut envisager des ondulations particulières des cylindres en phase hexagonale ou des lamelles en phase lamellaire /59/ à l'approche de la phase cubique.

Toujours à propos de la mise en évidence de mécanismes élémentaires, une nouvelle possibilité d'observation quasi directe s'offre désormais grâce aux développements récents /60 à 64/ d'expériences de diffusion des rayons X résolues en temps, qui nécessitent l'utilisation du rayonnement synchrotron, associé à un système de détection ultra-rapide. Ce type d'expérience permet une étude cinétique de transitions de phase, par l'obtention de l'évolution du cliché de diffraction au cours du temps. L'échantillon est au départ soumis à un pulse de chaleur qui provoque quasi instantanément la transition, puis le retour à la phase basse température peut être observé en temps réel. Cette technique, appliquée à des systèmes lyotropes, sur des diagrammes de poudre, commence à fournir des renseignements tels que les échelles de temps caractéristiques de recombinaison

ainsi que la mise en évidence du passage éventuel par des états intermédiaires ou non /61/. Là encore, l'observation des transitions sur des monocristaux serait une nouveauté.

Cette conclusion s'achève donc sur des perspectives expérimentales, qui nous semblent appelées à venir compléter et parfaire la connaissance des phases cubiques, et qui devraient aider à élucider le pourquoi de leur apparition à côté de mésophases moins complexes.

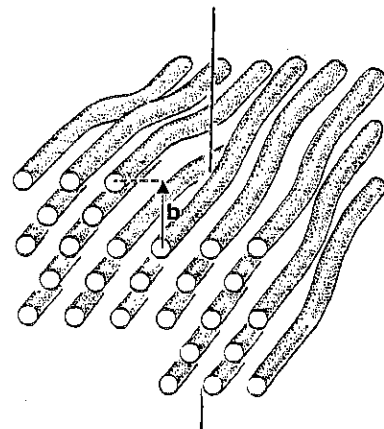
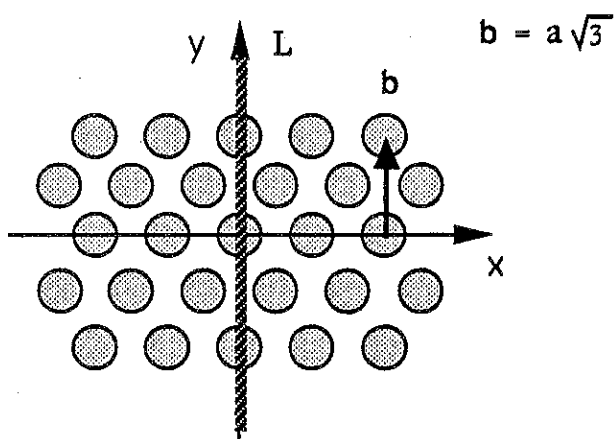
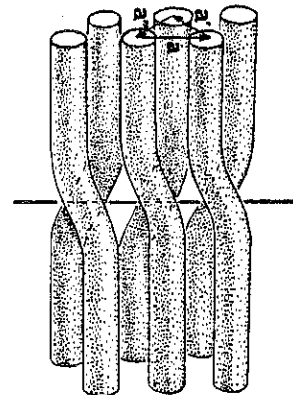
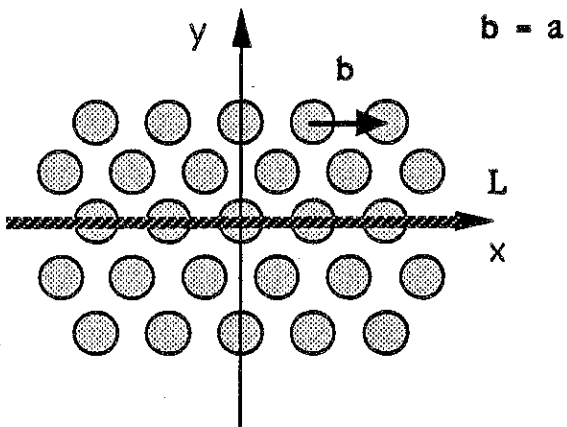
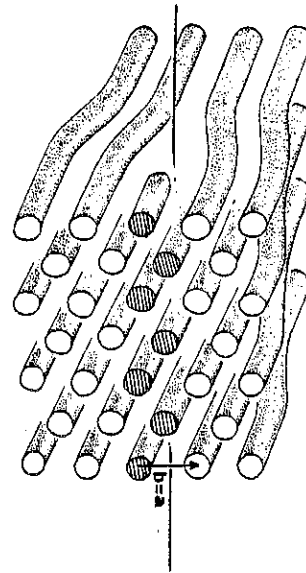
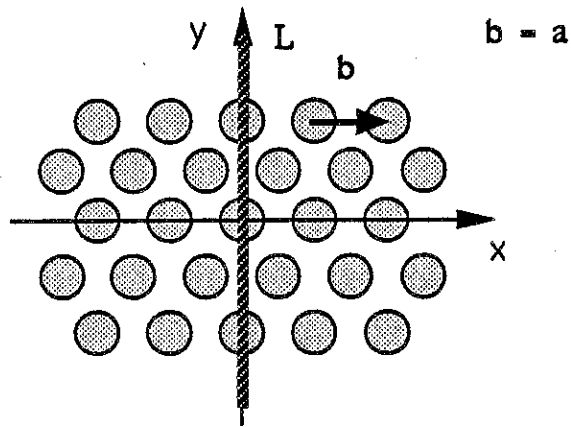
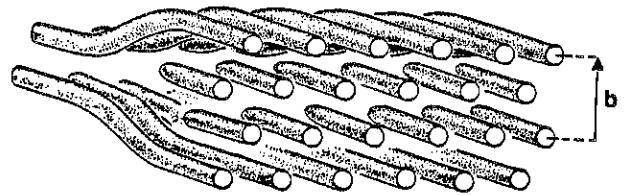
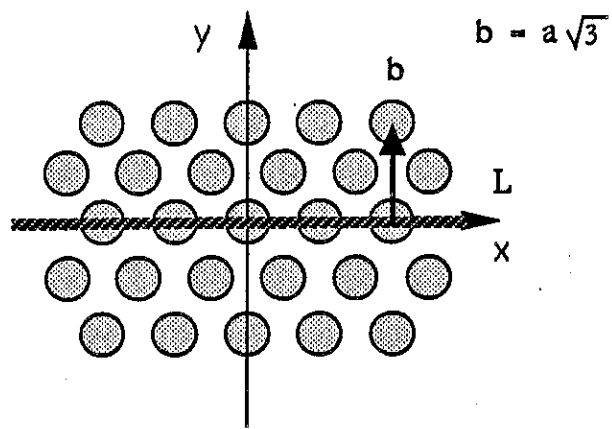


Figure A.1. Lignes de dislocation en phase hexagonale, perpendiculaires aux cylindres, dirigés suivant Oz. De haut en bas: dislocation edge suivant x, dislocation edge suivant y, dislocation screw suivant x, dislocation screw suivant y. L indique la ligne de dislocation. Sur la droite sont représentés des modèles de coeur de ces dislocations. D'après la référence /65/.

APPENDICE

Modélisation de la diffusion en phase hexagonale par le champ de déformation autour de dislocations.

Dans la section II.6., nous avons expliqué les diffusions observées en phase hexagonale par la contribution des phonons. Plus particulièrement, l'extension des taches de Bragg le long de la direction des cylindres -notée Oz- reflète l'anisotropie du comportement élastique, courbure le long de Oz d'une part, et élasticité d'un milieu isotrope dans le plan Oxy d'autre part.

Nous allons évaluer ici l'effet produit sur les taches de Bragg par le champ de déformation élastique autour de lignes de dislocation, défauts statiques. Nous allons considérer uniquement des lignes de dislocation perpendiculaires à Oz /65/, soit celles dont la présence produit une déformation de courbure des cylindres. Sur la figure A.1. sont représentés les quatre cas de dislocations de "petits" vecteurs de Burgers \mathbf{b} ($b = a$ ou $a\sqrt{3}$, où a est égal au paramètre hexagonal): dislocations edge lorsque \mathbf{b} est perpendiculaire à la ligne de défaut, dislocations screw lorsque \mathbf{b} lui est parallèle.

On obtient le champ de déplacement autour d'une ligne de dislocation en minimisant l'énergie élastique introduite en II.6. avec une condition aux limites sur la ligne de dislocation, faisant intervenir le vecteur de Burgers et les dérivées du déplacement. On peut alors introduire /66/ les deux vecteurs gradients $\mathbf{m}^{(x)}$ et $\mathbf{m}^{(y)}$ des deux composantes du vecteur déplacement \mathbf{u} :

$$\vec{u} = u(x, y, z) \vec{x} + v(x, y, z) \vec{y}$$

$$\mathbf{m}^{(x)} = \left(\frac{\partial u}{\partial x}; \frac{\partial u}{\partial y}; \frac{\partial u}{\partial z} \right) \quad \mathbf{m}^{(y)} = \left(\frac{\partial v}{\partial x}; \frac{\partial v}{\partial y}; \frac{\partial v}{\partial z} \right)$$

On a alors à résoudre:

$$\mu \left(\frac{\partial \mathbf{m}_x^{(x)}}{\partial x} + \frac{\partial \mathbf{m}_y^{(x)}}{\partial y} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial x} \left(\mathbf{m}_x^{(x)} + \mathbf{m}_y^{(y)} \right) - K_3 \frac{\partial^3 \mathbf{m}_z^{(x)}}{\partial z^3} = 0$$

$$\mu \left(\frac{\partial m_x^{(y)}}{\partial x} + \frac{\partial m_y^{(y)}}{\partial y} \right) + (\lambda + \mu) \frac{\partial}{\partial y} \left(m_x^{(x)} + m_y^{(y)} \right) - K_3 \frac{\partial^3 m_z^{(y)}}{\partial z^3} = 0$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{m}^{(i)} = b^{(i)} \delta(X) \delta(Y) \quad \text{avec } L // OZ$$

si la ligne est suivant une direction OZ.

Ainsi, en considérant par exemple une ligne de dislocation edge suivant x, on obtient, en éliminant toutes les dérivées par rapport à x, soit le long de la ligne:

$$m_x^{(x)} = 0$$

$$\mu \frac{\partial m_y^{(x)}}{\partial y} - K_3 \frac{\partial^3 m_z^{(x)}}{\partial z^3} = 0$$

$$(\lambda + 2\mu) \frac{\partial m_y^{(y)}}{\partial y} - K_3 \frac{\partial^3 m_z^{(y)}}{\partial z^3} = 0$$

$$\frac{\partial m_z^{(y)}}{\partial y} - \frac{\partial m_y^{(y)}}{\partial z} = b^{(y)} \delta(y) \delta(z)$$

$$\frac{\partial m_z^{(x)}}{\partial y} - \frac{\partial m_y^{(x)}}{\partial z} = 0 \quad \text{avec } L // Ox$$

En résolvant en transformée de Fourier, il vient:

$$m_y^{(x)} = m_z^{(x)} = 0$$

$$\tilde{m}_y^{(y)} = -\frac{b^{(y)}}{2i\pi} \frac{\Lambda_1^2 4\pi^2 K_z^3}{K_y^2 + \Lambda_1^2 4\pi^2 K_z^4}$$

$$\tilde{m}_z^{(y)} = \frac{b^{(y)}}{2i\pi} \frac{K_y}{K_y^2 + \Lambda_1^2 4\pi^2 K_z^4}$$

$$\text{avec } \Lambda_1 = \sqrt{\frac{K_3}{\lambda + 2\mu}}$$

Ceci montre que le vecteur déplacement est parallèle au vecteur de Burgers, dirigé suivant Oy. On retrouve la même expression que pour une dislocation edge dans un smectique /67,68/, où les plans smectiques sont ici les plans denses de l'empilement hexagonal parallèles à Oxz. Pour décrire l'effet de ce champ de déplacement sur les taches de Bragg, on a besoin de connaître la transformée de Fourier du déplacement et non de ses dérivées. Nous allons adopter une expression approchée de cette transformée de Fourier, en ne conservant que le terme contribuant à l'intensité diffusée en dehors des taches de Bragg. Nous renvoyons à la référence /69/ pour un calcul plus rigoureux. Nous adoptons donc l'expression suivante pour la transformée de Fourier de v :

$$\tilde{m}_z^{(y)} = 2 i \pi K_z \tilde{v}$$

$$\tilde{v} = - \frac{b^{(y)}}{4 \pi^2 K_z} \frac{1}{K_y^2 + \Lambda_1^2} \frac{K_y}{4 \pi^2 K_z^4}$$

obtenue en considérant que le terme de coupure est entièrement contenu dans la dérivée de v par rapport à y.

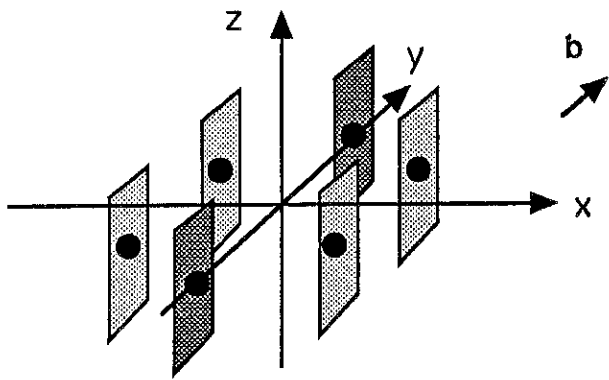
En généralisant l'expression de l'intensité des satellites (II.1.), obtenue pour une onde de déplacement n'ayant qu'un seul mode de Fourier, à une superposition de modes, l'intensité observée en $\mathbf{k} = \mathbf{k}^* + \mathbf{K}$ autour de la tache de Bragg de vecteur \mathbf{k}^* s'écrit (pour une composante K_z non nulle):

$$I_s = N^2 \pi^2 \left(\tilde{v} \vec{y} \cdot \vec{k} \right)^2 = N^2 \pi^2 k_y^2 \tilde{v}^2$$

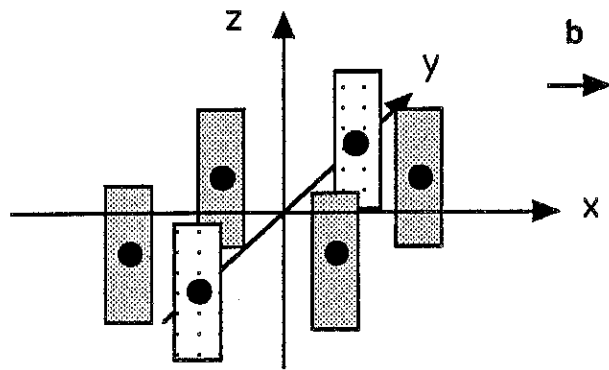
Dislocation edge suivant Ox:

$$I_s = \frac{N^2}{16 \pi^2} \left(k_y^* + K_y \right)^2 \left(b^{(y)} \frac{K_y}{K_z} \frac{1}{K_y^2 + \Lambda_1^2} \frac{1}{4 \pi^2 K_z^4} \right)^2$$

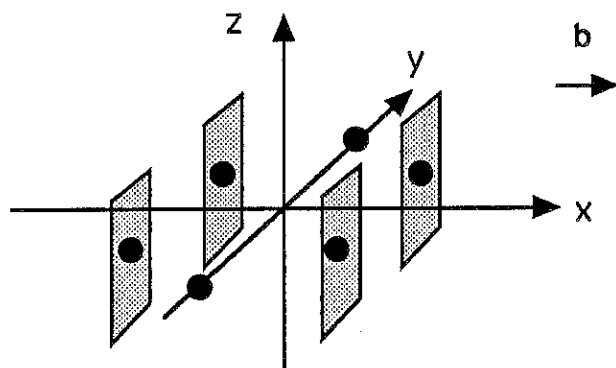
Par cette méthode, on déduit de façon analogue les intensités dans les trois autres cas de dislocations de la figure A.1.:



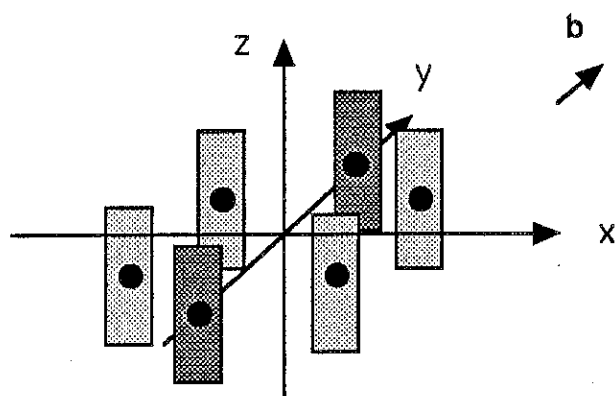
edge suivant x



edge suivant y



screw suivant x



screw suivant y

Figure A.2. Lieu de la diffusion autour des six taches de Bragg du premier ordre, pour les dislocations décrites sur la figure A.1.. Les pointillés indiquent les intensités relatives.

Dislocation edge suivant Oy:

$$I_s = \frac{N^2}{16 \pi^2} (k_x^* + K_x)^2 \left(b^{(x)} \frac{K_x}{K_z} \frac{1}{K_x^2 + \Lambda_l^2 4 \pi^2 K_z^4} \right)^2$$

Dislocation screw suivant Ox:

$$I_s = \frac{N^2}{16 \pi^2} (k_x^*)^2 \left(b^{(x)} \frac{K_y}{K_z} \frac{1}{K_y^2 + \Lambda_t^2 4 \pi^2 K_z^4} \right)^2$$

Dislocation screw suivant Oy:

$$I_s = \frac{N^2}{16 \pi^2} (k_y^*)^2 \left(b^{(y)} \frac{K_x}{K_z} \frac{1}{K_x^2 + \Lambda_t^2 4 \pi^2 K_z^4} \right)^2$$

$$\text{avec } \Lambda_t = \sqrt{\frac{K_3}{\mu}}$$

Sur ces formules, on retrouve une dépendance analogue à celle des phonons en:

$$\frac{1}{K_{\perp}^2 + \Lambda^2 4 \pi^2 K_z^4}$$

Λ est égale à Λ_l pour les dislocations edge, soit lorsque la déformation fait intervenir compression et courbure, tandis que Λ vaut Λ_t pour les dislocations screw, qui mettent en jeu cisaillement et courbure.

On peut donc déduire de ces expressions des extensions des taches de Bragg le long de Oz comme pour le calcul des phonons, déjà discutées dans /69/ (diffusions en "ailes de papillon"). Néanmoins, dans le cas d'une contribution prépondérante de dislocations, on s'attend à ce que certaines directions de vecteurs de Burgers soient privilégiées, ce qui devrait apparaître sur les clichés (cf schéma de la figure A.2.), phénomène non observé sur ceux étudiés dans le chapitre II.

REFERENCES**CHAPITRE I****I.1.**

/1/ V. LUZZATI, P.A. SPEGT
Polymorphism of Lipids
Nature, 215, (1967) 701-704.

/2/ K. FONTELL
Cubic Phases in Surfactant and Surfactant-Like Lipid Systems
Colloid Polym. Sci., 268 (1990) 264-285.

/3/ H. DELACROIX, P. MARIANI, T. GULIK-KRZYWICKI
Image Analysis of Freeze-Fractured Lipid-Water Cubic Phases of Space Group Ia3d
Colloque C7, Spp.n°23, J. de Physique, 51, (1990) 119-129.

/4/ L.E. SCRIVEN
Equilibrium Bicontinuous Structure
Nature, 263, (1976) 123-125.

/5/ W. LONGLEY, T.J. MAC INTOSH
A Bicontinuous Tetrahedral Structure in a Liquid-Crystalline Lipid
Nature, 303, (1983) 612.

/6/ S.T. HYDE, S. ANDERSSON, B. ERICSSON, K. LARSSON
A Cubic Structure Consisting of a Lipid Bilayer Forming an Infinite Periodic Minimum
Surface of the Gyroid Type in the Glycerolmonooleat-Water System
Zeit. für Krist., 168 (1984) 213.

/7/ A.H. SCHOEN
Infinite Periodic Minimal Surfaces Without Self-Intersections
N.A.S.A. Technical Note (1970) NASA TN D-5541.

/8/ J.M. SEDDON, J.L. HOGAN, N.A. WARRENDER, E. PEBAY-PEYROULA
Structural Studies of Phospholipid Cubic Phases
Prog. Colloid Polym. Sci., 81 (1990) 189-197.

/9/ H. TERRONES
Computation of Minimal Surfaces
Colloque C7, supp. n°23, J. de Physique, 51 (1990) 345-362.

/10/ P.BAROIS, D. EIDAM, S.T. HYDE
X-ray Study of Cubic Phases in Ternary Systems of Surfactant DDAB, Water and Oil
Colloque C7, suppl. n°23, J. de Physique, 51 (1990) 25-34.

/11/ E.L. THOMAS, J.R. RAFFNER, J. BELLARE
A Menagerie of Interface Structures in Copolymer Systems
Colloque C7, suppl. n°23, J. de Physique, 51 (1990) 363-374.

/12/ B. PANSU, E. DUBOIS-VIOLETTE
 Blue Phases : Experimental Survey and Geometrical Approach
 Colloque C7, J. de Physique, 51 (1990) 281-296.

/13/ E. DUBOIS-VIOLETTE , B. PANSU
 Which Universe for Blue Phase ?
 Geometry in Condensed Matter Physics.
 Edited by J.F. Sadoc, World Scientific - Directions in Condensed Matter Physics, Vol.9,
 1990.

/14/ A.M. LEVELUT, Y. FANG
 Structural Study of the Lamellar to Columnar Transition in Thermotropic Liquid Crystals: the
 Thermotropic Phase of Some Phasmidic Molecules
 Colloque C7, suppl. n°23, J. de Physique, 51 (1990) 229-236.

I.2.

/15/ A. GUINIER
 La structure de la matière: du ciel bleu à la matière plastique
 Hachette C.N.R.S. 1980.

/16/ Y. BOULIGAND
 Geometry and Topology of Cell Membranes
 Geometry in Condensed Matter Physics.
 Edited by J.F. Sadoc, World Scientific - Directions in Condensed Matter Physics, Vol.9,
 1990.

/17/ J.N. ISRAELACHVILI, J. MITCHELL and B.W. NINHAM
 Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers
 J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72 (1976) 1523-1568.

/18/ S.T. HYDE
 Curvature and the Global Structure of Interfaces in Surfactant-Water Systems
 Colloque de physique C7, 51 (1990) 209-228.

I.3.

/19/ J. CHARVOLIN, J.F. SADOC
 Geometrical Foundation of Mesomorphic Polymorphism
 Modern Ideas and Problems in Amphiphilic Science
 Edited by W. M. Gelbart, D. Roux and A. Ben Shaul
 Springer Verlag Series in "Partially Ordered Fluids".

/20/ J. CHARVOLIN, J.F. SADOC
 Periodic Systems of Frustrated Fluid Films and "Bicontinuous" Cubic Structures in Liquid
 Crystals
 J. Physique, 48, (1987) 1559-1569.

/21/ J. CHARVOLIN, J.F. SADO
 Morphology of Stratified Fluids
 Geometry in Condensed Matter Physics.
 Edited by J.F. Sadoc, World Scientific - Directions in Condensed Matter Physics, Vol.9,
 1990.

/22/ J. CHARVOLIN, J.F. SADO
 Cubic Phases as Structures of Disclinations
 Colloid Polym Sci 268 (1990) 190-195

/23/ J. CHARVOLIN, J.F. SADO
 Infinite Periodic Minimal Surfaces and their Crystallography in the Hyperbolic Plane
 Acta. Cryst. A 45 (1989) 10-20.

/24/ J. CHARVOLIN, J.F. SADO
 Films of Amphiphiles: Packing Constraints and Phase Diagrams
 The Journal of Physical Chemistry, 92, (1988) 57-89.

/25/ J. CHARVOLIN, J.F. SADO
 Lyotropic Liquid Crystals: the Common Skeleton of their Phase Diagrams
 Physica (North-Holland) A 176 (1991) 138-150.

/26/ G. VENKATARAMAN, DEBENDRANATH SAHOO
 Curved Space and Amorphous Structures
 Part. I Geometrical Models
 Contemp. Phys. 26 n°6 (1985) 579-615.
 Part. II Gauge Theories
 Contemp. Phys. 27 n°1 (1986) 3-35.

/27/ J.F. SADO, R. MOSSERI
 Un ordre caché dans la matière désordonnée
 Pour la Science, Janvier 1985, 10-18.

/28/ R. MOSSERI, J.F. SADO
 New-Crystalline Atomic Structures: from Glasses to Quasicrystals
 Geometry in Condensed Matter Physics
 Edited by J.F. Sadoc, World Scientific - Direction in Condensed Matter Physics, Vol.9 (1990).

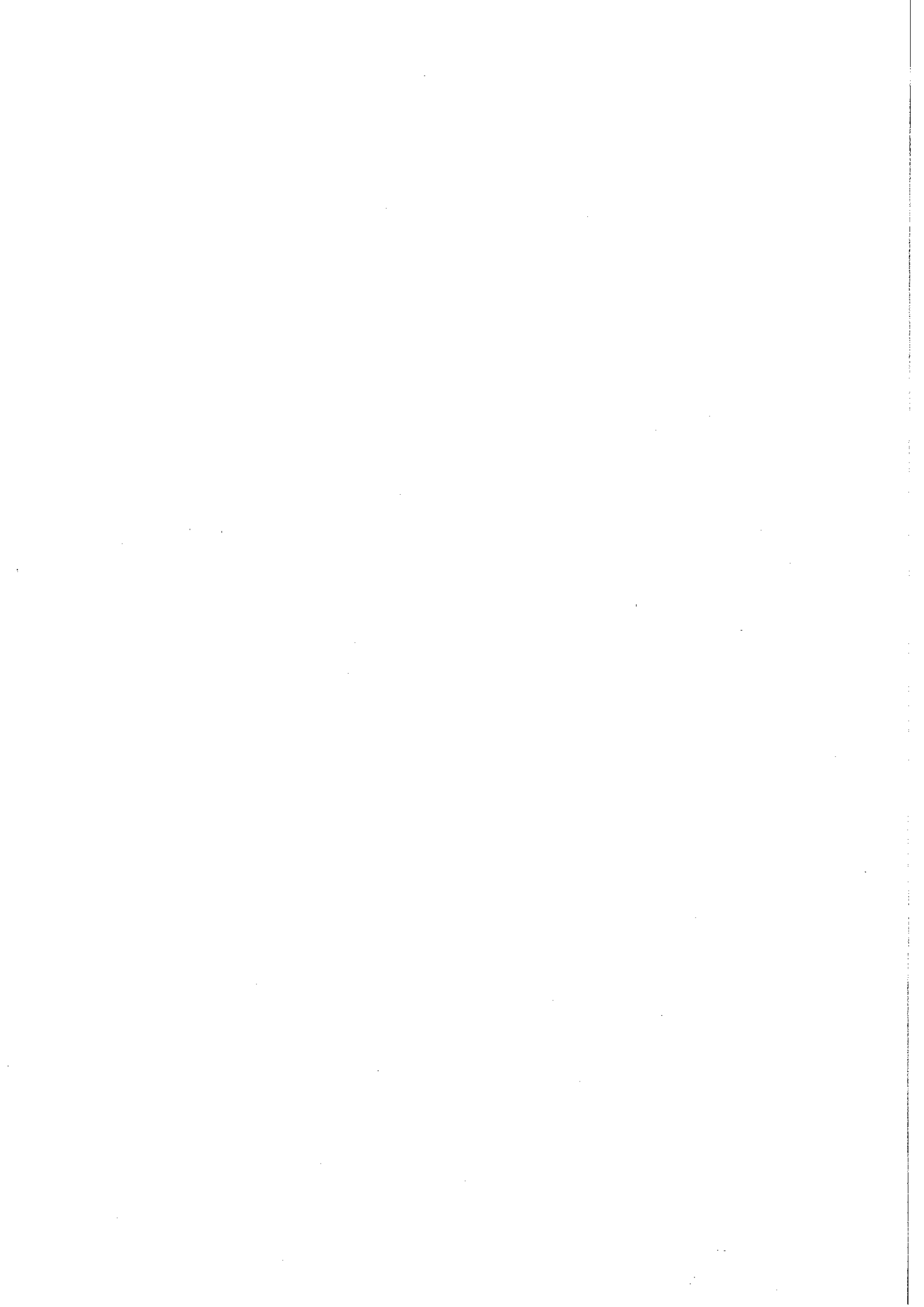
/29/ J.P. GASPARD, R. MOSSERI, J.F. SADO
 Amorphous Structure and Corrugated Space
 Philosophical Magazine, B 50 n°5 (1984) 557-567.

CHAPITRE II

II.1

/30/ A. GUINIER
 Théorie et technique de la radiocristallographie
 Dunod, Paris 1956.

/31/ V. LUZZATI, H. MUSTACHI, A. SKOULIOS et F. HUSSON
 La structure des colloïdes d'association
 Acta Cryst., 13, (1960) 660.



II.2

/32/ M. LEMONNIER, D. PETERMANN, S. MEGTERT
Brevet ANVAR 82 03344 (1982).

II.3

/33/ J. MITCHELL, G. J. T. TIDDY, L. WARING, T. BOSTOCK, M. P. MAC DONALD
Phase Behaviour of Polyoxyethylene Surfactants with Water
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., 79 (1983) 975-1000.

/34/ J.S. CLUNIE, J.F. GOODMAN, P.C. SYMONS
Phase Equilibria of Dodecylhexaoxyethylene Glycol Monoether in Water
Trans Faraday Soc., 65 (1969) 287.

II.5

/35/ C.A. GILCHRIST, J. ROGERS, G. STEEL, E.G. VAAL, P.A. WINSOR
The Constitution of Aqueous Liquid Crystalline Solutions of Amphiphiles
J. of Colloid & Interface Science, 25, (1967) 409-420.

/36/ J. ROGERS, P.A. WINSOR
The Nature of the Striated Textures Encountered with the Middle (M₁) and Inverse Middle (M₂) Liquid Crystalline Phases
J. of Colloid & Interface Science, 58 (1977).

/37/ F. LIVOLANT, Y. BOULIGAND
Liquid Crystalline Phases Given by Helical Biological Polymers (DNA, PBLG and Xanthan)
Columnar Textures
J. Physique, 47 (1986) 1813.

/38/ J. PROST, N. A. CLARK
Hydrodynamic Properties of Two Dimensionally Ordered Liquid Crystals
Proceedings of the International Conference in Bangalore, 1979
Edited by Chandrasekhar (Heyden) p. 53 (1980).

/39/ P. OSWALD
Etude de quelques défauts observés dans les cristaux liquides hexagonaux
Thèse (1981) Faculté d'Orsay.

/40/ P. OSWALD, M. KLEMAN
Défauts dans une mésophase hexagonale discotique: disclinaisons et parois
J. Physique, 42 (1981) 1461-1472.

/41/ Y. RANCON
Fluctuations et transformations structurales dans un cristal liquide lyotrope
Thèse Université de Paris Sud, Orsay (1987).

/42/ Y. RANCON, J. CHARVOLIN
Displacement Disorder in a Liquid Crystalline Phase with Cubic Symmetry
J. de Physique, 48(1987) 1067-1073.

/43/ Y. RANCON, J. CHARVOLIN
Epitaxial Relations in Phase Transformations of a Lyotropic Liquid Crystal
J. Phys. Chem., 92 (1988) 2646.

/44/ Y. RANCON, J. CHARVOLIN
Fluctuations and Phase Transformations of a Lyotropic Liquid Crystal
J. Phys. Chem., 92 (1988) 6339.

/45/ P. SOTTA
Equilibrium Shape of Lyotropic Cubic Monocrystals
J. Physique II, France, 1 (1991) 763-772.

II. 6.

/46/ P.G. DE GENNES
The Physics of Liquid Crystals
Oxford University Press 1974.

/47/ M. KLEMAN
Developable Domains in Hexagonal Liquid Crystals
J. Phys., 41 (1980) 737-745.

CHAPITRE III

III.1.

/48/ H. KARCHER
The Triply Periodic Minimal Surfaces of Alan Schoen and Their Constant Mean Curvature Companions.
Manuscr. Math., 64 (1989) 291-357.

/49/ H. KARCHER
Embedded Minimal Surfaces Derived from Scherk's Examples
Manuscr. Math., 62 (1988) 83-114.

III.2

/50/ A.F. WELLS
Three Dimensional Nets and Polyhedra
Wiley-Interscience Publication 1977.

/51/ A.F. WELLS
The Geometrical Basis of Crystal Chemistry
Acta Cryst., 7 (1954) 535-554, 842-853.

/52/ V. LUZZATI, T. GULIK-KRZYWICKI, A. TARDIEU
Polymorphism of Lecithins
Nature, 218, (1968) 1031-1034.

/53/ V. LUZZATI, A. TARDIEU, T. GULIK-KRZYWICKI, E. RIVAS, F. REISS-HUSSON
Structure of the Cubic Phases of Lipid-Water Systems
Nature, 220, (1968) 485-488.

CONCLUSION

/54/ R.H. TEMPLER, N.A. WARRENDER, R. MEADOWS, J.M. SEDDON
Epitaxial Relationships Between Adjacent Phases in Hydrated Monoolein
Proceeding of the Workshop on "Structure and Conformation of Amphiphilic Membranes"
Jülich 1991. A paraître dans Springer Proceedings in Physics.

/55/ V. LUZZATI, R. VARGAS, A. GULIK, P. MARIANI, J. M. SEDDON, E. RIVAS
Lipid Polymorphism: a Correction. The Structure of the Cubic Phase of Extinction Symbol Fd⁻ consists of two Types of Disjointed Reverse Micelles Embedded in a 3D Hydrocarbon Matrix
A paraître dans *Biochemistry* (1992).

/56/ J. CHARVOLIN
Crystals of Fluid Films
Contemporary Physics 31 1 (1990) 1-17.

/57/ M. ALLAIN
Possible Defect-Mediated Phase Transition in a Lyotropic Liquid Crystal.
Electron Microscopy Observations
Europhys. Lett. 2 (8) (1986) 597-602.

/58/ M. ALLAIN
Defauts dans des phases lamellaires lyotropes observés par cryofracture et microscopie électronique
J. Phys. Paris 46 (1985) 225.

/59/ H. W. MEYER, W. RICHTER, J. GUMPERT
Periodically Curved Bilayer Structures Observed in Hyphal Cells or Stable L-Form Cells of a *Streptomyces* Strain, and in Liposomes Formed by the Extracted Lipids
Biochimica et Biophysica Acta 1026 (1990) 171-178.

/60/ M. KRIECHBAUM, P. LAGGNER, G. RAPP
Fast Time-Resolved X-Ray Diffraction for Studying Laser T-Jump-Induced Phase Transitions
Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. North-Holland. A291 (1990) 41-45.

/61/ P. LAGGNER, M. KRIECHBAUM, G. RAPP, J. HENDRIX
Structural Pathways and Short-Lived Intermediates in Phospholipid Phase Transitions
Millisecond Synchrotron X-Ray Diffraction Studies
Società Italiana di Fisica. "2nd European Conference on Progress in X-Ray Synchrotron Radiation Research" Bologna 1990. Conference Proceedings Vol 25 995-998.

/62/ P. LAGGNER, M. KRIECHBAUM, A. HERMETTER, F. PALTAUF, J. HENDRIX, G. RAPP
Laser-Induced Temperature Jump and Time-Resolved X-Ray Powder Diffraction on Phospholipid Phase Transitions
Progr. Colloid Polym. Sci. 79 (1989) 33-37.

/63/ M. CAFFREY

Kinetics and Mechanism of the Lamellar Gel / Lamellar Liquid-Crystal and Lamellar / Inverted Hexagonal Phase Transitions in Phosphatidylethanolamine: A Real-Time X-Ray Diffraction Study Using Synchrotron Radiation
Biochemistry 24 (1985) 4826-4844.

/64/ M. CAFFREY

Kinetics and Mechanism of Transitions Involving the Lamellar, Cubic, Inverted Hexagonal and Fluid Isotropic Phases of Hydrated Monoacylglycerides Monitored by Time-Resolved X-Ray Diffraction
Biochemistry 26 (1987) 6349-6363.

APPENDICE

/65/ Y. BOULIGAND

Geometry of Hexagonal Mesophases
J. Phys., 41 (1980) 1297-1306.

/66/ J. PROST

Point Defects and Lock-in Faults in Columnar Phases
Liquid Crystals 8 (1990) 123-130.

/67/ P. G. DE GENNES

Dislocations coin dans un smectique A
C. R. Acad. Sci. Paris B 275 (1972) 939-941.

/68/ M. KLEMAN

Points, lignes, parois.
 Les éditions de Physique (1977).

/69/ P. DAVIDSON, B. PANSU, A. M. LEVELUT, L. STRZELECKI

X-Ray Scattering by Edge-dislocations in the S_A Phase of Mesomorphic Side Chain Polyacrylates
J. Phys. II 1 (1991) 61-74.

Publications parues durant cette thèse:

M. CLERC, A. M. LEVELUT, J. F. SADO

X-Ray Study of Phase Transitions in Amphiphilic Systems
J. de Physique, Colloque C7, supplément au n°23, 51 Déc 1990.

M. CLERC, A. M. LEVELUT, J. F. SADO

Transitions between Mesophases involving Cubic Phases in the Surfactant-Water Systems. Epitaxial Relations and their Consequences in a Geometrical Framework
J. Phys II France 1 (1991) 1263-1276.

M. CLERC, A. M. LEVELUT, J. F. SADO

Phase Transitions in Cubic Amphiphilic Crystals
 Proceeding of the Workshop on "Structure and Conformation of Amphiphilic Membranes"
 Jülich 1991. A paraître dans *Springer Proceedings in Physics*.

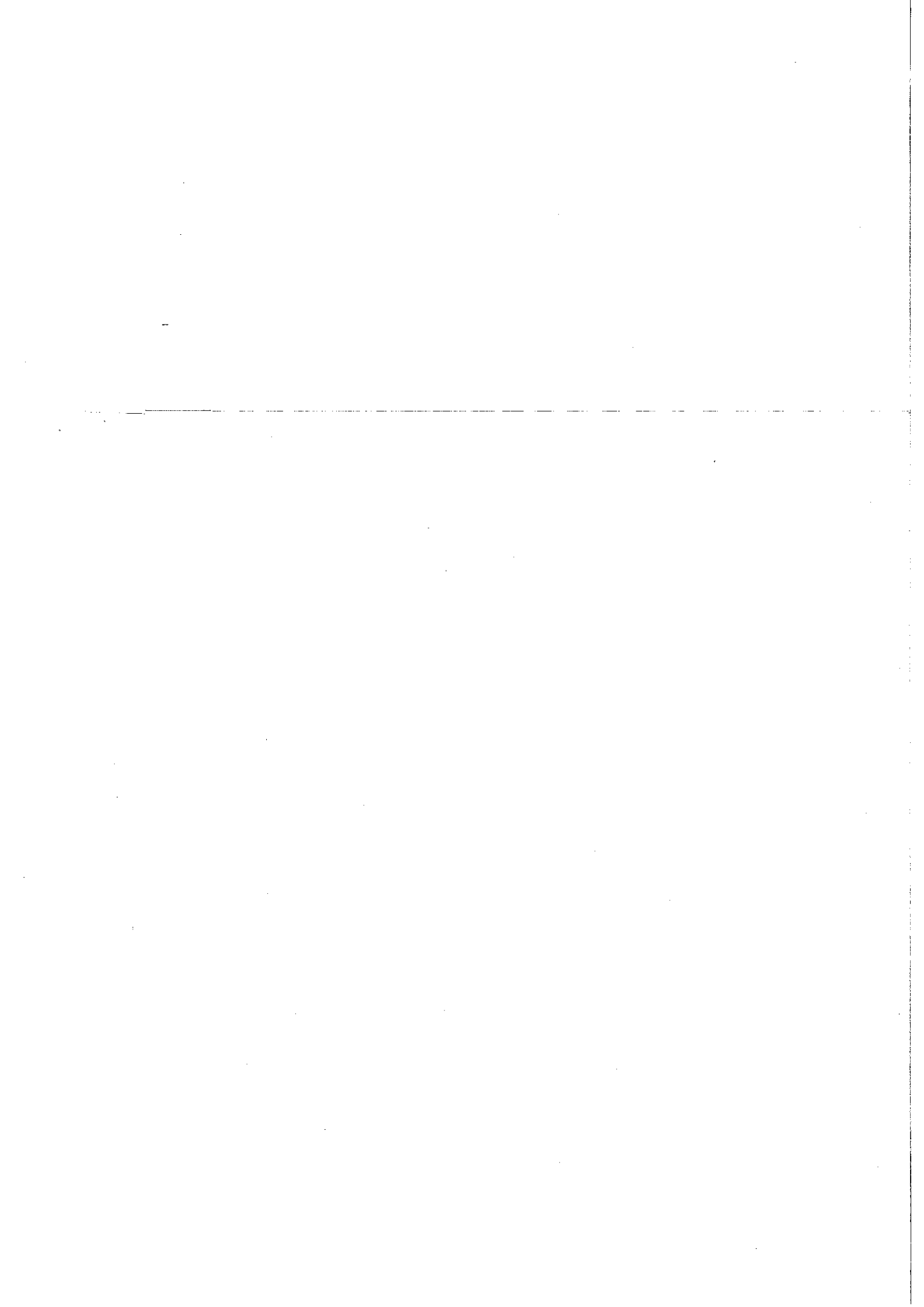


TABLE DES MATIERES

<u>Introduction</u>	1
 <u>Chapitre I. Présentation.</u>	
1- Qu'est-ce qu'une phase cubique ?	2-8
2- Le polymorphisme des mélanges eau / surfactant.	9-12
3- Courbure des bicouches et frustration géométrique.	13-18
 <u>Chapitre II. Etude expérimentale.</u>	
1- La diffusion des rayons X.	19-24
2- Le montage.	25
3- Les surfactants non-ioniques C_nEO_m .	26-28
4- Rappel des structures des différentes mésophases.	29-32
5- Résultats pour la transition hexagonale / cubique.	33-37
6- Désordre et fluctuations dans les mésophases.	38-48
 <u>Chapitre III. Modélisation géométrique.</u>	
1- Transition hexagonale / cubique.	49-55
2- Transition lamellaire / cubique.	56-60
 <u>Conclusion</u>	 61-64
 <u>Appendice</u>	 65-68
Modélisation de la diffusion en phase hexagonale par le champ de déformation autour de dislocations.	
 <u>Références</u>	 69-75
 <u>Table des matières</u>	 76



02 ORSA (1992) 52



014 140679 5

Madoc

Mr Levehel

~~_____~~

V. Eubank

Chawoh

J.F. LeW

