



HAL
open science

Comportement de particules colloïdales dans des solvants nématiques : influence de la forme et de la taille

Frédéric Mondiot

► **To cite this version:**

Frédéric Mondiot. Comportement de particules colloïdales dans des solvants nématiques : influence de la forme et de la taille. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Bordeaux 1 - Sciences et Technologies au service de l'Homme et de l'environnement, 2011. Français. NNT: . tel-00657747

HAL Id: tel-00657747

<https://theses.hal.science/tel-00657747>

Submitted on 9 Jan 2012

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.

N° d'ordre : 4362

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

École doctorale des sciences chimiques

par

Frédéric MONDIOT

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée

Comportement de particules colloïdales dans des solvants nématiques : influence de la forme et de la taille

Soutenue le 30 novembre 2011

Après avis de : M. Patrick DAVIDSON Rapporteurs
M. Maurizio NOBILI

Devant la commission d'examen formée de :

M. DAVIDSON Patrick	Directeur de Recherche, LPS (Orsay)	Rapporteurs
M. NOBILI Maurizio	Professeur, Université Montpellier 2, L2C	
M. FOURNIER Jean-Baptiste	Professeur, Université Paris Diderot, MSF	Examineurs
M. WÜRGER Aloïs	Professeur, Université Bordeaux 1, LOMA	
M. RICHETTI Philippe	Directeur de Recherche, CRPP (Pessac)	
M. MONDAIN-MONVAL Olivier	Professeur, Université Bordeaux 1, CRPP	
M. LOUDET Jean-Christophe	Maître de Conférences, Université Bordeaux 1, CRPP	

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier M. Philippe Richetti, Directeur de recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et actuel directeur du Centre de Recherche Paul Pascal (CRPP), pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire.

Je remercie Messieurs Davidson et Nobili d'avoir accepté d'examiner ces travaux de thèse, ainsi que l'ensemble des membres du jury : Messieurs Fournier, Würger, Richetti, Mondain-Monval et Loudet.

Cher J.-C., cher Olivier, j'ai vraiment été privilégié de vous avoir eus comme directeurs de thèse et je ne saurais dire à quel point j'ai pu apprécier d'être encadré par vous deux. Tout d'abord, vos qualités, connaissances et compétences scientifiques m'ont aidé à progresser dans la réflexion, l'analyse, et la rigueur scientifiques. J'ai été par ailleurs touché par votre confiance totale, qui s'est traduite à travers le travail expérimental en autonomie que j'ai pu mener. Cela m'a appris et m'a obligé à avoir confiance en moi-même, bien que j'aie encore de nombreux progrès à effectuer dans ce domaine. D'un point de vue moins professionnel, cela a été un régal de tous les instants. Je pense notamment à toutes les ponctuations d'humour au cours des « group meetings » (autant que je me souviens, il n'en est pas un où l'on n'ait pas au moins « souri »), et, dans quelques moments moins faciles, à votre soutien. Merci pour tout ce que vous m'avez apporté, et pour ne jamais avoir mis de frein à aucun moment au cours de ces trois années, en m'encourageant notamment à faire de l'enseignement, ou encore en me permettant de participer à des conférences internationales. Grâce à vous, j'ai pu réaliser un rêve que j'ai depuis que j'ai commencé à faire de la physique et de la chimie, celui de rentrer dans le monde de la recherche. J'espère continuer aussi passionnément que je le pourrai, et atteindre un niveau digne du vôtre.

Dans le cadre de mon doctorat, j'ai été amené à travailler avec ce cher Dr. Prathap Chandran Sivasankaran, chimiste de talent. Je tiens à te remercier chaleureusement pour ton tempérament zen et l'amitié que tu as pu me témoigner au cours de ton post-doctorat. Par ailleurs, j'ai apprécié les discussions aussi bien scientifiques qu'extrascientifiques avec toi, cher Patrick (Snabre), et je t'exprime toute ma gratitude pour t'être investi dans mon travail de recherche. Également, je suis très heureux que tu aies entamé une collaboration avec nous, cher Alois (Würger), et je pense qu'avec J.-C., Olivier, et Patrick, vous allez continuer à faire de très belles choses ensemble.

Chère Maryse, je te remercie pour m'avoir initié à la diffusion dynamique/statique de la lumière, même si les manipulations n'ont pas abouti. Plus aboutie, notre relation amicale depuis

maintenant 2005, année où tu m'as initié à la fabrication de fibres de nanotubes de carbone. J'espère que depuis, tu as enfin pu aller manger à *L'atmosphère*, sinon, il est encore temps.

Cher Philippe (Poulin) et chère Cécile, j'ai apprécié nos discussions autant scientifiques que non-scientifiques, depuis 2005 également. Je vous remercie de m'avoir donné goût au travail de recherche, je ne me féliciterai jamais assez d'avoir choisi l'équipe « Nanotubes » pour débiter. J'espère que vous allez y arriver à nous le faire ce premier gilet pare-balles. À ce propos, j'ai une pensée pour Pierre Miaudet, avec qui j'ai travaillé et pas seulement.

Cela m'amène à ce cher Ahmed avec qui, de la traction d'une fibre de nanotubes initialement (et littéralement) coupée par mes soins (2006), à une syncope sur un terrain de foot (2006 je crois), en passant par le fait que j'aurais pu mourir électrocuté s'il n'était pas brillamment intervenu (2007), nous avons passé des moments privilégiés. C'est avec toi que j'ai appris la coinche (2005 si mes souvenirs sont bons), et qu'il ne fallait pas parler à 140 sans le valet (surtout quand on joue sans la belote), mais on s'est bien rattrapé par la suite (je crois qu'on a déjà infligé un 1200 à 0...). D'un point de vue plus professionnel, j'ai apprécié ton savoir-faire et ta très grande efficacité, qui sont des atouts indéniables pour la résolution de nombreux problèmes techniques. Mais ce qui te caractérise le plus, c'est cette bonne humeur perpétuelle et cette immense sympathie à l'égard de chacun. Heureux de connaître quelqu'un de ce calibre. S'il te plaît, reste cool et zen car, sinon, moi, je n'aurai plus de repère.

Cela me conduit à remercier les hommes de l'atelier mécanique, ces chers Philippe, Manu et Jean-Yves, qui répondent toujours présents à toute sollicitation, et ce avec enthousiasme, notamment pour réparer les bêtises d'une certaine Mélanie ou encore fabriquer d'autres machines toujours plus sophistiquées, comme l'étireuse 2D. Merci également à Yvonik et Pascal pour la conception.

Chers Anne, Sandrine, Philippe, Jean-Luc, je suis extrêmement reconnaissant de votre aide de tous les instants en informatique. Heureusement que vous êtes là sinon certaines manip n'auraient pu être menées à bien. J'ai particulièrement apprécié le fait que vous répondiez promptement à toute demande urgente, et ce toujours avec le sourire.

Chère Nadine, merci pour ta bonne humeur et merci pour toutes ces publis que tu m'as trouvés. D'un point de vue administratif en tout genre, merci à ces chères Christine, Corinne et Béatrice.

Je tiens en outre à remercier les collègues de travaux pratiques à la fac avec qui nous avons bien ri, ce cher Rénal ou encore ce cher Gilles.

Chers Damien, Andie, Julien, Emilie, Olivier, Alessandro, José-Maria, etc. (désolé pour celles et ceux que j'oublie), ce fut un plaisir de vous connaître et de partager plein de bons moments avec vous. J'espère qu'on restera en contact.

Chers Ludivine, Julien, le-Rang, j'ai également beaucoup apprécié toutes nos discussions et votre sympathie. Nous aurons très certainement l'occasion de nous revoir dans le futur.

Chère Hélène et chère Clémence, mes collègues de bureau, j'ai apprécié la vie intra- et extra-012 avec vous. Vous avez su (je ne sais comment) me supporter dans les moments difficiles et je ne saurai dire combien j'apprécie vos qualités humaines et votre amitié, malgré les nombreuses taquineries dont j'ai été, et surtout vous avez été victimes. Un clin d'œil à Dr papa Nico (co-bureau remplacé par Clém) avec qui on a pas mal blagué aussi pendant deux ans.

Chers Nico (Brun), Damien (Voiry), maman Karell (Saint-Aubin), et Mélanie, les moments qu'on a pu passer ensemble ont été super et j'ai une pensée affectueuse pour chacun d'entre vous.

Mes parents et ma famille proche ont été d'un très grand soutien et d'un grand réconfort au cours de ces trois années. Mais chère Audrey et chère Véra, ma femme et « notre » chat (femelle), je crois que c'est à vous que reviennent de droit ces derniers remerciements. Vous avez dû et su me supporter dans les moments difficiles de ma vie professionnelle et aussi personnelle, et il n'est de mot pour dire à quel point un tel soutien est primordial, nécessaire... il n'est de mot qui puisse traduire de tels sentiments.

J'arrête ces remerciements ici, avec des pensées ô combien affectueuses pour mon Papi, parti trop tôt, en 2002, et pour ma Mamie, qui nous a quittés en ce 7 janvier 2011. J'aurais aimé que vous soyez physiquement là ce 30 novembre.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE I : Généralités sur les cristaux liquides	5
1. Familles et phases cristal liquides	5
1.1. Définition	5
1.2. Les deux grandes familles de cristaux liquides.....	5
1.3. Différents types de phases cristal liquides	6
1.3.1. Phase nématique et phase cholestérique	7
1.3.2. Phases smectiques	7
1.3.3. Phases colonnaires.....	8
2. Propriétés de la phase nématique	9
2.1. Élasticité.....	9
2.2. Biréfringence et microscopie de polarisation.....	11
2.2.1. Biréfringence.....	11
2.2.2. Microscopie de polarisation	11
2.3. Défauts topologiques.....	14
2.4. Ancrage d'un nématique sur une surface	17
CHAPITRE II : État de l'art sur les dispersions de colloïdes au sein de cristaux liquides	
nématiques.....	20
1. Les nanoparticules comme renforts pour la matrice cristal liquide	20
2. Les cristaux liquides nématiques, hôtes pour l'organisation colloïdale	22
2.1. Topologie du champ du directeur autour d'une inclusion sphérique.....	23
2.2. Symétrie des interactions élastiques entre inclusions sphériques et	
conséquences structurales	28
2.3. Suspensions de particules anisotropes dans les cristaux liquides nématiques	
thermotropes.....	34
3. Problématique des travaux de thèse	38

**CHAPITRE III : Comportement de particules micrométriques anisotropes au sein de
cristaux liquides nématiques lyotropes : effet de forme39**

1.	Fabrication des particules anisotropes	40
1.1.	Ellipsoïdes prolates	40
1.2.	Disques.....	45
2.	Choix du solvant cristal liquide.....	46
2.1.	Diagramme de phases du système eau/SDS/DeOH et structure des mésophases nématiques	47
2.2.	Propriétés physiques	48
2.2.1.	Propriétés optiques.....	48
2.2.2.	Ancrage des cristaux liquides nématiques lyotropes sur une surface	49
2.2.3.	Réponse à un champ magnétique	50
2.2.3.1.	Alignement d'un cristal liquide nématique par application d'un champ magnétique.....	50
2.2.3.2.	Étude de la relaxation de la phase N_C par DRXPA.....	52
2.2.4.	Propriétés rhéologiques.....	54
2.3.	Composition et préparation des échantillons	55
2.3.1.	Composition	55
2.3.2.	Préparation des échantillons	55
3.	Inclusion de particules ellipsoïdales dans la phase N_C	56
3.1.	Comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect 8,3 ; comparaison avec le comportement des particules sphériques de départ	56
3.2.	À la recherche du rapport d'aspect critique k_C	59
3.2.1.	Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$	59
3.2.2.	Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$	60
3.2.3.	Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$	61
3.3.	Effet de la concentration	62
3.4.	Interprétation	64
3.5.	Calcul 2D	67
4.	Inclusions de particules dans la phase N_D	71
4.1.	Comportement de billes de PS	71

4.2. Comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$	72
4.3. Discussion	74
4.4. Conclusion sur le comportement d'ellipsoïdes dans les phases N_C et N_D	77
5. Dispersion de particules discoïdes dans la phase N_D	77
6. Conclusion du chapitre.....	79

CHAPITRE IV : Effet de taille sur le comportement d'inclusions sphériques

dans les solvants nématiques lyotropes81

1. Comportement collectif de particules sphériques dans la phase N_C en fonction de la taille	83
1.1. Préparation des cellules.....	83
1.2. Observation des systèmes formulés.....	83
1.3. Discussion	86
2. Potentiel d'interaction élastique de paire de colloïdes micrométriques dans la phase N_C	87
3. Origine de l'agrégation des nanoparticules dans la phase N_C	89
4. Etude du mouvement brownien de colloïdes sphériques dans des cristaux liquides nématiques lyotropes	94
4.1. Mouvement brownien d'une particule libre	94
4.2. Suivi de particules.....	97
4.2.1. Description du programme de suivi.....	97
4.2.2. Test du programme dans un milieu isotrope	97
4.3. Évolution des coefficients d'autodiffusion des particules sphériques de PS en fonction de leur taille dans les phases N_C et N_D	100
4.3.1. Préparation des échantillons	100
4.3.2. Mesures	100
4.3.3. Résultats et discussion.....	101
5. Bilan et conclusion	106
6. Perspectives – Comportement de nanoellipsoïdes de PS dans la phase N_C	107

CONCLUSION GÉNÉRALE110

BIBLIOGRAPHIE.....115

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les milieux dits « colloïdaux » font partie intégrante de notre quotidien. Les mousses (constituées de bulles de gaz renfermées dans un liquide ou un solide), le brouillard (aérosol constitué de gouttes d'eau en suspension dans l'air), la mayonnaise (émulsion d'huile dans du jaune d'œuf), le sang (constitué majoritairement de globules rouges en suspension dans le plasma sanguin), ou encore la peinture et l'encre (suspensions de pigments organiques ou inorganiques dans un liant liquide), sont seulement quelques exemples d'une très longue liste de systèmes colloïdaux naturels ou artificiels. Ces systèmes sont dits colloïdaux lorsqu'ils sont structurés sur des échelles de longueurs comprises entre 10 nm et 10 μ m, et font l'objet d'un intérêt scientifique considérable en raison de leur importance aussi bien fondamentale que technologique. Parmi ces milieux colloïdaux, une sous-catégorie, nommée milieux dispersés, comprend tous les matériaux formés d'une phase dite continue, pouvant être solide, liquide, ou gazeuse, et d'une phase dite dispersée, pouvant être des gouttes liquides, des particules, ou en encore des bulles de gaz. Par abus de langage, on parle alors de *colloïde* pour la phase dispersée. Les suspensions de particules colloïdales dans des fluides sont les systèmes auxquels nous nous sommes intéressés dans le cadre de ces travaux de thèse.

Dans les dispersions colloïdales traditionnelles, la phase continue est un liquide isotrope et la phase dispersée est constituée de particules colloïdales. Nombre de ces systèmes ne sont pas stables thermodynamiquement et évoluent donc dans le temps vers un état d'équilibre dans lequel la phase continue est séparée de la phase dispersée alors constituée des particules agrégées. Cette évolution spontanée s'accompagne généralement (et malheureusement) d'une perte des propriétés physico-chimiques (optiques, mécaniques, électroniques etc.) de l'état dispersé initial. Pour cette raison, de nombreux travaux (notamment dans le monde industriel mais pas seulement) ont ainsi porté sur le travail de formulation nécessaire pour augmenter la durée de vie de ces systèmes métastables et retarder leur retour vers l'état d'équilibre. Pour optimiser leur stabilité dans le temps, il est généralement nécessaire de traiter chimiquement la surface des particules afin que celles-ci présentent une affinité avec la phase continue – ce qui revient à une diminution de l'énergie interfaciale du système – et retarder ainsi la séparation macroscopique des deux phases en présence. Ces traitements de surface peuvent par exemple consister en un greffage chimique de molécules à la surface des particules, ou bien en l'adsorption physique de tensioactifs – des molécules amphiphiles qui présentent une affinité pour les deux parties – à l'interface particule/phase continue. Le choix de ces molécules, ainsi que les paramètres physico-chimiques tels que, par exemple, la salinité ou le pH de la solution, conditionnent la stabilité dans le temps de ces

systèmes colloïdaux. En milieu liquide isotrope, cette stabilité dépend notamment de l'équilibre délicat entre différents types d'interactions attractives, qui conduisent à la déstabilisation de la dispersion, et d'interactions répulsives, qui favorisent au contraire l'état dispersé. Parmi les interactions attractives, on peut citer les interactions de van der Waals, ou encore les interactions de déplétion qui se manifestent dans les mélanges binaires de petites et grandes particules. Les interactions répulsives peuvent quant à elles être de nature électrostatique (lorsque les interfaces sont chargées) ou bien stériques (en présence de polymères adsorbés sur leur surface par exemple) [Israelachvili, 1991].

Une importante classe de ces matériaux peut être obtenue lorsqu'une des deux phases (continue ou dispersée) est constituée de cristal liquide. Les systèmes obtenus permettent alors d'associer les propriétés intrinsèques des particules colloïdales aux fantastiques géométries d'organisation que l'on peut trouver dans le monde des cristaux liquides. Ces matériaux ont notamment permis la réalisation d'afficheurs, obtenus par dispersion de cristal liquide dans une matrice polymère (système PDLC pour « Polymer Dispersed Liquid Crystals » [Dzraic, 1988]).

À la fin du siècle dernier, la réalisation de dispersions de gouttes liquides dans une phase cristal liquide nématique a également permis de mettre en évidence un autre type d'interaction fondamentale entre gouttes dispersées : les interactions élastiques [Poulin, 1997a]. Un cristal liquide nématique est constitué de molécules anisotropes qui sont, en moyenne, toutes orientées le long d'une direction commune repérée par un vecteur que l'on appelle directeur. C'est ce qui définit l'ordre nématique. La présence d'inclusions dans un tel milieu perturbe cet ordre en générant des distorsions élastiques du directeur au voisinage de leur surface. Ces distorsions, qui coûtent de l'énergie élastique, induisent des interactions élastiques entre les particules, conduisant à leur organisation sous la forme d'agrégats de géométrie variée. Ce sont les conditions limites aux bords (parois, surfaces, etc.) qui déterminent pour une large part les propriétés physiques de ces systèmes. Des traitements chimiques de surface appropriés permettent de faire varier ces conditions. De nombreux travaux théoriques, expérimentaux, et de simulation numérique ont été menés dans le but d'expliquer ces effets d'organisation originaux, qui sont désormais bien compris pour des colloïdes sphériques micrométriques [Hung, 2009a]. Il existe en revanche très peu d'études à caractère expérimental dans le cas de particules anisotropes. La forme cylindrique [Lapointe, 2004 ; Tkalec, 2008] et d'autres formes plus atypiques telles que des géométries carrée ou triangulaire [Lapointe, 2009] constituent les principales formes étudiées à l'heure où ce manuscrit est rédigé. À l'échelle nanométrique, les résultats obtenus dans différents systèmes sont parfois contradictoires. Ainsi, certains auteurs observent une diminution importante des interactions élastiques à l'échelle nanométrique, ouvrant la voie à la possibilité d'obtenir des dispersions thermodynamiquement

stables de particules solides en phase nématique [Koenig, 2009], tandis que d'autres montrent que les interactions élastiques dominent toujours à cette échelle et mènent à l'agrégation des nanoparticules [Škarabot, 2010].

Ainsi, le champ d'investigation expérimental dans le domaine des « colloïdes nématiques » reste encore largement ouvert, notamment en ce qui concerne l'étude de l'influence d'autres formes de particules sur leur comportement collectif, tout comme celle du comportement d'une assemblée de nanoparticules dans des cristaux liquides nématiques.

Ces travaux de thèse s'inscrivent ainsi dans cette dynamique de recherche sur les dispersions colloïdales nématiques et ont plus précisément pour but d'étudier l'effet de la forme et de la taille des particules sur leurs comportements à la fois collectif et individuel dans des solvants nématiques.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques généralités sur les cristaux liquides. Nous décrivons notamment les propriétés élastiques, les défauts topologiques, et les propriétés d'ancrage des phases nématiques sur une surface, qui sont essentiels pour bien appréhender les dispersions nématiques colloïdales.

Le second chapitre est dédié à l'état de l'art sur les « colloïdes nématiques ». Nous passons en revue les études majeures réalisées dans ce domaine, qui s'avèrent importantes pour appréhender notre démarche expérimentale et comprendre les travaux présentés dans ce manuscrit.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'effet de la forme sur le comportement de particules suspendues dans des cristaux liquides nématiques lyotropes. Après avoir brièvement rappelé la méthode de fabrication des particules anisotropes, ellipsoïdes prolates et disques, et quelques propriétés fondamentales des phases lyotropes, nous nous intéressons tout d'abord à l'influence de la forme ellipsoïdale. Nous montrons notamment que, contrairement à toute attente et dans certaines conditions, il est possible d'obtenir des dispersions homogènes de particules anisotropes dans des mésophases nématiques. Nous développons un calcul 2D simple qui permet de rendre compte de ces observations. À la fin de ce chapitre, nous présentons des expériences préliminaires réalisées avec des particules discoïdes, toujours dans ce type de phase nématique.

Le quatrième et dernier chapitre porte sur l'effet d'une diminution de taille de particules sphériques sur leur comportement en phase nématique lyotrope. De l'échelle micrométrique à l'échelle nanométrique, nous mettons en évidence un changement de morphologie des agrégats formés. Dans ces systèmes, ce ne sont plus les interactions élastiques, dont le potentiel de paire est

par ailleurs mesuré, qui sont les seules responsables de l'agrégation des nanoparticules et nous formulons l'hypothèse que ce sont les interactions de déplétion qui dominent alors. Par ailleurs, l'anisotropie et la cinétique de formation des structures formées par les nanoparticules en phase nématique nous laissent penser que la diffusion brownienne en phase nématique, très importante à cette échelle, joue un rôle prépondérant dans les phénomènes observés. Ainsi, nous avons mené une étude complète du mouvement brownien en fonction de la taille des particules sphériques en phase nématique. Enfin, nous terminons par des expériences très préliminaires sur le comportement de nanoellipsoïdes prolates en phase nématique lyotrope.

CHAPITRE I

Généralités sur les cristaux liquides

Dans ce premier chapitre sont abordées des notions générales sur les cristaux liquides. Avant de nous intéresser aux propriétés de la phase cristal liquide qui a fait l'objet de l'étude, nous introduisons tout d'abord quelques définitions importantes concernant notamment les différents types de phases cristal liquides.

1. Familles et phases cristal liquides

1.1. Définition

Un solide cristallin possède une structure ordonnée dans les trois directions de l'espace, tandis qu'un liquide est complètement désordonné. D'un point de vue macroscopique, un cristal apparaît donc anisotrope et un liquide isotrope, toutes les directions de l'espace étant équivalentes. Il existe toutefois des états intermédiaires appelés états mésomorphes de la matière ou encore cristaux liquides.

Les cristaux liquides sont caractérisés par un ordre de type liquide dans au moins une direction de l'espace des entités qui le constituent (molécules ou assemblages de molécules comme nous allons le voir ensuite). Ils possèdent de ce fait des propriétés intermédiaires entre celles du cristal et celles du liquide : l'ordre moléculaire leur donne un caractère de type solide élastique, alors que l'ordre liquide leur confère une certaine fluidité. Ce sont ces deux caractéristiques qui sont à l'origine de leurs propriétés remarquables.

1.2. Les deux grandes familles de cristaux liquides

Les mésophases cristal liquides sont composées d'entités, de briques élémentaires appelées mésogènes. Ceux-ci sont anisotropes et peuvent avoir une forme de bâtonnet ou d'ellipsoïde, on parle dans ce cas de cristaux liquides calamitiques. Mais ils peuvent également avoir une forme de disque, on parle alors de cristaux liquides discotiques.

Selon la nature de ces mésogènes, on distingue deux grandes familles de cristaux liquides : les thermotropes et les lyotropes (Figure 1.1).

Les cristaux liquides thermotropes sont généralement des corps purs constitués de molécules organiques qui peuvent être allongées, comme le para-azoxyanisole (PAA) ou la famille

des cyanobiphényles, ou qui peuvent avoir une forme de disque du type triphénylène par exemple. À une pression donnée, les transitions de phases, comme dans tous corps purs, se produisent par un changement de température, d'où le terme de thermotrope.

Les mésophases lyotropes sont quant à elles constituées d'agrégats de molécules amphiphiles en solution (comme les micelles par exemple). Leur taille et leur forme, qui dépendent des paramètres physico-chimiques tels que la température et la composition notamment, sont à l'origine de la nature des phases en présence.

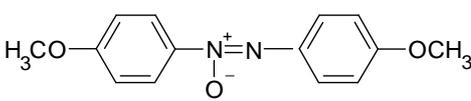
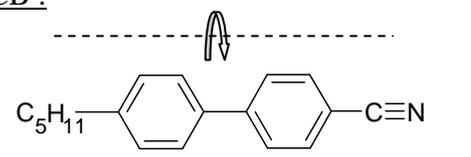
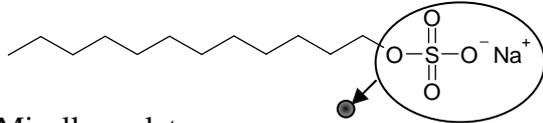
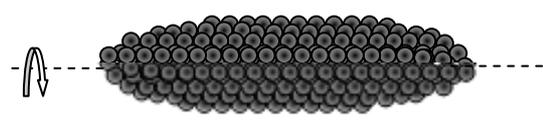
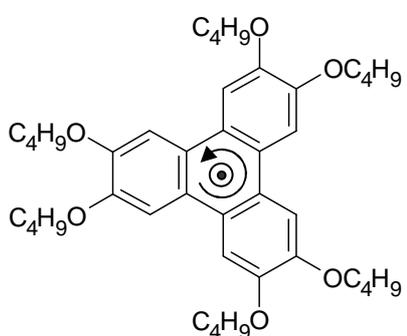
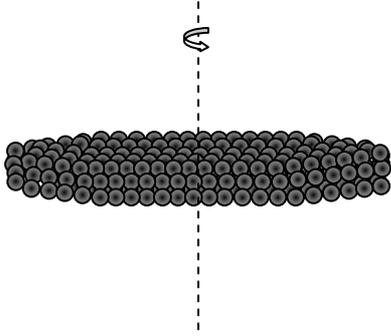
	C.L. THERMOTROPES	C.L. LYOTROPES
CALAMITIQUES	<p><u>PAA :</u></p>  <p><u>5CB :</u></p> 	<p><u>Exemple du Dodécyle Sulfate de Sodium (SDS) dans l'eau :</u></p>  <p><u>Micelle prolate :</u></p> 
DISCOIQUES	<p><u>Hexabutoxy-triphénylène :</u></p> 	<p><u>Micelle oblate :</u></p> 

Figure 1.1 – Les deux grandes familles de cristaux liquides. Les pointillés et le point noir assortis des flèches matérialisent les axes de symétrie de rotation des mésogènes.

1.3. Différents types de phases cristal liquides

C'est la diversité de forme (notamment bâtonnets/ellipsoïdes et disques) et d'organisation spatiale des mésogènes les uns par rapport aux autres qui est à l'origine de la multitude des phases cristal liquides qui existent. Le premier à avoir proposé une classification reposant sur leurs symétries est Friedel en 1922 [Friedel, 1922]. Dans ce qui suit, nous donnons quelques exemples des principales mésophases.

1.3.1. Phase nématique et phase cholestérique

La phase cristal liquide nématique est, de par sa structure, la plus proche du liquide. Les interactions entre mésogènes (molécules organiques ou micelles) tendent à les agencer, en moyenne, parallèlement les uns aux autres, définissant ainsi une orientation privilégiée de leurs axes de symétrie. Cet axe préférentiel d'alignement définit l'axe de symétrie de la phase, l'axe nématique, repéré par un vecteur unitaire \mathbf{n} appelé directeur (Figures 1.2A et 1.2B). Il s'agit uniquement d'un ordre orientationnel à longue distance des mésogènes, sans ordre de position dans aucune direction de l'espace, ce qui confère à cette phase une grande fluidité.

Les molécules organiques possèdent la plupart du temps un moment dipolaire électrique le long de leur axe de symétrie. Cependant, une phase nématique n'est pas ferroélectrique. Il s'ensuit qu'elles ont une probabilité égale de pointer parallèlement ou antiparallèlement le long d'une direction donnée. La conséquence directe est l'équivalence $\mathbf{n} \Leftrightarrow -\mathbf{n}$.

De nombreux composés organiques sont par ailleurs chiraux (leur image dans un miroir ne leur est pas parfaitement superposable) parce qu'ils comportent au moins un carbone asymétrique. Une conséquence principale de la chiralité dans une phase nématique est l'apparition d'une structure hélicoïdale. Ce type de phase nématique chirale est appelé phase cholestérique (Figure 1.2C). Localement, les molécules sont toujours orientées en moyenne le long d'un directeur \mathbf{n} , mais macroscopiquement, la direction de \mathbf{n} varie dans l'espace en décrivant une hélice autour d'un axe hélicoïdal perpendiculaire à \mathbf{n} . Cette hélice est caractérisée par deux paramètres : son pas et son sens de rotation.

Du fait de l'équivalence $\mathbf{n} \Leftrightarrow -\mathbf{n}$, le pas est la distance L qui correspond à une rotation de 180° des molécules autour de l'axe hélicoïdal. Si la longueur d'onde de la lumière est proportionnelle au pas de l'hélice, alors des phénomènes de diffraction apparaissent et la phase cholestérique apparaît colorée.

Le sens de rotation de l'hélice est en outre lévogyre si la phase fait tourner le plan de polarisation de la lumière dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, ou dextrogyre dans le cas contraire. Il est important de noter qu'un mélange racémique de molécules chirales (mélange équimolaire de molécules lévogyres et dextrogyres) n'induit pas de phase cholestérique.

1.3.2. Phases smectiques

Les phases smectiques possèdent, outre un ordre orientationnel, un ordre de position dans une direction de l'espace. Il existe plus d'une dizaine de phases smectiques, c'est pourquoi nous donnerons ici uniquement l'exemple des phases smectiques A et C.

Dans ces mésophases, les molécules, en forme de bâtonnet, s'agencent toujours de manière parallèle les unes aux autres selon une orientation préférentielle. Cependant, dans ce type de phase, les molécules s'organisent également en couches, dont l'épaisseur est typiquement de la dimension de la longueur d'une molécule. La présence de cet ordre de position, qui est donc un ordre de type solide cristallin dans la direction perpendiculaire aux couches, induit en général une viscosité plus élevée que celle de la phase nématique du même composé. À l'intérieur des couches, les molécules n'ont pas d'ordre de position. Les couches sont donc fluides avec la possibilité pour une molécule de diffuser entre celles-ci.

Dans une phase smectique A, les grands axes des molécules sont, en moyenne, orientés suivant la normale aux couches repérée par le directeur \mathbf{n} . Le milieu est uniaxe en raison de la symétrie de rotation autour de \mathbf{n} (Figure 1.2D).

Dans une phase smectique C, les molécules dans les couches sont inclinées par rapport à la normale aux couches. Le milieu est alors biaxe puisque la symétrie de rotation autour de l'axe parallèle à la normale aux couches est brisée (Figure 1.2E).

1.3.3. Phases colonnaires

Dans ces phases, les molécules, en forme de disque, s'empilent dans des colonnes. Les molécules peuvent être perpendiculaires ou inclinées d'un angle quelconque par rapport à l'axe des colonnes, qui s'arrangent entre elles parallèlement pour former un réseau bidimensionnel, hexagonal par exemple (Figure 1.2F). Les phases colonnaires sont des cristaux à deux dimensions (ou liquides à une dimension).

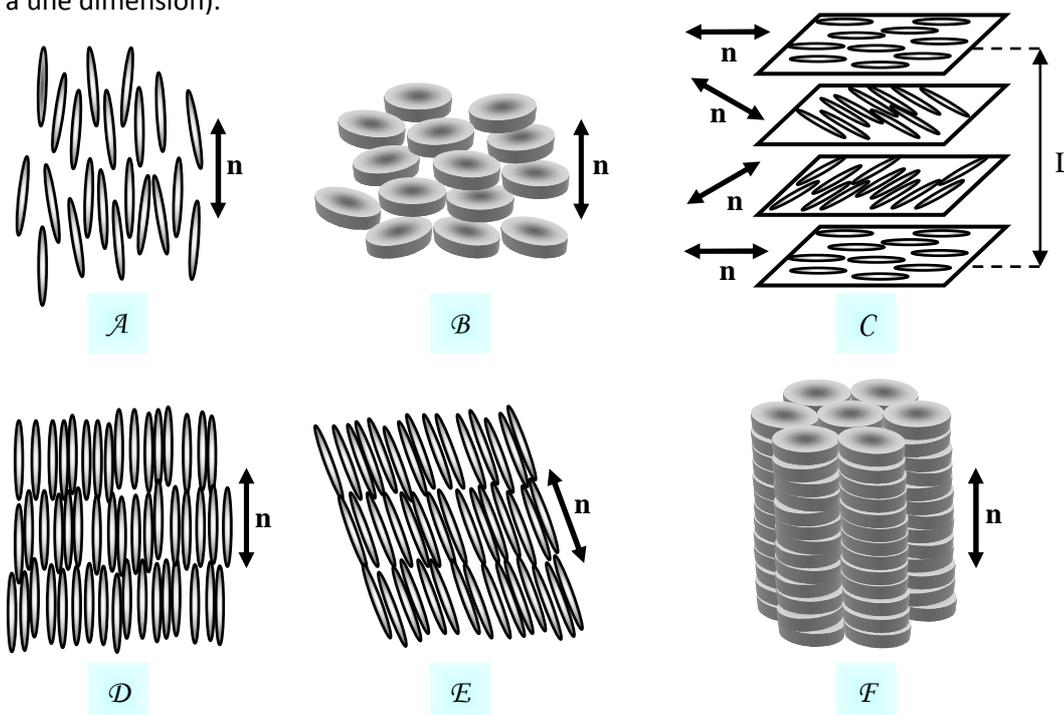


Figure 1.2 – Représentations schématiques des phases (A) nématique calamitique, (B) nématique discotique, (C) cholestérique, (D) smectique A, (E) smectique C, et (F) colonnaire hexagonale.

2. Propriétés de la phase nématique

Pour bien appréhender le comportement de colloïdes dispersés dans les cristaux liquides nématiques, il est à présent nécessaire de se focaliser sur les propriétés physiques de ces milieux organisés. Ce sont généralement des milieux uniaxes (il existe des phases nématiques biaxes mais elles ne font pas l'objet de notre étude), et cette caractéristique va se répercuter sur toutes les propriétés du système, notamment les propriétés élastiques et optiques.

2.1. Élasticité

L'existence même d'un ordre orientationnel à longue distance des mésogènes dans un cristal liquide nématique est à l'origine de ses propriétés élastiques. Celles-ci ont été initialement décrites par Oseen et Frank [Oseen, 1933 ; Frank, 1958], dans le cadre de la théorie de l'élasticité des milieux continus. Une preuve de l'élasticité d'une phase nématique est sa capacité à transmettre des couples en dépit de sa grande fluidité.

Au repos, toutes les molécules d'un cristal liquide nématique sont idéalement alignées parallèlement à une direction fixe \mathbf{n} . Le champ du directeur est uniforme et cette configuration correspond à l'état d'équilibre d'énergie libre minimale. Toute déviation par rapport à cet ordre parfait accroît l'énergie libre du système. La description continue de l'élasticité des nématiques de Frank permet de développer l'énergie libre de l'état distordu : f_D , en série de puissances des n_i et dn_i/dx_j , ces derniers termes caractérisant les distorsions du champ du directeur (x est la variable d'espace et les indices $i, j = 1, 2, 3$ représentent les composantes suivant les trois axes orthogonaux du système de coordonnées cartésien).

Cette description en terme de milieu continu suppose, pour pouvoir développer f_D en série de puissances des n_i et dn_i/dx_j , que les distorsions du directeur sont grandes devant les dimensions moléculaires, soit $adn_i/dx_j \ll 1$, où a est une dimension moléculaire. Afin de respecter en outre la symétrie de la phase nématique, f_D doit être une fonction invariante par rotation du trièdre de référence et paire en raison de l'équivalence $\mathbf{n} \Leftrightarrow -\mathbf{n}$. Si on néglige des termes de surface, f_D ne contient plus que trois termes quadratiques linéairement indépendants qui sont $(div\mathbf{n})^2$, $(\mathbf{n} \cdot rot\mathbf{n})^2$ et $(\mathbf{n} \times rot\mathbf{n})^2$, décrivant respectivement des déformations en éventail (« splay » en anglais), de torsion (« twist »), et de flexion (« bend »), représentées schématiquement sur la Figure 1.3.

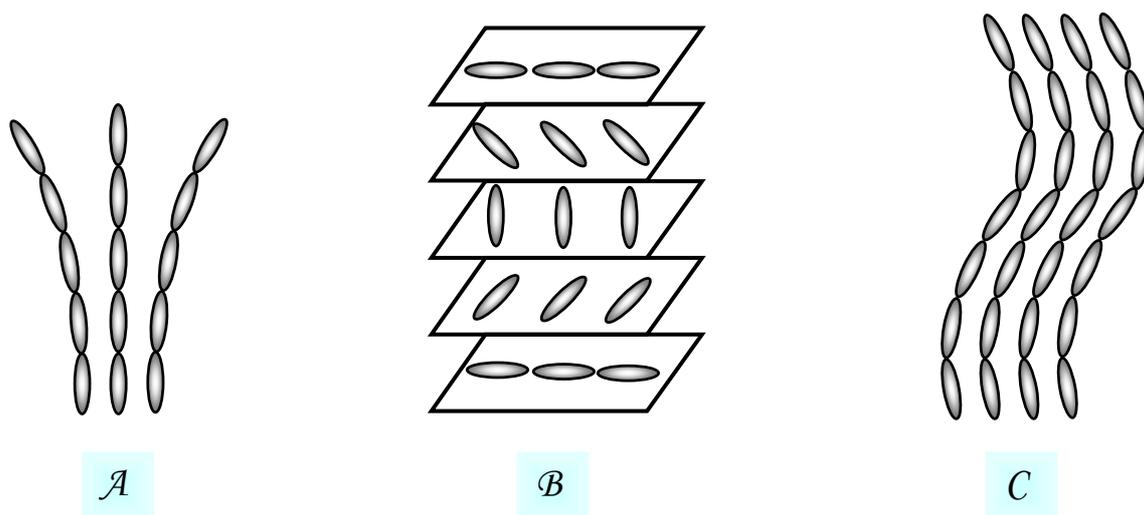


Figure 1.3 – Les trois principales déformations élastiques dans une phase nématique : (A) déformation en éventail, (B) déformation de torsion, (C) déformation de flexion.

À chaque type de déformation est associée une constante élastique représentant la force de rappel du champ distordu. De cette manière, la densité d'énergie libre f_D (homogène à une énergie par unité de volume) se met sous la forme :

$$f_D = \frac{1}{2} \left[K_1 (\text{div } \mathbf{n})^2 + K_2 (\mathbf{n} \cdot \text{rot } \mathbf{n})^2 + K_3 (\mathbf{n} \times \text{rot } \mathbf{n})^2 \right]. \quad (1.1)$$

Cette équation est la formule fondamentale de la théorie continue de l'élasticité des nématiques.

K_1 , K_2 et K_3 sont respectivement les constantes élastiques d'éventail, de torsion et de flexion, homogènes à une force, \mathbf{n} étant adimensionné. L'ordre de grandeur de ces constantes peut être estimé par un simple argument dimensionnel. Comme K est homogène à une énergie par unité de longueur, il suffit de prendre une énergie et une longueur propres aux mésophases nématiques. La seule énergie caractéristique est l'énergie d'interaction entre mésogènes, de l'ordre de quelques fois l'énergie thermique : $k_B T$ (où k_B est la constante de Boltzmann et T la température), aussi bien pour un cristal liquide thermotrope que lyotrope. Par ailleurs, la seule longueur spécifique est la distance moyenne entre deux mésogènes. Dans le cas d'un thermotrope, la distance entre deux molécules est de l'ordre du nanomètre et, dans le cas d'un lyotrope, la distance entre deux micelles est de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Ainsi, on s'attend à ce que K soit de l'ordre de 10^{-11}N pour un cristal liquide thermotrope, et dix fois plus faible pour un cristal liquide lyotrope. Ces ordres de grandeur sont en accord avec les valeurs mesurées, notamment pour les cristaux liquides thermotropes [de Gennes, 1993].

Dans l'hypothèse de l'élasticité isotrope, souvent utilisée par les numériciens pour simplifier les calculs, $K_1 = K_2 = K_3 = K$. L'équation (1.0) intégrée sur tout le volume devient alors :

$$F_D = \frac{K}{2} \int_V dV [(div \mathbf{n})^2 + (rot \mathbf{n})^2]. \quad (1.2)$$

2.2. Biréfringence et microscopie de polarisation

2.2.1. Biréfringence

La phase nématique est optiquement anisotrope et peut donc modifier la polarisation de la lumière qui la traverse. L'axe optique est caractérisé par un indice de réfraction dit extraordinaire, noté n_E , on l'appelle alors axe extraordinaire. Tous les autres axes contenus dans le plan perpendiculaire à l'axe nématique sont équivalents par symétrie de rotation autour de \mathbf{n} , on peut donc prendre n'importe quel couple d'axes perpendiculaires dans ce plan pour constituer le trièdre de référence. Ces derniers sont caractérisés par un indice de réfraction dit ordinaire, noté n_O , on les appelle alors axes ordinaires. La différence $\Delta n = n_E - n_O$ mesure la biréfringence d'un milieu uniaxe.

2.2.2. Microscopie de polarisation

Cette technique est adaptée pour caractériser les milieux optiquement anisotropes. Elle est particulièrement utilisée en minéralogie pour identifier les minéraux dans les roches. Elle permet d'analyser la disposition des minéraux entre eux, de déterminer leur ordre de cristallisation, d'observer leur arrangement selon des plans ou des alignements, de mettre en évidence la structure de la roche. La microscopie de polarisation est également largement utilisée dans le domaine des cristaux liquides pour déterminer les types de mésophases. Dans ce qui suit, nous expliquons notamment comment une phase nématique apparaît quand on l'observe au microscope entre polariseur et analyseur croisés (le terme « croisés » signifie que les axes des polariseurs sont perpendiculaires).

Dans le cadre de la microscopie optique, on considère une lumière blanche, composée de radiations de longueurs d'onde dans le vide λ (de vecteur d'onde \mathbf{k} avec $k = 2\pi/\lambda$), se propageant dans la direction \mathbf{z} parallèle à la normale des plans contenant les axes des polariseurs. Les radiations sont décrites par des ondes quasi-planes. On se propose d'étudier le cas d'un échantillon de phase nématique d'épaisseur e , disposé entre polariseur et analyseur croisés, où l'axe nématique \mathbf{n} est orienté dans la direction repérée par le vecteur unitaire \mathbf{e}_E , perpendiculaire à \mathbf{z} . L'axe ordinaire \mathbf{o} est orienté dans la direction repérée par le vecteur unitaire \mathbf{e}_O perpendiculaire à \mathbf{e}_E (Figure 1.4).

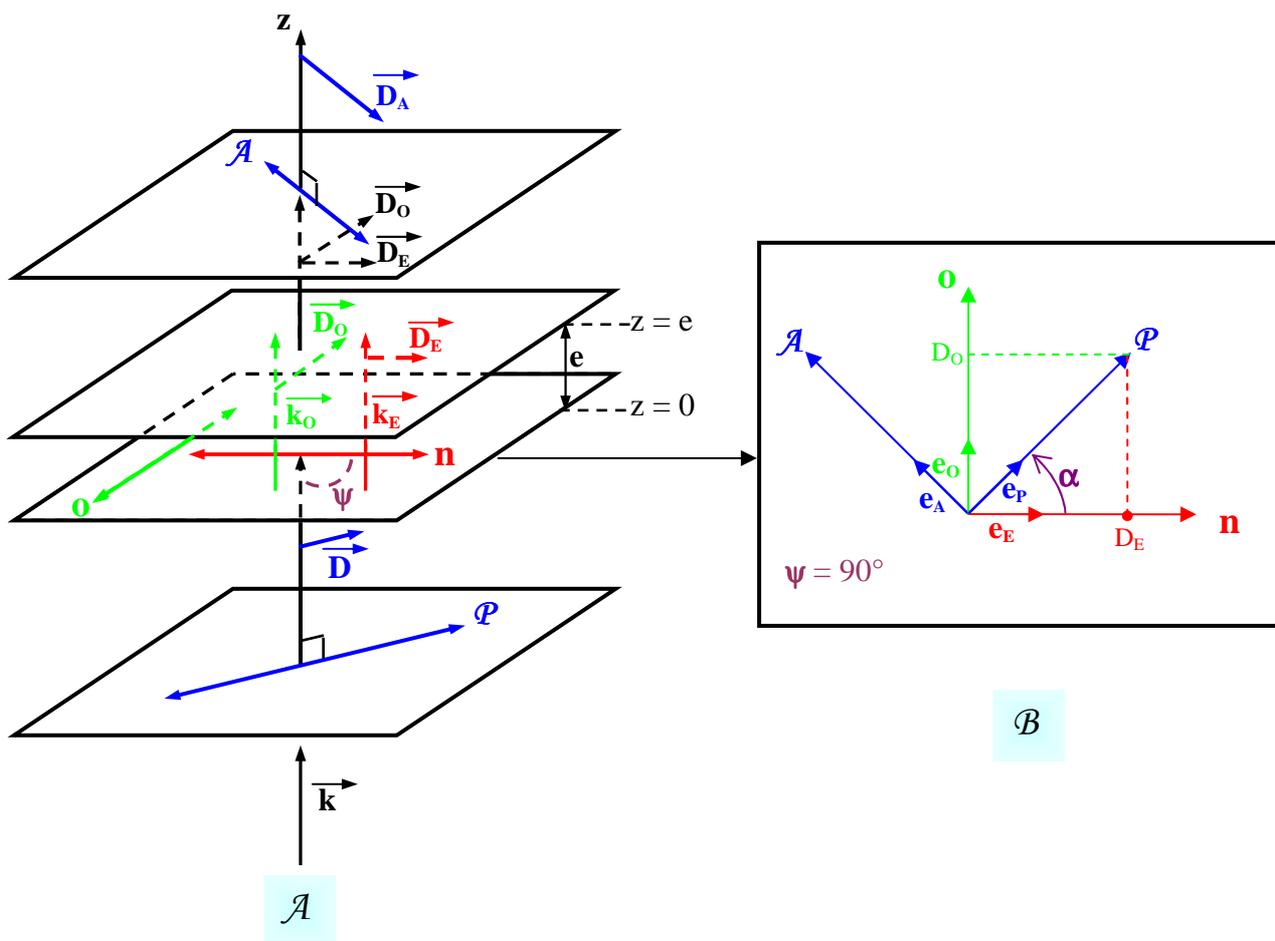


Figure 1.4 – (A) Propagation d’une onde lumineuse à travers une phase nématique placée entre polariseur et analyseur croisés. En sortie du polariseur \mathcal{P} , l’onde a une vibration électrique \mathbf{D} . (B) En $z = 0$, l’onde rencontre un milieu avec deux indices de réfraction différents et se dédouble en une onde extraordinaire, de vibration \mathbf{D}_E et de vecteur d’onde \mathbf{k}_E , et une onde ordinaire, de vibration \mathbf{D}_O et de vecteur d’onde \mathbf{k}_O . (A), En $z = e$, l’onde qui émerge a une vibration elliptique. Au niveau de l’analyseur \mathcal{A} , dont l’axe est orienté à 90° par rapport à celui du polariseur, l’interférence des deux vibrations \mathbf{D}_O et \mathbf{D}_E de l’onde émergente définit les conditions d’extinction lumineuse. À la sortie de l’analyseur, l’onde a une vibration rectiligne \mathbf{D}_A .

Après avoir traversé le premier polariseur, la lumière devient polarisée rectilignement dans la direction définie par le vecteur unitaire \mathbf{e}_p . Pour chaque radiation, le vecteur vibration électrique est de la forme :

$$\mathbf{D} = D_m e^{i(kz - \omega t)} \mathbf{e}_p, \quad (1.3)$$

où D_m est l’amplitude maximale de la vibration, k la norme du vecteur d’onde et ω la pulsation.

Quand la lumière parvient au niveau de l’échantillon, situé en $z = 0$, chaque radiation se décompose en une onde extraordinaire, de vecteur d’onde de norme $k_E = kn_{E_r}$, se propageant à la vitesse $v_E = \omega/k_E$, de vibration \mathbf{D}_E parallèle à l’axe nématique, et une onde ordinaire, de vecteur

d'onde de norme $k_o = kn_o$, se propageant à la vitesse $v_o = \omega/k_o$, de vibration \mathbf{D}_o suivant l'axe ordinaire.

En $z = 0$:

$$\mathbf{D}_E = D_m \cos \alpha e^{-i\omega t} \mathbf{e}_E \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_o = D_m \sin \alpha e^{-i\omega t} \mathbf{e}_o. \quad (1.4)$$

En $z = e$:

$$\mathbf{D}_E = D_m \cos \alpha e^{-i(\omega t - k_E e)} \mathbf{e}_E \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_o = D_m \sin \alpha e^{-i(\omega t - k_o e)} \mathbf{e}_o. \quad (1.5)$$

Le déphasage ϕ entre les deux ondes à la sortie de l'échantillon ($z = e$) est défini par :

$$\phi = \frac{2\pi}{\lambda} e(n_o - n_E), \quad (1.6)$$

ce qui donne, en changeant l'origine des temps :

$$\mathbf{D}_E = D_m \cos \alpha e^{-i\omega t} \mathbf{e}_E \quad \text{et} \quad \mathbf{D}_o = D_m \sin \alpha e^{-i(\omega t - \phi)} \mathbf{e}_o. \quad (1.7)$$

L'analyseur, placé en sortie et orienté ici à 90° du premier polariseur, sert à réaliser l'interférence des deux vibrations de l'onde qui émerge de la phase nématique, de manière à ce qu'elles aient des orientations parallèles. La norme de la vibration de l'onde résultante, D_A , qui traverse l'analyseur est alors donnée par :

$$D_A = (\mathbf{D}_E + \mathbf{D}_o) \cdot \mathbf{e}_A = -D_m \frac{\sin(2\alpha)}{2} e^{-i\omega t} (1 - e^{i\phi}). \quad (1.8)$$

L'intensité de l'onde résultante I_A est donc :

$$I_A = D_A D_A^* = \frac{D_m^2 \sin^2(2\alpha)}{2} (1 - \cos\phi). \quad (1.9)$$

On constate que cette intensité est nulle si $\alpha = n\pi/2$ (où n est un entier), c'est-à-dire quand l'axe nématique est parallèle à l'axe du polariseur ou à l'axe de l'analyseur, et ce, quelle que soit la longueur d'onde. Une phase nématique alignée selon l'axe d'un des deux polariseurs nous apparaîtra donc noire entre polariseur et analyseur croisés.

Pour toute autre valeur de α , la condition d'extinction est réalisée lorsque $\phi = 2n\pi$, soit $n\lambda = e(n_o - n_E)$. Les radiations de la lumière blanche qui réalisent cette condition seront absentes dans le spectre de l'onde transmise si bien que la phase nématique présentera des domaines colorés. Ce phénomène s'observe également pour tout angle $\psi \neq 0$ que fait l'axe nématique avec la direction de propagation de la lumière.

Enfin, si $\psi = 0$, la lumière se propage parallèlement à l'axe nématique, dans un milieu isotrope d'indice n_o . Le déphasage ϕ devient nul si bien que la lumière n'est plus transmise et la phase nématique apparaît alors noire, quelle que soit la rotation autour de l'axe nématique entre polariseur et analyseur croisés.

2.3. Défauts topologiques

Dans un système ordonné, les défauts sont des zones singulières de l'espace où l'ordre n'est pas défini. Une façon de caractériser le degré d'ordre dans un milieu est de décrire celui-ci à l'aide d'une fonction qui attribue à chaque point de l'espace un paramètre d'ordre : ce dernier peut être un champ scalaire, vectoriel ou tensoriel, qui décrit l'état du système en chaque point. Dans un milieu uniforme, le paramètre d'ordre a la même valeur en tout point de l'espace. Dans un milieu non uniforme, il varie de manière continue dans l'espace sauf au niveau des singularités. Celles-ci brisent la symétrie du milieu considéré et constituent les défauts. Quand ces derniers ne peuvent pas être éliminés par des variations continues du paramètre d'ordre (c'est-à-dire que le système ne peut relaxer vers un état uniforme), ils sont dit topologiquement stables et s'appellent défauts topologiques.

Dans un cristal liquide nématique, les défauts sont les régions de l'espace où l'ordre nématique n'est pas défini. Deux principaux types de défauts brisent les symétries de rotation d'un nématique : les défauts de lignes, appelées « disinclinaisons », et les défauts ponctuels, appelés « hérissons ». L'agencement de ces défauts ou texture est caractéristique de cette phase et permet notamment de la reconnaître au microscope optique polarisant (Figure 1.5).

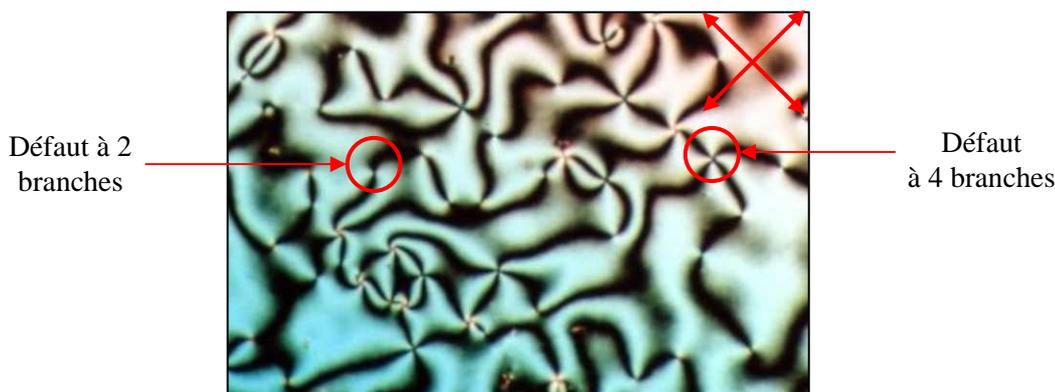


Figure 1.5 – Texture d'une phase nématique calamitique observée au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés.

Sur cette image, on observe deux types de défauts : ceux à deux branches et ceux à quatre branches. Les premiers sont les disinclinaisons, les seconds les hérissons. Les lignes de défaut sont ici perpendiculaires au plan d'observation et sont donc observées suivant leur axe. Par ailleurs, en

tournant la platine du microscope entre polariseur et analyseur croisés, on constate que les branches d'extinction tournent soit dans le même sens que la platine (sens de rotation positif) soit dans le sens opposé (sens de rotation négatif). On peut alors schématiser, dans le plan d'observation, deux configurations possibles du directeur autour d'une ligne de défaut ainsi que deux configurations autour des défauts ponctuels, qui tiennent compte des observations précédentes (Figure 1.6).

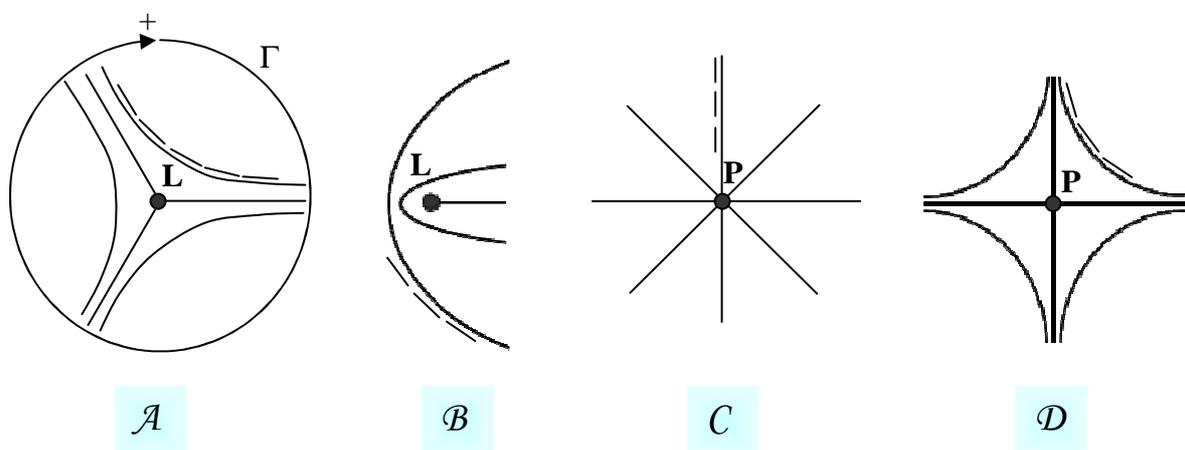


Figure 1.6 – Défauts avec des rangs topologiques différents : (A) disinclinaison de rang $m = -1/2$, (B) disinclinaison de rang $m = 1/2$, (C) hérisson de rang $m = 1$, (D) hérisson de rang $m = -1$. Les bâtonnets symbolisent les molécules du cristal liquide nématique.

Pour différencier les configurations du directeur les unes des autres, on leur associe un rang topologique m . Pour déterminer ce dernier, on définit un circuit fermé Γ autour de la ligne de défaut L ou autour du défaut ponctuel P , avec un sens positif de rotation (rotation de la platine du microscope dans le sens horaire par exemple). À partir d'un point origine sur ce contour, on trace tous les directeurs \mathbf{n} que le circuit rencontre. Après un tour, \mathbf{n} a tourné d'un angle Ω positif ou négatif suivant le sens de rotation. Le rang m est alors défini par $\Omega = 2\pi m$, où m peut être entier ou demi-entier en raison de l'équivalence $\mathbf{n} \Leftrightarrow -\mathbf{n}$. Ainsi, sur les schémas A à D de la Figure 1.6, \mathbf{n} a tourné successivement de $-\pi$, π , 2π , -2π , définissant respectivement un défaut ligne de rang $-1/2$, un défaut ligne de rang $1/2$, un défaut point de rang $+1$, enfin un défaut point de rang -1 . Un hérisson $+1$ est appelé hérisson radial (« radial hedgehog » en anglais) en raison de la configuration radiale du directeur autour du point P , un hérisson -1 est appelé hérisson hyperbolique (« hyperbolic hedgehog ») en raison de la configuration hyperbolique du directeur.

Il est en outre important de noter que, même s'il peut exister des différences au niveau de la configuration du directeur autour d'un même type de défaut, les disinclinaisons de rang $-1/2$ et $1/2$ sont équivalentes d'un point de vue topologique parce que l'on peut passer d'une configuration à l'autre via des transformations continues du directeur (rotation d'angle π du directeur autour de

l'axe vertical). De même, les hérissons précédents sont topologiquement équivalents par rotation d'angle π du directeur autour de l'axe vertical.

Par ailleurs, les défauts ponctuels sont caractérisés par une charge topologique Q . Pour chaque valeur de Q , il existe plusieurs configurations possibles du directeur au voisinage du défaut. Les hérissons radial et hyperbolique possèdent tous deux une charge topologique $Q = 1$. Notons que, d'une part, deux hérissons possédant la même charge topologique sont topologiquement équivalents et, d'autre part, que le signe de la charge n'est pas pertinent dans un nématique. En effet, pour un système de « vrais » vecteurs, un hérisson radial peut représenter une « source » de laquelle émerge un champ radial de vecteurs ($Q = +1$) ou bien un « gouffre » vers lequel ce champ converge ($Q = -1$); dans un nématique, \mathbf{n} et $-\mathbf{n}$ sont équivalents si bien que la distinction entre les deux cas précédents n'existe plus. Dans un système de « vrais » vecteurs (par exemple, un système de spins), la charge topologique totale de deux défauts ponctuels possédant des charges Q_1 et Q_2 est simplement la somme $Q_1 + Q_2$. Dans un nématique, comme le signe de la charge n'est pas pertinent, la charge totale peut être égale à $Q_1 + Q_2$ ou $|Q_1 - Q_2|$. Pour un nématique parfaitement aligné à l'infini, $Q = 0$. Un hérisson radial et un hérisson hyperbolique de charge unité peuvent alors localement se combiner pour satisfaire la condition $Q = 0$ imposée au directeur à l'infini (Figure 1.7A).

Le cœur de ces hérissons possède également une structure fine qui peut s'élargir en un anneau de disinclinaison [Stark, 2001]. Les figures 1.7B et 1.7C montrent comment un hérisson hyperbolique et un hérisson radial s'ouvrent pour former respectivement un anneau de disinclinaison de rang $-1/2$ et un anneau de disinclinaison de rang $1/2$. Comme la configuration du directeur au-delà de l'anneau est celle du hérisson de charge unité, ces anneaux portent également une charge topologique $Q = 1$.

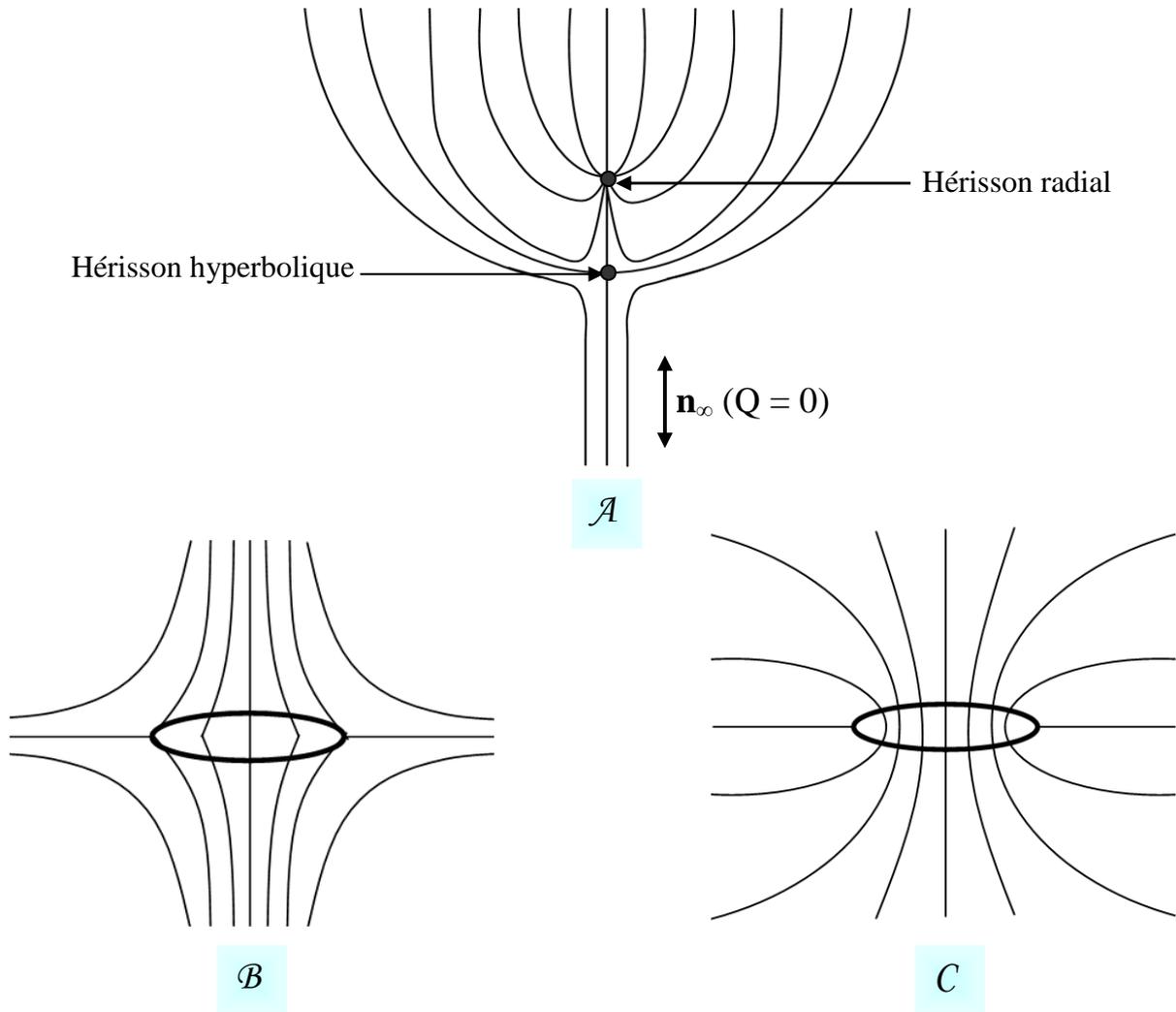


Figure 1.7 – Combinaison d’un hérisson radial et d’un hérisson hyperbolique pour donner une charge topologique totale $Q = 0$ (\mathcal{A}). Un hérisson hyperbolique peut s’élargir en un anneau de disinclinaison de rang topologique $m = -1/2$ (\mathcal{B}), et un hérisson radial en un anneau de disinclinaison de rang topologique $m = 1/2$ (\mathcal{C}). Ces deux défauts sont topologiquement équivalents et portent une charge topologique $Q = 1$.

2.4. Ancrage d’un nématique sur une surface

Les molécules d’un cristal liquide nématique sont toutes orientées dans une même direction en l’absence de perturbation extérieure. La présence d’une surface, solide ou liquide, présentant une affinité chimique particulière avec les molécules, modifie en son voisinage l’ordre régnant dans le volume. La direction privilégiée qu’elle impose alors aux molécules, et l’énergie qu’il en coûte pour dévier de cette orientation, définissent ce que l’on appelle l’ancrage d’un cristal liquide nématique sur une surface. Sur la Figure 1.8 sont schématisés les deux cas extrêmes les plus fréquents : celui de

l'ancrage normal ou homéotrope (\mathcal{A}), caractérisé par l'axe de symétrie des mésogènes perpendiculaire à la surface, et celui de l'ancrage planaire (\mathcal{B}), caractérisé par l'axe de symétrie des mésogènes parallèle à la surface. Mais les orientations intermédiaires restent tout autant possibles.

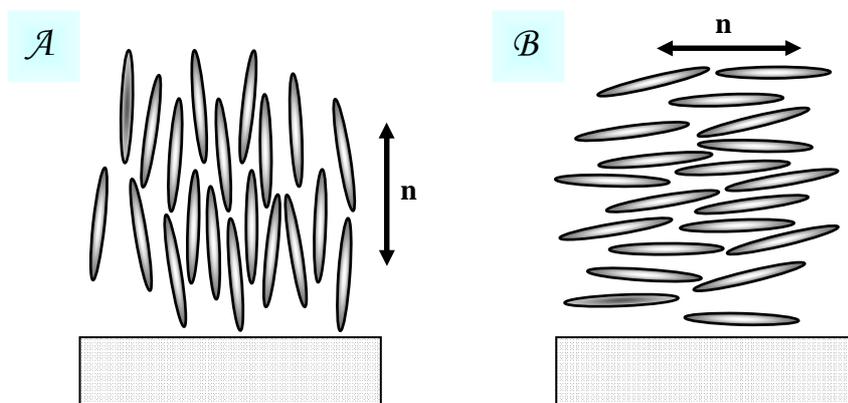


Figure 1.8 – Ancreage d'un cristal liquide nématique sur une surface : (\mathcal{A}) ancreage homéotrope, (\mathcal{B}) ancreage planaire.

Toute déviation du directeur par rapport à l'orientation imposée par la surface coûte de l'énergie. Une expression phénoménologique de cette énergie est donnée par [Rapini, 1969] :

$$F_s = \frac{W}{2} \int_s dS \sin^2 \alpha, \quad (1.10)$$

où α est l'angle entre le directeur et la normale à la surface, et W une constante homogène à une énergie par unité de surface et appelée force de l'ancrage. $W > 0$ favorise l'ancrage homéotrope tandis que $W < 0$ favorise l'ancrage planaire.

Par ailleurs, la direction imposée par la surface peut être maintenue dans le volume, via les forces élastiques, sur une distance plus ou moins grande qui dépend de la compétition entre l'énergie de surface F_s (Équation 1.10) et l'énergie élastique volumique de Frank F_D (Équation 1.2). Pour discuter de l'importance relative de ces deux énergies, prenons l'exemple d'une goutte de cristal liquide nématique de rayon R avec $W > 0$ (ancrage homéotrope). Si le directeur est normal en tout point de la surface, alors il n'est pas dévié par rapport à l'orientation imposée par la surface si bien que l'énergie F_s est nulle. En revanche, l'énergie élastique de Frank F_D vaut $8\pi KR$. Si, désormais, le directeur est parallèle partout à l'intérieur de la goutte, l'énergie de Frank est nulle tandis que la pénalité à payer en énergie F_s pour dévier de l'orientation imposée par la surface est de $8\pi WR^2/3$. On voit donc que l'énergie de surface est proportionnelle à R^2 cependant que l'énergie élastique de Frank est proportionnelle à R [Lubensky, 1998]. La comparaison de la taille R à la longueur caractéristique du problème, ξ , appelée longueur d'extrapolation de l'ancrage et définie par : $\xi = K/W$ (rappelons que K est homogène à une énergie par unité de longueur et W à une énergie par

unité de surface), permet ainsi de juger la relation d'inégalité entre les deux énergies. Si $R > \xi$, alors l'énergie de surface domine devant l'énergie élastique : on est dans la condition d'ancrage fort où la surface impose sa direction privilégiée au directeur \mathbf{n} dans une zone de volume proche de la surface, et ce quel que soit le coût élastique dans le volume. Quand $R < \xi$, l'énergie élastique domine : on est alors dans les conditions d'ancrage faible où le système cherche à minimiser l'énergie élastique en volume et où les molécules peuvent donc dévier de la direction imposée par la surface.

Ainsi, dans ce que nous venons d'introduire, les conditions d'ancrage d'un cristal liquide nématique sur une surface, qui fixent la topologie du champ du directeur au voisinage de celle-ci, et les conditions topologiques imposées au directeur à l'infini, définissent les conditions aux limites du système. Ces dernières sont essentielles pour comprendre le comportement de colloïdes suspendus dans un cristal liquide nématique.

CHAPITRE II

État de l'art sur les dispersions de colloïdes au sein de cristaux liquides nématiques

Dans ce second chapitre, nous proposons de dresser un bilan de ce qui a été réalisé et compris sur les composites colloïdes – cristaux liquides, depuis maintenant une trentaine d'années. À l'origine, la recherche dans ce domaine visait essentiellement à renforcer et améliorer les propriétés intrinsèques des cristaux liquides (notamment leurs propriétés d'alignement sous champ). Mais la découverte, il y a quatorze ans, que les mésophases peuvent également structurer, de manière contrôlée, des dispersions colloïdales sur des échelles de longueurs macroscopiques, a ouvert la voie à un pan de recherche qui s'intéresse aux propriétés nouvelles que peuvent développer de tels composites.

Depuis les premiers travaux de Brochard et de Gennes [Brochard, 1970], il y a tout juste quarante ans, jusqu'aux dernières recherches en date, nous passons en revue les principales études théoriques, numériques et surtout expérimentales, qui ont porté sur l'inclusion de colloïdes, gouttes ou particules, au sein de cristaux liquides nématiques en particulier. À l'issue de cet état de l'art, nous resituerons brièvement la problématique de ces travaux de thèse.

1. Les nanoparticules comme renforts pour la matrice cristal liquide

Les premières études expérimentales portant sur des cristaux liquides dans lesquels sont suspendues des inclusions colloïdales font suite aux travaux théoriques de Brochard et de Gennes [Brochard, 1970]. Ceux-ci prédisent que disperser des grains magnétiques anisotropes dans des cristaux liquides de susceptibilité diamagnétique faiblement anisotrope permet, au-delà d'une concentration seuil, de réduire de plusieurs ordres de grandeur l'intensité du champ magnétique nécessaire pour orienter ces mésophases. Liébert et Martinet d'une part, et Chen et Amer d'autre part, ont mis en évidence ce phénomène en réalisant les tout premiers cristaux liquides ferromagnétiques lyotropes [Liébert, 1979] et thermotropes [Chen, 1983], c'est-à-dire des cristaux liquides nématiques dans lesquels sont suspendues des particules ferromagnétiques, de dimensions nanométriques dans leurs cas. Dans ces systèmes, le champ magnétique minimum requis pour orienter entièrement une phase nématique est typiquement inférieur à 5 G, alors qu'il est de plusieurs centaines de Gauss en l'absence de particules. Outre ces premiers systèmes

ferronématiques, qui ont également fait l'objet d'études ultérieures [Figueiredo neto, 1986 ; Berejnov, 1998], cet effet a également été démontré dans des phases lamellaires (ou ferrosmectiques) [Fabre, 1990] ainsi que dans des mésophases hexagonales [Ramos, 1998].

Un autre type de systèmes a par ailleurs été étudié au début des années 1990 afin d'obtenir des afficheurs cristaux liquides bistables [Kreuzer, 1993]. Ceux-ci sont composés de nanoparticules de silice dispersées dans des cristaux liquides nématiques thermotropes. À l'intérieur de la suspension, les particules forment des agglomérats qui peuvent être interconnectés sans qu'il y ait séparation de phases macroscopique. Ces systèmes sont dits bistables d'un point de vue optique parce qu'ils présentent un premier état transparent lorsque la phase est uniformément alignée de manière homéotrope (un seul monodomaine nématique), et un second état diffusant lorsque la phase n'est pas alignée (plusieurs monodomains nématiques). Le passage de l'un à l'autre, par une technique d'adressage à deux fréquences ou par un échange thermique à l'aide d'un faisceau laser focalisé, est facilité par les nanoparticules. L'application d'un champ électrique permet d'obtenir un état homéotrope transparent, stabilisé par les agglomérats interconnectés de nanoparticules qui maintiennent cet alignement une fois le champ coupé, tandis qu'un choc thermique engendré par la focalisation d'un faisceau laser rompt ce réseau et provoque le retour à l'état diffusant. Toutefois, les raisons pour lesquelles les agrégats maintiennent la phase nématique dans un état homéotrope transparent après suppression du champ électrique ne sont pas bien comprises.

Dans la continuité de ces tout premiers matériaux composites, des suspensions de nanoparticules ferroélectriques dans des cristaux liquides nématiques thermotropes ont été étudiées théoriquement et expérimentalement [Reznikov, 2003; Li, 2006; Buchnev, 2007; Lopatina, 2009]. Dans ces systèmes, les nanoparticules produisent localement un champ électrique intense qui polarise une large population voisine de molécules cristal liquides, augmentant de ce fait l'interaction intermoléculaire. Ce type de dopage permet ainsi d'accroître la température de transition nématique – isotrope, la biréfringence dans certains cas [Buchnev, 2007], et de réduire le champ électrique nécessaire à orienter entièrement la phase nématique dans une direction donnée.

Dans tous ces travaux, l'attention est davantage portée sur le rôle de renfort des particules, qui améliorent les propriétés magnétiques, électriques ou encore optiques des mésophases, que sur le rôle spécifique de la matrice cristal liquide sur le comportement des inclusions. C'est sur cet aspect que de nombreuses autres études théoriques, simulations et expérimentations se focalisent encore aujourd'hui. Il est notamment montré que l'ordre cristal liquide permet d'organiser des inclusions colloïdales sur des échelles de longueur macroscopiques, et que cette organisation dépend exclusivement des conditions aux limites fixées au directeur nématique au voisinage des particules et

loin de celles-ci, à l'infini. Nous allons dès à présent nous focaliser sur cette partie très riche de la littérature, qui s'intéresse aux phénomènes de structuration colloïdale dans les cristaux liquides nématiques.

2. Les cristaux liquides nématiques, hôtes pour l'organisation colloïdale

La première mise en évidence que des colloïdes peuvent se structurer selon l'ordre moléculaire cristal liquide remonte aux techniques de décoration de surface du champ du directeur, découvertes par Cladis *et al.* et Rault *et al.* en 1971 [Cladis, 1971 ; Rault, 1971]. Par exemple, la méthode développée par Cladis *et al.* consiste à déposer une faible quantité de MBBA (p, n-méthoxybenzylidène-p-butylaniline) cholestérisé sur une goutte de diéthylèneglycol. Des bulles bien calibrées constituées de diéthylèneglycol, d'environ trois à quatre micromètres de diamètre, apparaissent alors à l'interface des deux fluides et s'organisent en longues chaînes équidistantes les unes des autres d'environ vingt micromètres, orientées selon les directions moléculaires du MBBA. Ces chaînes révèlent ainsi la structure anisotrope de la mésophase, et permettent de visualiser des régions de déformation de flexion et en éventail du directeur ainsi que des défauts caractéristiques de la phase cholestérique (Figure 2.1).

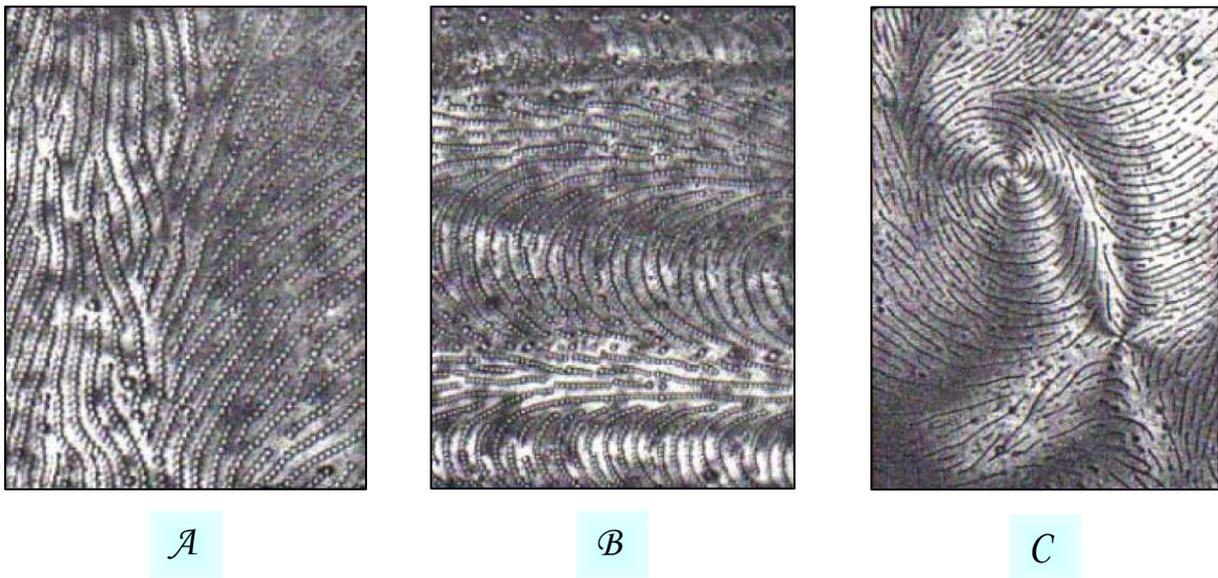


Figure 2.1 – Décoration du champ du directeur par la méthode de Cladis *et al.* [Cladis, 1971] : (A) région faiblement distordue de la phase cholestérique du MBBA ; (B) région présentant des déformations de flexion et de courbure ; (C) défauts de rang +1 (spirale dextre en haut de la photo à gauche) et de rang -1 (configuration hyperbolique en bas de la photo à droite).

Cependant, les premières expériences visant à comprendre le rôle de l'hôte cristal liquide sur le comportement collectif de suspensions colloïdales ont seulement été menées une vingtaine d'années plus tard, tout d'abord par Poulin *et al.* et Raghunathan *et al.* [Poulin, 1994 ; Raghunathan, 1996]. Dans un système lyotrope présentant la succession de phases isotrope-nématique-lamellaire par diminution de la température, ces auteurs ont notamment observé que des particules de polystyrène de 60 nm de diamètre restent dispersées dans la phase micellaire isotrope, mais qu'elles s'agrègent au sein des mésophases. Toutefois, le rôle de la matrice cristal liquide sur les interactions entre particules n'a pas été clairement caractérisé, tout comme la topologie du champ du directeur au voisinage des inclusions.

2.1. Topologie du champ du directeur autour d'une inclusion sphérique

Le premier à avoir étudié théoriquement la topologie du directeur autour d'une inclusion sphérique ancrée dans un cristal liquide nématique est Terentjev [Terentjev, 1995]. Pour des conditions d'ancrage fort homéotrope du directeur à la surface de ce colloïde, dispersé dans un nématique parfaitement aligné à l'infini, ses travaux prévoient une boucle de disinclinaison de rang topologique $-1/2$ entourant la particule au niveau de l'équateur (Figures 2.2A-C). Au chapitre I, nous avons en effet vu qu'un nématique uniformément aligné possédait, en l'absence de toute perturbation extérieure, une charge topologique nulle. Or une inclusion sphérique présentant des conditions d'ancrage homéotrope du directeur à sa surface est topologiquement équivalente à un défaut de type hérisson radial, de charge topologique $Q = 1$. Pour satisfaire alors les conditions aux limites, un autre défaut de charge unité doit être nucléé à proximité du premier. Terentjev prévoit que ce défaut est un anneau de disinclinaison de rang topologique $-1/2$, appelé anneau de Saturne, possédant une charge topologique unité puisqu'il est topologiquement équivalent à un défaut de type hérisson hyperbolique (cf. Chap. I, §2.3). De cette manière, les conditions d'ancrage homéotrope à la surface de l'inclusion et de charge topologique globale nulle (champ du directeur uniforme à l'infini) sont parfaitement satisfaites (Figures 2.2A-C).

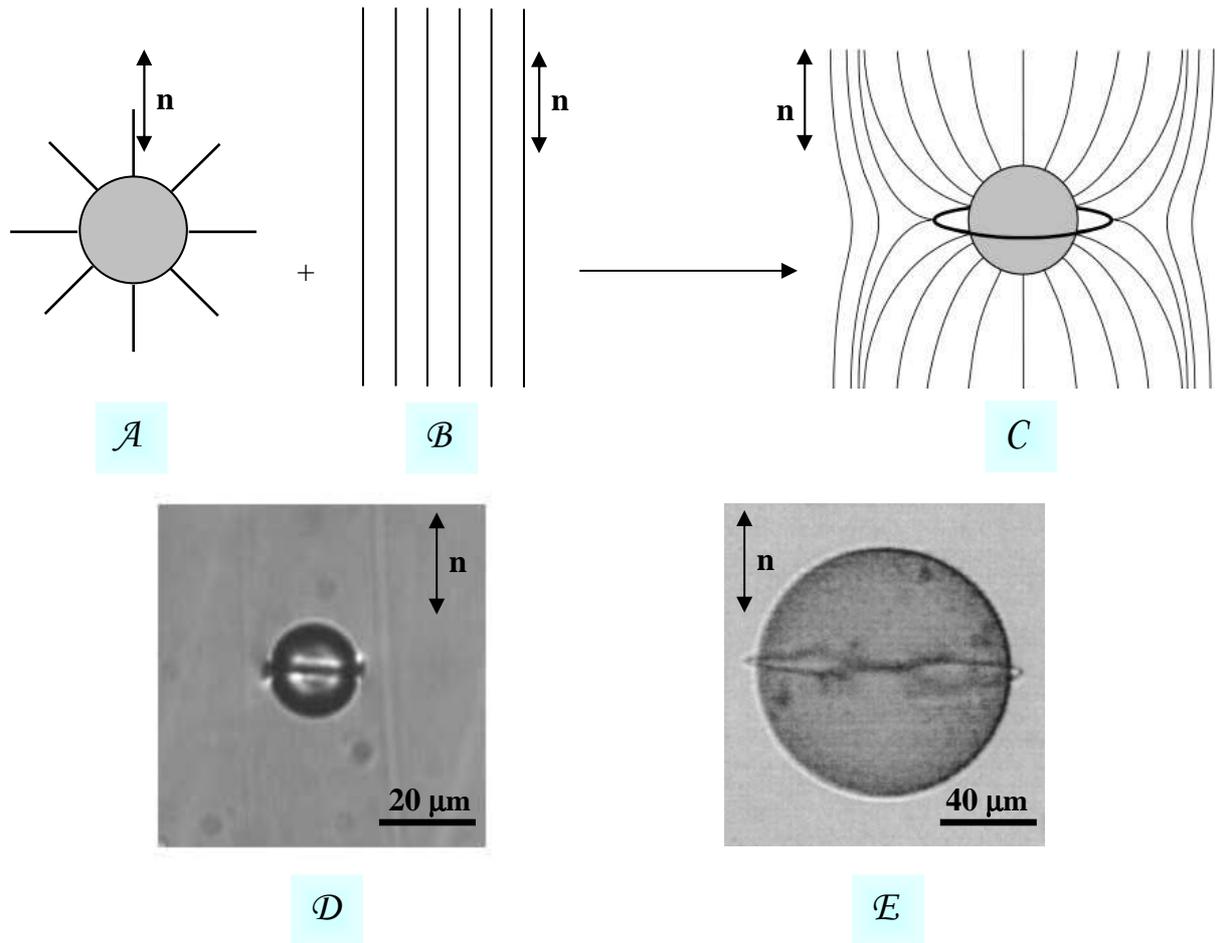


Figure 2.2 – Anneau de Saturne autour d’une inclusion sphérique (C, D, E), qui peut notamment être formé pour respecter à la fois la condition d’ancrage homéotrope du directeur nématique à la surface de l’inclusion (A) et l’alignement uniforme du directeur loin de celle-ci (B). Les traits pleins des schémas (B) et (C) matérialisent les lignes de champ nématique. (D) Goutte d’eau de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre dans un cristal liquide nématique thermotrope, exhibant un anneau de Saturne dans des conditions d’ancrage homéotrope faible [Mondain-Monval, 1999]. (E) Particule d’or de $100\ \mu\text{m}$ de diamètre suspendue dans un cristal liquide nématique thermotrope confiné dans une cellule d’épaisseur de $120\ \mu\text{m}$, exhibant un anneau de Saturne dans des conditions d’ancrage homéotrope fort [Gu, 2000].

Mais les travaux expérimentaux sur les émulsions inverses et multiples de cristaux liquides nématiques, les premiers à caractériser les forces élastiques qui régissent les interactions entre colloïdes dispersés dans ces milieux organisés [Poulin, 1997a, 1998], montrent qu’un autre type de défaut topologique peut être nucléé au voisinage d’une goutte d’eau, dans les conditions aux limites fixées précédemment. Ce dernier n’est autre qu’un hérissan hyperbolique de charge unité, topologiquement équivalent à l’anneau de Saturne. L’entité formée par l’inclusion sphérique et le défaut ponctuel est appelée dipôle topologique (Figure 2.3).

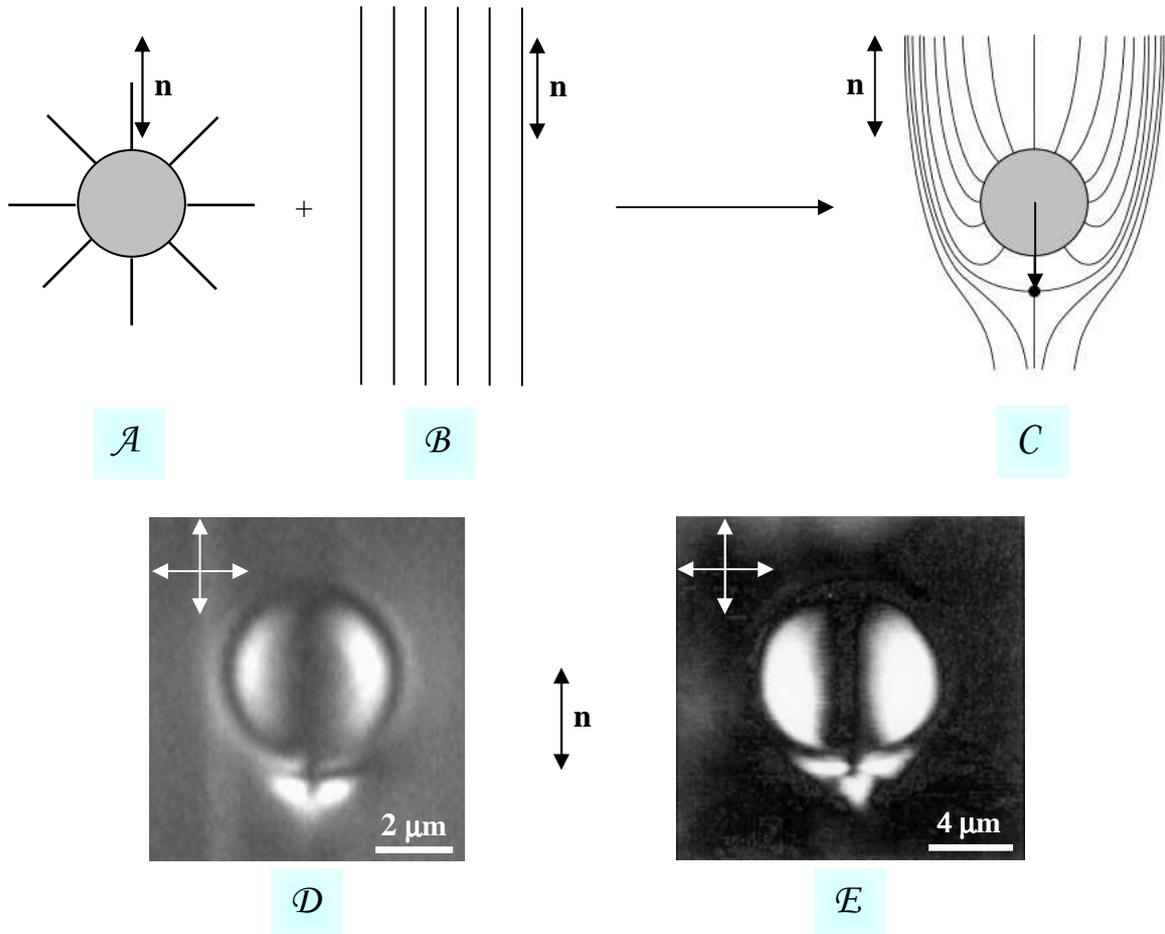


Figure 2.3 – Hérisson hyperbolique à proximité d’une inclusion sphérique (C, D, E), qui peut notamment être formé pour respecter à la fois la condition d’ancrage homéotrope du directeur nématique à la surface de l’inclusion (A) et l’alignement uniforme du directeur loin de celle-ci (B). Les traits pleins des schémas (B) et (C) matérialisent les lignes de champ nématique, et la flèche symbolise le dipôle topologique. ($D - E$) Photos de microscopie optique entre polariseurs croisés, respectivement d’une goutte d’eau de $5 \mu\text{m}$ de diamètre [Poulin, 1998] et d’une goutte d’huile de silicone de $8 \mu\text{m}$ de diamètre [Loudet, 2001] dans un cristal liquide nématique thermotrope, dans des conditions d’ancrage homéotrope fort. Les zones de distorsions du directeur nématique apparaissent brillantes à la surface des gouttes et à proximité de celles-ci (défaut ponctuel hyperbolique).

La condition de charge topologique nulle d’une phase nématique uniforme, dans laquelle est introduit un colloïde sphérique imposant une orientation homéotrope du directeur à sa surface, peut ainsi être respectée au voisinage de l’inclusion par la formation d’un anneau de Saturne autour de celle-ci, ou d’un hérisson hyperbolique à proximité, puisque ces défauts sont topologiquement équivalents. La nucléation de l’un ou l’autre dépend en réalité de leur stabilité énergétique dans des conditions d’ancrage données.

Dans la limite théorique de l’ancrage infiniment fort, où $W = \infty$, les calculs de Lubensky *et al.* et de Stark expliquent les observations faites par Poulin *et al.* [Poulin, 1998], en montrant qu’un

hérissos hyperboliques à proximité d'une inclusion sphérique micrométrique s'avère, d'un point de vue énergétique, la configuration favorisée en volume [Lubensky, 1998 ; Stark, 1999].

Expérimentalement, la situation peut être différente puisque W prend des valeurs finies. Dans ce cas, l'énergie d'ancrage du directeur à la surface d'une particule de taille R , proportionnelle à WR^2 , entre alors en compétition avec l'énergie de distorsion élastique, que coûte la présence de cette dernière, et qui est proportionnelle à KR . Les calculs numériques de Stark et les simulations de Ruhwandl et Terentjev prédisent que pour des valeurs suffisamment faibles de W , ou pour des particules assez petites, le hérissos de symétrie hyperbolique devient métastable, cependant que l'anneau de Saturne, situé préférentiellement à la surface de la particule, devient complètement stable [Ruhwandl, 1997b ; Stark, 1999]. Dans les émulsions inverses nématiques, Mondain-Monval *et al.* ont en effet montré pour la première fois qu'il est possible d'obtenir la configuration en anneau de Saturne autour de gouttes d'eau, en adsorbant différents mélanges de tensioactifs à leur surface, ce qui permet de jouer sur les interactions entre mésogènes et molécules adsorbées à l'interface, et de faire ainsi varier la valeur de W . À une taille de goutte R donnée, ils observent des dipôles topologiques pour des rapports WR^2/KR suffisamment grands, et des défauts de type annulaire pour des rapports WR^2/KR suffisamment faibles (Figure 2.2D) [Mondain-Monval, 1999]. Dans des systèmes binaires constitués de gouttes d'huile de silicone dispersées dans un cristal liquide nématique thermotrope, Loudet *et al.* ont par ailleurs clairement mis en évidence l'influence de la taille sur la symétrie des distorsions autour d'inclusions sphériques, à force d'ancrage W et constante élastique K fixées. Les gouttes telles que leur rayon R soit supérieur à $\xi = K/W$ (ξ étant la longueur d'extrapolation de l'ancrage), présentent un défaut ponctuel hyperbolique à proximité de leur surface, alors que les plus petites, pour lesquelles $R < \xi$, exhibent un anneau de Saturne [Loudet, 2000]. Ces observations expérimentales confortent ainsi les prédictions théoriques précédentes [Ruhwandl, 1997b ; Lubensky, 1998 ; Stark, 1999].

Dans des conditions d'ancrage homéotrope, la compétition en volume entre l'énergie d'ancrage WR^2 et l'énergie de distorsion élastique KR s'avère critique dans la détermination de la topologie du champ du directeur au voisinage de l'inclusion. Un ancrage homéotrope fort, réalisé pour $WR^2 > KR$, favorise le défaut de type hérissos hyperbolique, tandis qu'un ancrage homéotrope plus faible, notamment réalisé pour $WR^2 < KR$, favorise le défaut en anneau de Saturne. Quand l'un est stable, l'autre est métastable. Il existe ainsi une barrière énergétique séparant les deux états [Ruhwandl, 1997b ; Lubensky, 1998 ; Stark, 1999], mise en évidence expérimentalement par Loudet *et al.* [Loudet, 2001]. Ces auteurs ont en effet montré qu'au-delà d'un champ électrique seuil, appliqué le long de l'axe du dipôle topologique, le hérissos hyperbolique s'ouvre en anneau de Saturne, qui devient alors la configuration la plus stable en présence de cette perturbation extérieure. Le confinement de cristaux liquides, à des épaisseurs typiquement proches de la

dimension des particules suspendues, stabilise en outre l'anneau de disinclinaison dans des conditions d'ancrage homéotrope fort (Figure 2.2E) [Gu, 2000 ; Grollau 2003]. À une épaisseur critique, les deux types de défauts peuvent coexister [Muševič, 2006 ; Škarabot, 2008].

Enfin, l'adsorption de molécules amphiphiles à une interface fluide ou le greffage de groupes chimiques sur une surface solide permet de contrôler la nature de l'ancrage du cristal liquide aux interfaces. Contrairement aux tensioactifs qui induisent principalement un ancrage homéotrope, la présence de polymère peut générer un ancrage de type planaire [Poulin, 1998 ; Smalyukh, 2005]. Pour satisfaire les conditions aux limites, des défauts de surface, appelés « boojums », sont alors nucléés aux pôles d'une inclusion sphérique. Ils sont diamétralement opposés et alignés le long de l'axe nématique (Figure 2.4).

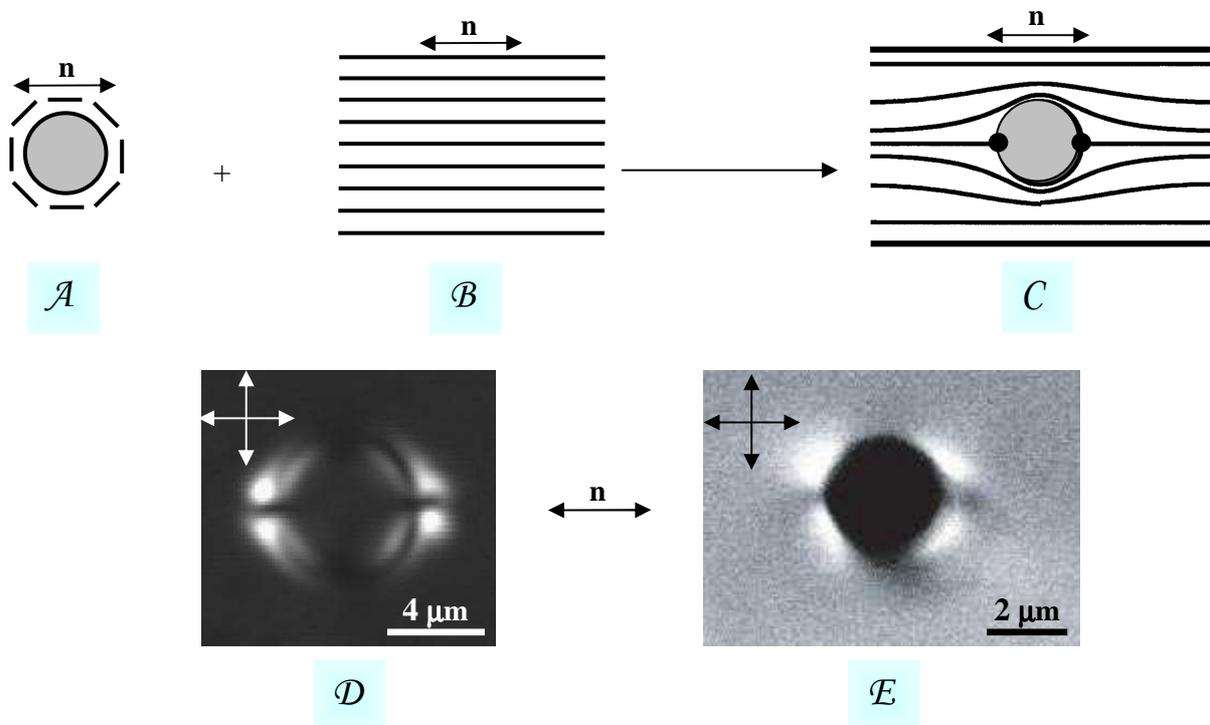


Figure 2.4 – Défauts de type « boojums » aux pôles d'une inclusion sphérique (C,D,E), formés pour respecter à la fois la condition d'ancrage planaire du directeur nématique à la surface de l'inclusion (A) et l'alignement uniforme du directeur loin de celle-ci (B). Les traits pleins des schémas (B) et (C) matérialisent les lignes de champ nématique. (D – E) Clichés respectivement de microscopie optique entre polariseurs croisés d'une goutte d'eau de 5 μm de diamètre [Poulin, 1998], et de microscopie confocale polarisante d'une particule de résine mélamine de 3 μm de diamètre [Smalyukh, 2005], dispersées dans un cristal liquide nématique thermotrope, dans des conditions d'ancrage planaire. Les zones de fortes distorsions apparaissent brillantes.

2.2. Symétrie des interactions élastiques entre inclusions sphériques et conséquences structurales

Dans des conditions d'ancrage fort, les distorsions induites par un colloïde de taille R , qui perturbe localement le champ nématique, coûte typiquement une énergie élastique proportionnelle à KR . Pour un cristal liquide thermotrope et une inclusion de $1 \mu\text{m}$, KR est de l'ordre de $2500 k_B T$ ($K \sim 10^{-11} \text{N}$ pour un cristal liquide thermotrope [De Gennes, 1993]). Un calcul identique conduit à $KR \approx 250 k_B T$ pour un cristal liquide lyotrope (dans lequel la constante K est typiquement dix fois plus faible). La présence de plusieurs colloïdes augmente alors de manière considérable l'énergie du système. La relaxation des perturbations en volume, qui vise à minimiser l'énergie totale, est à l'origine des interactions élastiques entre les inclusions. La symétrie de ces interactions, et donc les structures formées, dépendent de la topologie du champ du directeur autour des inclusions.

Un dipôle topologique crée des distorsions élastiques dipolaires à longue portée (d'où le nom de dipôle associé à l'ensemble {inclusion + défaut}). L'énergie d'interaction élastique à longue portée entre deux dipôles topologiques, prédite par les travaux théoriques de Lubensky *et al.* basés sur une analogie avec l'électrostatique [Lubensky, 1998], est de la forme :

$$U \propto -\frac{KR^4}{r^3} (1 - 3\cos^2 \theta), \quad (2.1)$$

où r est la distance centre-à-centre entre les deux inclusions et θ l'angle formé par l'axe joignant le centre des deux inclusions avec l'axe nématique. Cette énergie est attractive quel que soit θ . Ceci a pu être vérifié expérimentalement par plusieurs auteurs, qui ont mesuré des potentiels d'interaction de paire de l'ordre du millier de $k_B T$ [Poulin, 1997b; Yada, 2004 ; Noël, 2006 ; Takahashi, 2008].

Deux dipôles topologiques s'attirent donc mutuellement par le biais de forces élastiques dipolaires dont la portée est de quelques diamètres de particules. Au voisinage l'un de l'autre, deux dipôles s'agencent spontanément parallèlement entre eux le long de l'axe nématique, comme deux dipôles électrostatiques dans un champ électrique pour minimiser l'énergie électrostatique (Figure 2.5A-B). Les structures formées sont alors des chaînes de gouttes ou de particules parallèles à l'axe nématique (Figure 2.5C) [Poulin, 1998 ; Loudet, 2004a]. À l'intérieur, les inclusions sphériques sont régulièrement espacées, séparées les unes des autres par les défauts ponctuels hyperboliques. Ces derniers génèrent des forces répulsives à courte portée, mesurées pour la première fois par Noël *et al.* [Noël, 2006].

L'agencement parallèle de deux dipôles entre eux et parallèlement à l'axe nématique est la configuration la plus régulièrement observée. Cependant, Poulin *et al.* ont également observé une configuration surprenante - et très rare - où deux gouttes d'eau sont attachées par ce qu'ils appellent un « bubble gum defect » (défaut *chewing gum*) car il agit comme un véritable ressort, qui rappelle

les gouttes à force constante lorsqu'il est étiré (Figure 2.5E-F) [Poulin, 1997b ; Fukuda, 2005]. Takahashi *et al.* ont récemment montré que cette structure peut être obtenue lorsque, dans une configuration artificielle où les hérissons hyperboliques se font face, deux dipôles topologiques, optiquement piégés, sont rapprochés au-delà de leur distance d'équilibre [Takahashi, 2008].

Le piégeage optique permet en effet de manipuler, à l'aide d'un faisceau laser focalisé (qui joue le rôle de pince optique), une particule d'indice de réfraction supérieur à celui du milieu transparent dans lequel elle se trouve [Ashkin, 1970, 1986 ; Iwashita, 2003]. Dans une mésophase nématique thermotrope, il est également possible de piéger des particules d'indice plus faible que la matrice cristal liquide. Au lieu d'être focalisé sur une particule, le faisceau laser peut générer une zone de distorsions élastiques à proximité de cette dernière, où elle est alors attirée par l'intermédiaire des forces élastiques [Muševič, 2004 ; Škarabot, 2006]. Muševič *et al.* ont d'ailleurs mis à profit cette technique pour édifier des cristaux colloïdaux nématiques dipolaires bidimensionnels stables, à l'intérieur desquels les chaînes de dipôles sont agencées antiparallèlement entre elles (Figure 2.5G) [Muševič, 2006 ; Škarabot, 2007].

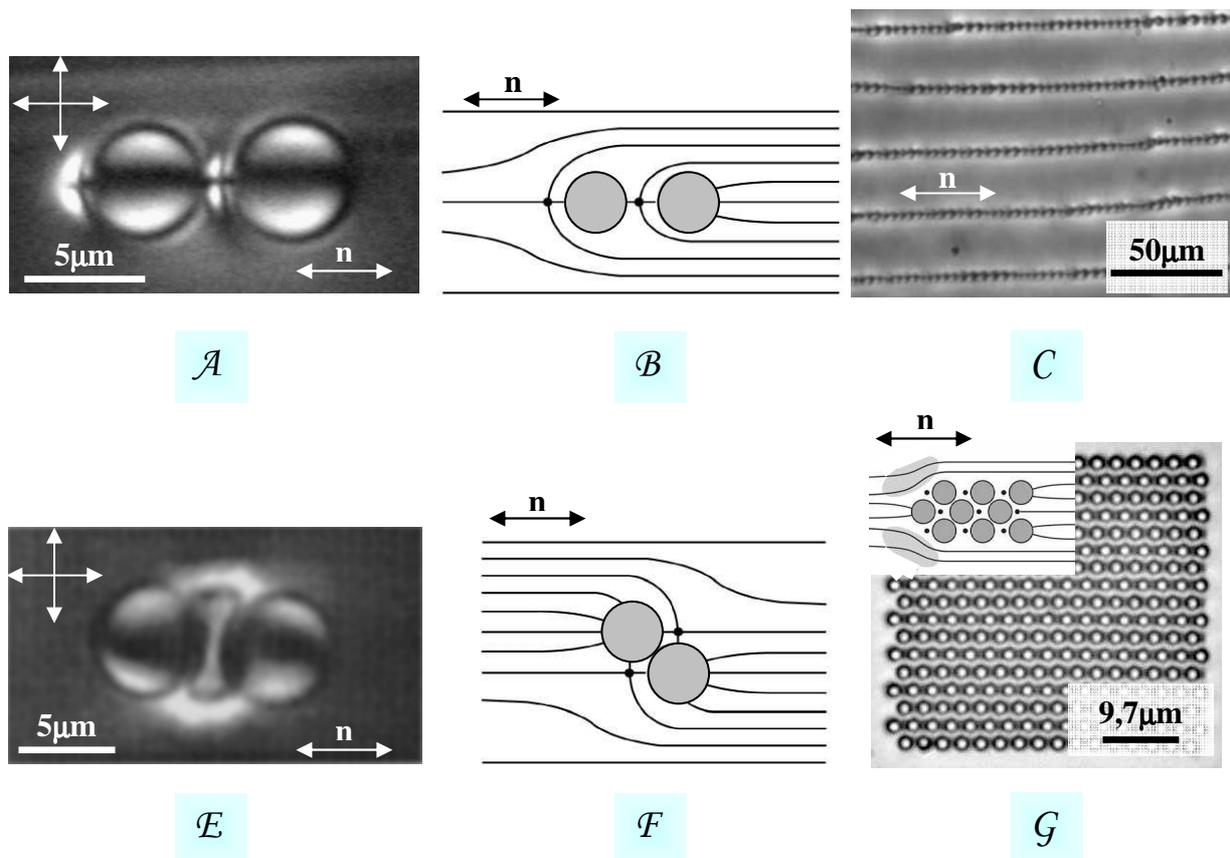


Figure 2.5 – Légende page suivante.

Légende de la Figure 2.5 – Structures formées par des dipôles topologiques. (A) Chaîne de deux gouttes d'eau de 5 µm de diamètre, observée entre polariseurs croisés [Poulin, 1998]. (B) Représentation schématique de la topologie du champ du directeur au voisinage de celles-ci. (C) Structuration colloïdale macroscopique de chaînes de dipôles parallèles à l'axe nématique [Loudet, 2004a]. (D) Défaut « Bubble-gum » [Poulin, 1998]. (E) Configuration antiparallèle d'une paire de dipôles. Quand ceux-ci sont rapprochés en-deçà de cette distance d'équilibre, les deux hérissons hyperboliques fusionnent pour former un « bubble-gum » [Takahashi, 2008]. (G) Cristal colloïdal nématique dipolaire de 280 particules de silice de 2,3 µm de diamètre, assemblé par piégeage optique, et constitué de chaînes de dipôles agencées antiparallèlement les unes avec les autres. Insert : illustration de la topologie du champ du directeur dans cette configuration antiparallèle des chaînes de dipôles topologiques [Škarabot, 2007].

Par ailleurs, des inclusions sphériques entourées d'un anneau de Saturne (condition d'ancrage homéotrope faible) ou présentant des boojums en surface (condition d'ancrage planaire) se comportent comme des quadripôles topologiques, générant des distorsions élastiques quadripolaires à longue portée. Il a en effet été prédit théoriquement que l'énergie d'interaction entre deux quadripôles suit, à longue portée, une loi de puissance de la forme [Ramaswamy, 1996 ; Ruhwandl, 1997a ; Lubensky, 1998]:

$$U \propto -\frac{KR^6}{r^5} (9 - 90\cos^2\theta + 105\cos^4\theta). \quad (2.2)$$

Cette énergie est attractive pour $31^\circ \leq \theta \leq 70^\circ$ et répulsive pour toute autre valeur de θ .

Expérimentalement, Smalyukh *et al.* sont les seuls à avoir vérifié cette loi, dans le cas de l'ancrage planaire, qui n'est valable que jusqu'à une séparation $r = 3R$ [Smalyukh, 2005]. En-deçà de cette distance, deux particules sphériques s'agencent à un angle de 30° par rapport à l'axe nématique (Figure 2.6A). Du fait de la symétrie quadripolaire des distorsions élastiques, des particules supplémentaires peuvent s'attacher sur la surface d'un cône de n'importe quelle particule, d'angle d'ouverture de 60° (Figure 2.6B). Il en résulte des agrégats compacts (Figure 2.6C) [Poulin, 1998 ; Smalyukh, 2005].

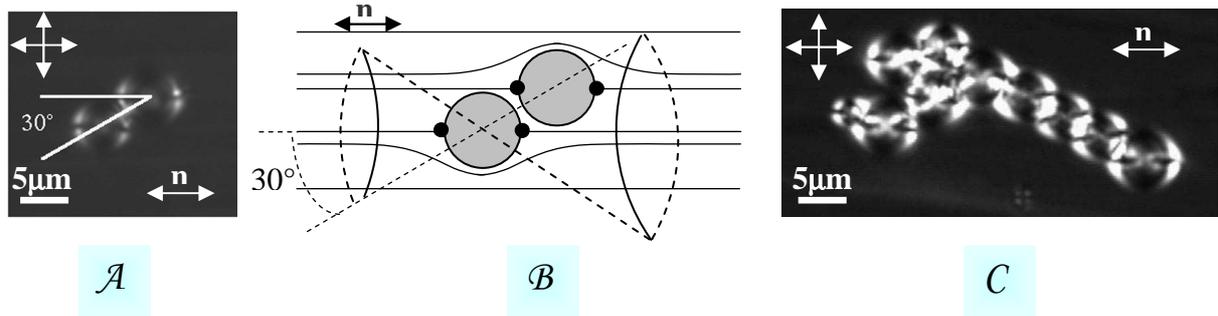


Figure 2.6 – Structures quadripolaires dans des conditions d'ancrage planaire. (*A* et *C*) Photos de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés, respectivement d'une chaîne de deux gouttes d'eau inclinée à 30° par rapport à l'axe nématique, et d'un cluster de plusieurs gouttes d'eau [Poulin, 1998]. (*B*) Représentation schématique du champ du directeur au voisinage de deux inclusions sphériques au contact. Les surfaces des deux cônes d'angle d'ouverture de 60° , dont les sommets se situent ici sur la particule du centre, sont les zones préférentielles de contact de cette particule avec une autre, du fait de la symétrie quadripolaire des interactions.

Bien que dans le cas de l'ancrage homéotrope, l'évolution quadripolaire du potentiel d'interaction de paire à longue portée, prédite théoriquement [Ramaswamy, 1996 ; Ruhwandl, 1997a ; Lubensky, 1998], n'ait jamais été vérifiée, Loudet *et al.* ont tout de même apporté une signature expérimentale de la symétrie quadripolaire de ces interactions en observant, dans un cristal liquide nématique thermotrope, des chaînes stables de gouttes d'huile de silicone exhibant un anneau de Saturne à leur surface et agencées deux-à-deux à des angles obliques par rapport à l'axe nématique [Loudet, 2004a]. À l'intérieur de ces chaînes orientées le long de la direction perpendiculaire à l'axe nématique, les gouttes sont disposées deux-à-deux à des angles de 70° ou de 110° par rapport à l'axe nématique (soit des angles de $\pm 20^\circ$ par rapport à l'axe des chaînes), et de façon à ce que la normale aux plans contenant les anneaux de Saturne soit parallèle à l'axe nématique (Figure 2.7*A*).

Contrairement aux chaînes de dipôles, où l'espace entre deux particules est occupé par un hérisson hyperbolique bien visible, il est ici impossible de résoudre optiquement la topologie du champ du directeur entre des gouttes exhibant un anneau de Saturne. Ce problème a d'ailleurs été la source de nombreux autres travaux.

Les simulations de Guzmán *et al.* prévoient tout d'abord la fusion des deux anneaux de Saturne initiaux en un anneau de Saturne entourant les deux nanoparticules et la formation d'un autre anneau de disinclinaison, perpendiculaire au premier et situé entre les deux particules (Figure 2.7*C*) [Guzmán, 2003]. Araki *et al.* ont par ailleurs mis en évidence avec leurs méthodes de calcul une boucle de disinclinaison entourant deux microparticules et twistée dans l'espace entre ces deux

dernières, réalisant une figure en huit (Figure 2.7B) [Araki, 2006]. La transition entre ces deux défauts semble être fonction de la taille des particules, d'après les simulations de Hung [Hung, 2009a].

La première mise en évidence expérimentale de telles structures est due à Ravnik *et al.* Dans un cristal liquide nématique thermotrope confiné, le chauffage jusqu'à l'isotrope, à l'aide de pinces optiques, suivi immédiatement d'une trempe thermique, du champ nématique autour de deux microparticules exhibant initialement chacune un anneau de Saturne, est le protocole qui leur a permis d'observer, dans 52 % des cas, ces boucles de disinclinaison enchevêtrées formant la structure en huit prédite par Araki *et al.* (Figure 2.7B), ou bien celle de Guzmán *et al.* et qu'ils appellent « défaut hyperbolique enchevêtré » (Figure 2.7C) [Ravnik, 2007].

Čopar et Žumer viennent juste d'introduire un nouvel invariant topologique pour décrire ces boucles de disinclinaison de rang topologique $-1/2$, et qu'ils appellent le nombre de raccordement (« Self-linking number » en anglais). Il permet de différencier ces boucles enchevêtrées, qui s'avèrent topologiquement équivalentes [Čopar, 2011]. Cet invariant topologique permet aussi de décrire les nœuds et boucles qui stabilisent les structures colloïdales quadripolaires dans un nématique twisté, assemblées à l'aide de pinces optiques (Figure 2.7E) [Tkalec, 2011]. Ces dernières ont également été utilisées pour construire des cristaux colloïdaux nématiques quadripolaires bidimensionnels [Škarabot, 2008] (Figure 2.7D) et des cristaux colloïdaux nématiques mixtes à base de dipôles et de quadripôles [Ognysta, 2008].

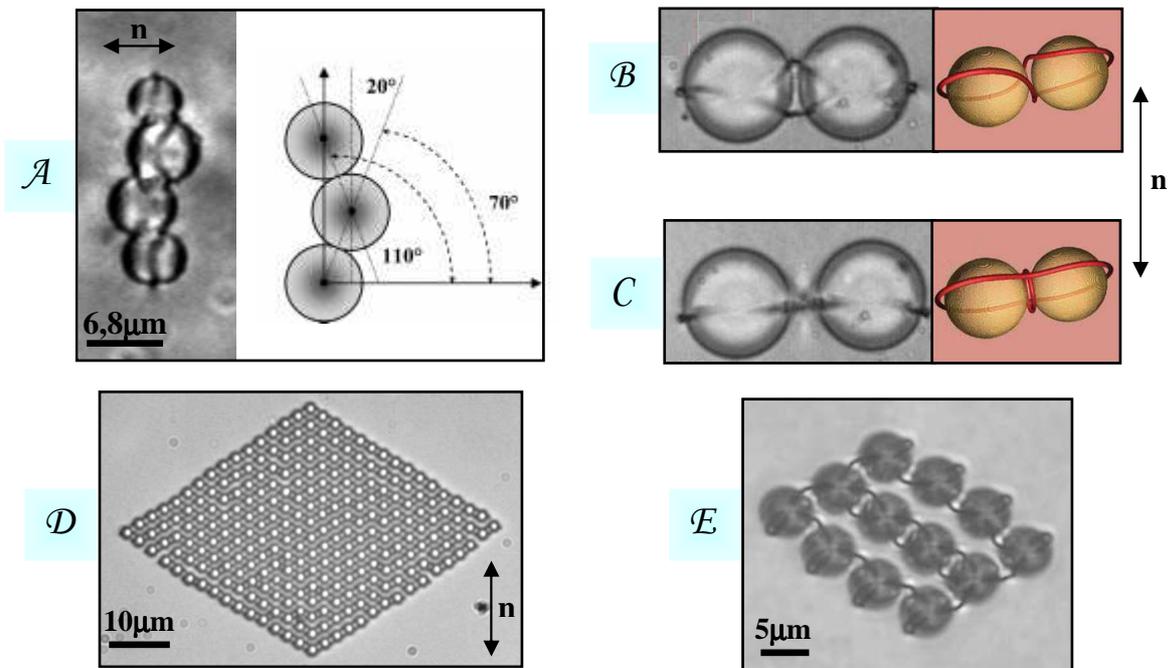


Figure 2.7 – Structures colloïdales nématiques quadripolaires observées dans des conditions d’ancrage homéotrope. (A) Agrégats de quadripôles s’agencant deux-à-deux à $\pm 20^\circ$ par rapport à l’axe de la chaîne [Loudet, 2004a]. (B-C) Photos de microscopie optique et résultats de simulation montrant un défaut hyperbolique en huit (B) et un défaut hyperbolique enchevêtré (C) au voisinage de deux particules de $19 \mu\text{m}$ de diamètre [Ravnik, 2007]. (D) Cristal colloïdal nématique quadripolaire assemblé par piégeage optique [Škarabot, 2008]. (E) Assemblage dirigé par piégeage optique de particules dans un nématique twisté. La structure est stabilisée par des nœuds [Tkalec, 2011].

Des expériences récentes se sont en outre intéressées au comportement de nanoparticules sphériques suspendues dans des cristaux liquides nématiques thermotropes [Koenig, 2009 ; Škarabot, 2010], notamment pour tester les prédictions de simulations réalisées auparavant [Grollau, 2003 ; Hung, 2009a]. Dans un nématique confiné et des conditions d’ancrage homéotrope fort à la surface des particules, ces études numériques prévoient que des défauts en anneau de Saturne autour de particules de 100 nm de diamètre, proches du contact, induisent des énergies d’interaction très élevées, de 100 à $1000 k_B T$. C’est typiquement cet ordre de grandeur de l’énergie qu’ont mesuré Škarabot *et al.* pour une paire de particules de 125 nm de diamètre, suspendues dans un nématique thermotrope non confiné, avec des conditions d’ancrage homéotrope du directeur à leur surface. Dans leur système, les distorsions au voisinage des particules génèrent des interactions élastiques dipolaires attractives puisque les agrégats formés sont des chaînes parallèles à l’axe nématique. Cependant, Koenig *et al.* ont montré expérimentalement qu’il serait possible d’obtenir des suspensions thermodynamiquement stables de nanoparticules dans des cristaux liquides nématiques thermotropes. En effet, contrairement aux études précédentes, ces auteurs ont mesuré

un potentiel d'interaction de paire inférieur à $4 k_B T$, pour des particules de 169 nm de diamètre suspendues dans un nématique thermotrope non confiné, avec des conditions d'ancrage homéotrope du directeur à leur surface. La différence notable dans l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans ces deux études expérimentales n'est pas encore complètement comprise à ce jour.

Il existe par ailleurs d'autres travaux, parmi lesquels peu d'expérimentations, portant sur l'effet de la forme des particules sur les distorsions du champ du directeur et sur les interactions élastiques. C'est ce dernier point de l'état de l'art que nous allons maintenant aborder.

2.3. Suspensions de particules anisotropes dans les cristaux liquides nématiques thermotropes

Brochard et de Gennes sont les premiers à s'être intéressés théoriquement à l'orientation d'une particule de symétrie cylindrique dans un fluide nématique [Brochard, 1970]. Pour un cylindre de rapport d'anisotropie $L/R \approx 20$ (L étant sa longueur et R son rayon, tous deux bien plus grands que la taille d'un mésogène), et une force d'ancrage supposée infinie, l'énergie élastique de Frank minimale est obtenue lorsque l'axe long de la particule est orienté parallèlement à l'axe nématique, et ce, que l'ancrage soit planaire, de type longitudinal (Figure 2.8A) ou de type circulaire (Figure 2.8B), ou homéotrope (Figure 2.8C). Vingt ans plus tard, Burylov et Raikher ont complété ces premiers travaux en imposant une force d'ancrage finie [Burylov, 1990, 1994]. Dans des conditions d'ancrage fort, définies par l'inégalité $WR/K > 1$, ils retrouvent bien les prédictions théoriques précédentes. Cependant, dans des conditions d'ancrage planaire de type circulaire (Figure 2.8E) et homéotrope faible (Figure 2.8F), l'énergie minimale est obtenue lorsque l'axe long de la particule est perpendiculaire à l'axe nématique (Figure 2.8E-F). Dans le cas d'un ancrage planaire faible de type longitudinal (Figure 2.8D), ils prédisent un alignement de l'axe long du cylindre parallèlement au directeur.

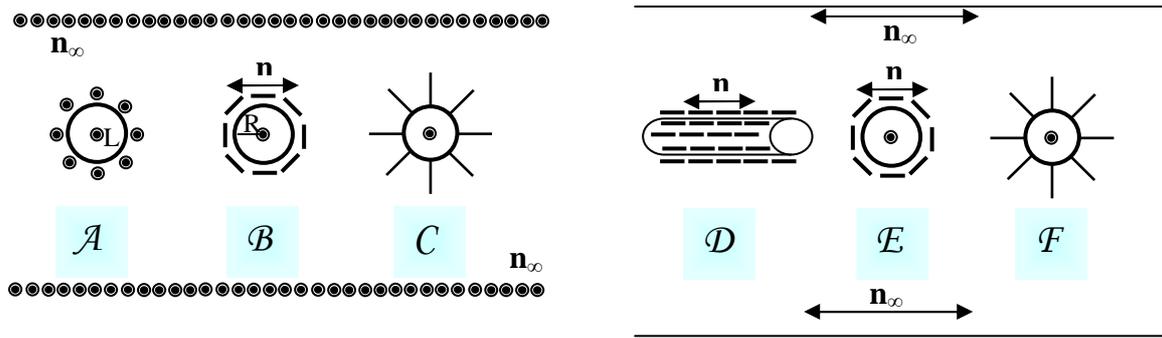


Figure 2.8 – (\mathcal{A}, \mathcal{D}) Ancrage longitudinal ; (\mathcal{B}, \mathcal{E}) ancrage circulaire ; (\mathcal{C}, \mathcal{F}) ancrage homéotrope. ($\mathcal{A}, \mathcal{B}, \mathcal{C}$) Conditions d'ancrage fort. L'axe long L du cylindre, vu en coupe, est parallèle à l'axe nématique et de dimension infinie [Brochard, 1970]. ($\mathcal{D}, \mathcal{E}, \mathcal{F}$) Conditions d'ancrage faible. L'axe long L du cylindre, vu en coupe, est perpendiculaire à l'axe nématique, sauf dans le cas (\mathcal{D}) [Burylov, 1990, 1994].

L'ancrage longitudinal s'avère ainsi être un cas particulier parce que, pour des raisons de symétrie, la configuration de plus faible énergie correspond, indépendamment de la force d'ancrage, à celle décrite initialement par Brochard et de Gennes (Figure 2.8 \mathcal{A}, \mathcal{D}). En utilisant une analogie avec l'électrostatique, ceux-ci prédisent que l'énergie du système est proportionnelle dans ce cas au carré de l'angle formé par l'axe long de la particule avec l'axe nématique, relation vérifiée de manière expérimentale trente-quatre ans plus tard par Lapointe *et al.* [Lapointe, 2004].

D'autres expériences ont en outre montré que l'alignement des nanotubes de carbone est amélioré lorsque ceux-ci sont dispersés dans des cristaux liquides nématiques thermotropes [Lynch, 2002 ; Dierking, 2005 ; Lagerwall, 2007]. Dans ces systèmes, le diamètre des nanotubes est très faible devant la longueur d'extrapolation de l'ancrage $\xi = K/W$, si bien que la tension de surface anisotrope semble dominer le couplage entre les nanotubes de carbone et la phase nématique [van der Schoot, 2008].

Toutefois, les travaux de Brochard et de Gennes, et de Burylov et Raikher, sont des études théoriques bidimensionnelles qui considèrent des cylindres de longueur infinie et qui ne tiennent donc pas compte des effets de bord et des éventuels défauts existant à la surface des cylindres.

Plus récemment, des simulations se sont particulièrement focalisées sur l'étude des défauts autour de particules de géométrie cylindrique, les interactions et la stabilité des structures tridimensionnelles formées, dans des nématiques confinés et dans le cas d'un ancrage homéotrope fort à la surface des particules [Andrienko, 2002, 2003 ; Cheung, 2008 ; Hung, 2006, 2009a]. Les résultats des travaux de Hung reproduisent non seulement les simulations d'Andrienko *et al.* et de Cheung *et al.*, mais ils donnent aussi des informations supplémentaires comme l'influence du rapport d'anisotropie et de la taille des objets (micrométriques ou nanométriques) sur le potentiel

d'interaction de paire, ainsi que sur la topologie du champ du directeur autour d'une paire de sphérocyllindres [Hung, 2006, 2009a]. Dans des conditions d'ancrage homéotrope fort, ceux-ci exhibent, autour de leur axe de symétrie, un anneau de Saturne, contenu dans un plan dont la normale est parallèle à l'axe nématique, ce qui correspond à la configuration de plus basse énergie. Dans ce plan, le potentiel d'interaction de paire, de l'ordre du millier de $k_B T$ même à l'échelle nanométrique, est moins élevé lorsque les particules s'approchent linéairement par les extrémités que parallèlement par les côtés. De plus, quand les particules s'approchent latéralement, l'énergie d'interaction augmente avec leur rapport d'aspect (ratio grand axe/axe court des bâtonnets). La topologie du champ du directeur autour d'une paire de sphérocyllindres est exactement la même que pour une paire de sphères [Guzmán, 2003 ; Araki, 2006 ; Ravnik, 2007]. Hung a également considéré l'influence de la taille en étudiant le cas de sphérocyllindres nanométriques. À cette échelle, un défaut hyperbolique enchevêtré, nucléé dans le plan médian entre les faces latérales ou les extrémités des bâtonnets, est perpendiculaire à l'anneau de Saturne englobant les deux particules (Figure 2.9A, schémas de gauche) ; dans le cas micrométrique, il s'agit d'un défaut enchevêtré en forme de huit (Figure 2.9B, schémas de droite).

À notre connaissance, la seule étude à caractère expérimental sur des objets cylindriques a été menée par Tkalec *et al.* [Tkalec, 2008]. Dans leurs expériences, les conditions d'ancrage homéotrope fort à la surface des cylindres de verre micrométriques, suspendus dans un cristal liquide nématique thermotrope confiné (c'est-à-dire dans des cellules d'épaisseur du même ordre de grandeur que la taille des cylindres), induisent soit un défaut ponctuel de symétrie hyperbolique situé à proximité d'un bord de la particule, alors orientée parallèlement à l'axe nématique (Figure 2.9C), soit un anneau de Saturne autour de son axe de symétrie, orienté perpendiculairement à l'axe nématique (Figure 2.9D). Comme nous l'avons déjà discuté dans le cas d'inclusions sphériques, les conditions aux limites fixent la topologie du champ du directeur à la surface des cylindres. Comme ces derniers constituent des défauts à configuration radiale, de charge topologique $Q = 1$, un autre défaut de charge topologique identique est donc nécessaire pour satisfaire la condition de charge topologique $Q = 0$ à l'infini (nématique uniforme). L'entité formée par un cylindre et un hérisson hyperbolique a une symétrie de dipôle topologique, et un cylindre entouré d'un anneau de Saturne a une symétrie de quadripôle topologique. Les structures formées par des dipôles ou quadripôles sont ainsi identiques à celles déjà rapportées pour des particules sphériques : on observe des chaînes de dipôles parallèles à l'axe nématique (Figure 2.9C) et des agrégats de quadripôles inclinés par rapport à l'axe nématique (Figure 2.9D).

Enfin, nous terminons cet état de l'art en citant les travaux expérimentaux de Lapointe *et al.* et les simulations de Hung *et al.*, concentrés sur des formes atypiques de particules, comme des cubes ou encore des prismes [Hung, 2009b ; Lapointe, 2009]. Les objets de Hung sont

nanométriques, avec des conditions d'ancrage homéotrope à leur surface, alors que ceux de Lapointe sont micrométriques et tronqués, avec des conditions d'ancrage planaire à leur surface. Ce dernier montre principalement que les distorsions à la surface des prismes génèrent des interactions dipolaires, induisant la formation de chaînes perpendiculaires à l'axe nématique, alors que les distorsions à la surface des cubes génèrent des interactions quadripolaires, induisant la formation d'agrégats dans lesquels l'axe joignant les centres de masse des particules est incliné par rapport à l'axe nématique (Figure 2.9B).

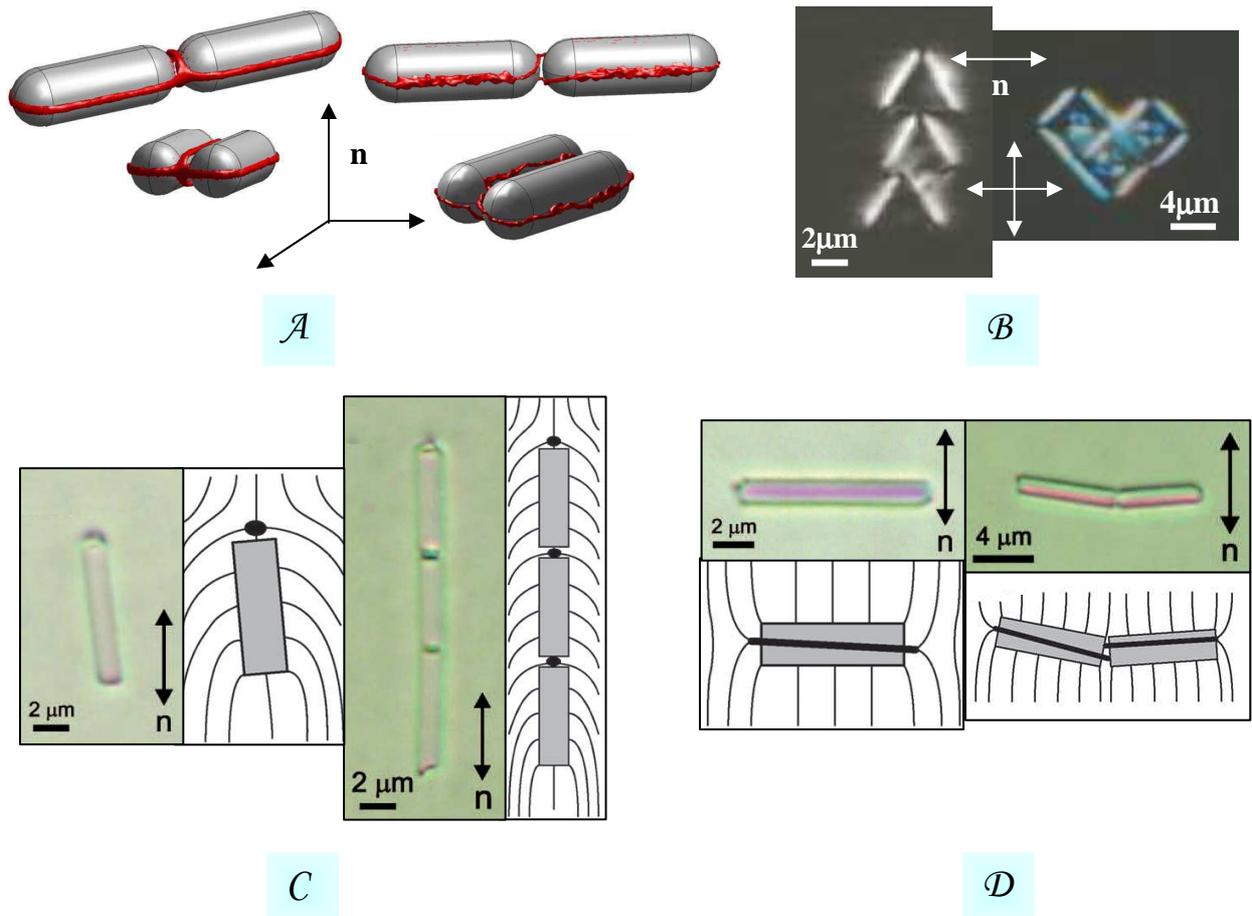


Figure 2.9 – Comportement de particules anisotropes dans un cristal liquide nématique confiné, avec des conditions d'ancrage homéotrope fort à leur surface. (A) Défaut hyperbolique enchevêtré situé entre deux sphérocyllindres nanométriques agencés linéairement ou latéralement (dessins de gauche); défaut hyperbolique en forme de huit englobant deux sphérocyllindres micrométriques agencés linéairement ou latéralement (dessins de droite) [Hung, 2009a]. (B) Conditions d'ancrage planaire : chaîne dipolaire de prismes tronqués et agrégat quadripolaire de cubes tronqués [Lapointe, 2009]. (C) Cylindre de verre et hérisson hyperbolique formant un dipôle topologique (figure de gauche) ; chaîne de dipôles parallèle à l'axe nématique (figure de droite). (D) Cylindre de verre entouré d'un anneau de Saturne formant un quadripôle topologique (figure de gauche) ; chaîne de quadripôles perpendiculaire à l'axe nématique (figure de droite) [Tkalec, 2008].

3. Problématique des travaux de thèse

Avant que ne débute cette thèse, le comportement d'une assemblée de particules anisotropes micrométriques en phase cristal liquide nématique n'avait pas été étudié expérimentalement. De même, le comportement de colloïdes nanométriques aussi bien sphériques que non-sphériques en phase nématique constitue un champ d'investigation encore largement ouvert. Aussi nous avons orienté ces travaux de thèse dans ces deux directions.

Le premier axe de recherche concerne donc l'influence de la forme de particules anisotropes sur leur comportement en phase cristal liquide nématique. À l'heure où nous rédigeons ces lignes, nous venons de voir que seulement deux études à caractère expérimental ont été réalisées : celles avec des cylindres de verre [Tkalec, 2008], ou encore celles avec des prismes ou cubes tronqués, ces dernières montrant clairement que la forme a des conséquences sur la symétrie des interactions élastiques et donc sur l'organisation colloïdale [Lapointe, 2009].

C'est ce que nous allons également voir au chapitre III. Nous nous sommes en effet intéressés à la façon dont le comportement collectif de particules sphériques micrométriques, qui est par ailleurs bien compris, évolue lorsque celles-ci sont transformées en ellipsoïdes ou encore en disques, avec des conditions d'ancrage homéotrope ou planaire à leur surface.

Le deuxième axe que nous développons au chapitre IV concerne l'effet d'une diminution de taille de particules sphériques sur leur comportement en phase nématique. Nous avons vu que Škarabot *et al.* ont récemment observé que des nanoparticules de 125nm de diamètre, dans des conditions d'ancrage homéotrope, formaient des structures de même symétrie que celles réalisées par des microparticules. Au contraire, Koenig *et al.*, qui ont mesuré des potentiels d'interaction élastique de paire entre nanoparticules de 169nm de diamètre inférieur à $4 k_B T$, ont montré que des suspensions nématiques thermodynamiquement stables pourraient être obtenues.

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés au comportement d'une assemblée de nanoparticules, que nous avons comparé avec le comportement de collections de particules de taille plus grande, notamment dans des conditions d'ancrage planaire. Nous avons également approfondi cette étude en nous intéressant, d'une part, au mouvement brownien des objets sphériques en fonction de la taille de ces derniers, à la fois dans des conditions d'ancrage planaire et homéotrope, et d'autre part, à l'effet de forme à l'échelle nanométrique, avec des résultats très préliminaires sur le comportement de nanoellipsoïdes en phase nématique.

CHAPITRE III

Comportement de particules micrométriques anisotropes au sein de cristaux liquides nématiques lyotropes : effet de forme

D'après l'état de l'art que nous venons d'établir, des gouttes ou particules sphériques dispersées dans des cristaux liquides nématiques s'organisent en structures dont la symétrie dépend des conditions d'ancrage du directeur \mathbf{n} à leur surface. Récemment, Tkalec *et al.* et Lapointe *et al.* ont observé le même type de phénomène avec des particules anisotropes de forme cylindrique [Tkalec, 2008] ou plus atypique encore [Lapointe, 2009]. Bien que de nombreuses simulations numériques aient prédit le comportement de sphérocyndres [notamment Hung, 2009a], leurs expériences s'avèrent à l'heure actuelle les seules à s'être intéressées au comportement d'objets non-sphériques dans des cristaux liquides nématiques.

Dans le but d'enrichir les connaissances dans ce domaine, nous avons étudié dans ce chapitre l'effet d'un changement de forme de colloïdes micrométriques, initialement sphériques, sur leur comportement au sein de mésophases nématiques lyotropes. Qu'advient-il de sphères transformées en objets ellipsoïdaux ? Ou en objets discoïdes ? Quel est l'effet de l'ancrage (planaire ou homéotrope) sur la structuration de ce type d'objets ? Ce sont ces questions auxquelles nous allons essayer de répondre.

Tout d'abord, nous expliquerons les méthodes adoptées pour fabriquer des particules ellipsoïdales et discoïdes. Ensuite, nous nous pencherons de manière assez succincte sur les propriétés physiques du système cristal liquide utilisé avant de nous focaliser sur ce qui constitue le cœur de ce chapitre, à savoir le comportement de suspensions d'ellipsoïdes prolates micrométriques dans des mésophases nématiques, avec des conditions d'ancrage planaire et homéotrope à leur surface. Enfin, des expériences préliminaires réalisées sur des dispersions de particules discoïdes avec des conditions d'ancrage homéotrope seront présentées.

1. Fabrication des particules anisotropes

1.1. Ellipsoïdes prolates

Le procédé initialement mis au point par Ho *et al.*, repris et développé plus amplement par la suite par Champion *et al.*, a été adopté pour réaliser des ellipsoïdes prolates [Ho, 1993 ; Champion, 2007]. Dans cette technique, ces derniers sont obtenus par déformation uniaxiale de particules de polymère sphériques, induite par étirement mécanique dans une direction donnée du film polymère dans lequel elles sont suspendues. Ce procédé d'étirement nécessite de travailler à une température supérieure aux températures de transition vitreuse T_g de la matrice filmogène et du matériau polymère constituant les particules. En-dessous de cette température, les polymères sont en effet dans un état figé de type solide élastique très peu déformable, qui rompt à de très faibles taux d'allongement et pour des contraintes assez élevées. Au-dessus de T_g , ils ont le comportement d'un fluide viscoélastique et peuvent subir une déformation plastique jusqu'à des taux d'allongement importants. Une fois les particules étirées, la température est abaissée en-dessous de la T_g du polymère constituant ces dernières pour qu'il transite de nouveau vers un état solide qui fige ainsi de manière définitive la forme ellipsoïdale. Ce procédé peut être appliqué à une gamme assez large de tailles de particules, allant de la centaine de nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres.

En ce qui concerne l'étude présentée dans ce chapitre, les sphères de départ sont des particules commerciales de polystyrène (PS) (achetées à Polysciences©), de 2 μm de diamètre. La température de transition vitreuse du PS est d'environ 100°C. L'alcool polyvinylique (PVA) a par ailleurs été utilisé comme matrice filmogène. Les différentes étapes du protocole expérimental pour la mise en œuvre des ellipsoïdes prolates sont schématisées sur la figure 3.1 et détaillées dans la suite.

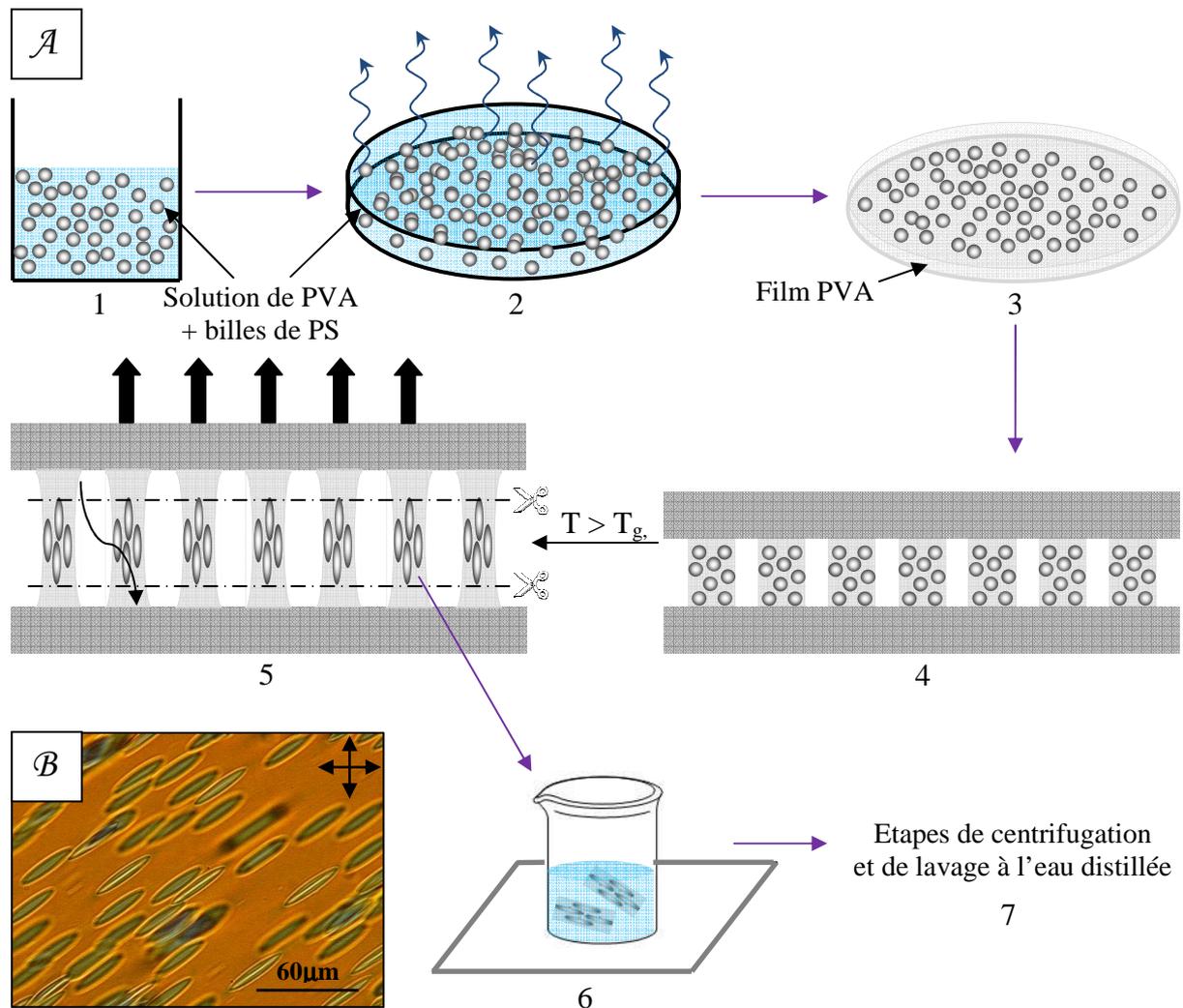


Figure 3.1 – (A) Description schématique du protocole expérimental pour la mise en œuvre des particules ellipsoïdales. Les différentes étapes sont décrites dans le texte ci-après. (B) Photo de microscopie optique des ellipsoïdes prolates étirés dans le film polymère.

Étape 1 – Les billes de PS sont tout d’abord dispersées dans 25 g d’une solution aqueuse de PVA (FLUKA®). La fraction massique en particules est d’environ 0,1 %. La solution de PVA est constituée à 6 % en masse de PVA, de masse moléculaire moyenne en poids M_w comprise entre 120000 et 160000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Étape 2 – La suspension est ensuite versée dans une boîte de pétri de 8 cm de diamètre, disposée dans une étuve à 50°C pendant 16 heures afin d’évaporer l’eau.

Étape 3 – Après ce temps de séchage, le film est solide, homogène et assez souple. Son épaisseur, mesurée de manière grossière à l’aide d’un pied à coulisse, est de l’ordre de 500 μm . Sa masse est d’environ 2 g, ce qui signifie qu’il est encore constitué d’à peu près 1,9 g d’eau. On peut en

effet sentir au toucher qu'il est encore humide. Cette humidité confère au film une grande souplesse et la propriété d'être déformable à mains nues, ce qui nous permet de le démouler sans l'endommager. L'eau joue en effet le rôle de plastifiant et abaisse de ce fait sa température de transition vitreuse qui est alors inférieure à la température ambiante. Si le film est complètement sec, c'est-à-dire seulement constitué de PVA et des billes de PS piégées, il est rigide et très cassant. Ses propriétés sont alors voisines de celles du PVA pur ($T_g \approx 85^\circ\text{C}$) qui est semi-cristallin. Dans cet état de solide élastique, il est impossible de démouler le film sans l'endommager.

Étape 4 – Ce film est ensuite découpé en bandes de dimensions $L \times l = 2,5 \text{ cm} \times 1,5 \text{ cm}$, disposées entre les mâchoires d'un appareil de traction encastré dans une étuve. Seule la mâchoire du haut est mobile. La température est alors élevée et atteint 114°C (supérieure à la T_g du PS) au bout de 1h30. Avant étirement, la température est bien homogène dans l'enceinte.

Étape 5 – Les bandes sont étirées à une vitesse de $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, jusqu'à ce que l'allongement désiré soit atteint. Le choix de l'allongement final fixe le rapport d'anisotropie k (rapport de longueur entre l'axe long et l'axe court) des ellipsoïdes.

Pour repérer les zones de déformations homogènes, les bandes sont initialement quadrillées (carrés de $0,2 \text{ cm} \times 0,2 \text{ cm}$). Après étirement, seules les sections rectangulaires dont les longueurs correspondent au pourcentage d'allongement réalisé sont récupérées. Ces sections sont localisées sur la partie centrale des bandes. Sur la figure 3.1B, la photo de microscopie optique entre polariseur et analyseur croisés d'une section prise au centre d'une bande étirée montre que les ellipsoïdes sont bien homogènes dans cette zone. Nous avons ici étiré des sphères de PS de $10 \mu\text{m}$ de diamètre pour faciliter l'observation des ellipsoïdes dans les films étirés. Les clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) de la figure 3.2 montrent également que l'étirement de billes de PS de $2 \mu\text{m}$ de diamètre permet d'obtenir avec cette méthode des ellipsoïdes (ici de deux rapports d'aspect différents) très homogènes.

Une fois étirés, les films sont refroidis à température ambiante de façon à figer la forme ellipsoïdale des particules de PS.

Avant de procéder aux deux dernières étapes, ce protocole est répété trois fois afin d'obtenir des ellipsoïdes en quantité suffisante.

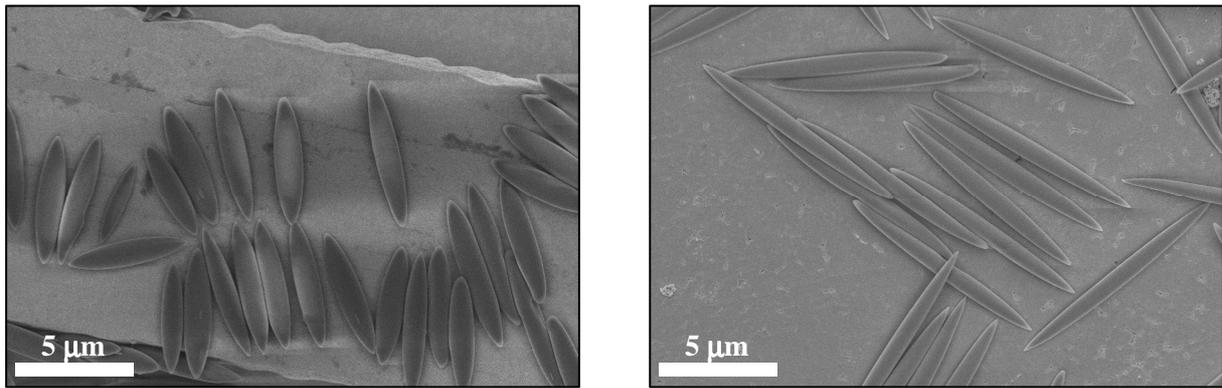


Figure 3.2 – Clichés de MEB d'ellipsoïdes de rapports d'aspect différents, obtenus après étirement de billes de PS de 2μm de diamètre.

Étape 6 – Les zones centrales où les déformations ont été homogènes sont récupérées et dissoutes dans de l'eau distillée à $T = 50^{\circ}\text{C}$.

Étape 7 – La solution obtenue est alors centrifugée afin de faire sédimenter les latex et éliminer la phase supérieure riche en PVA. Plusieurs cycles de lavage à l'eau distillée sont réalisés afin d'éliminer au maximum les traces de PVA. Toutefois, il est plus que probable qu'une couche de PVA reste adsorbée à la surface des ellipsoïdes, même après ces plusieurs cycles de lavage. Il s'avèrera donc nécessaire de tester l'effet éventuel de la présence de PVA à la surface des particules en comparant par exemple le comportement dans l'hôte cristal liquide de sphères ayant subi le même protocole opératoire que les ellipsoïdes (sauf l'étirement) avec celui de sphères « pures ».

Des extraits secs sont par ailleurs réalisés pour déterminer la fraction massique ϕ_m en particules contenue dans les dispersions de 3 mL de volume final. Nous obtenons typiquement $\phi_m \approx 0,1\%$ pour tous les lots.

Enfin, pour les caractériser, les ellipsoïdes sont déposés à une interface fluide eau – air et sont observés à l'aide d'un microscope optique. Ces derniers sont contenus dans le plan de l'interface si bien que l'erreur sur la projection est très faible dans ce cas. Sur les photos de la figure 3.3 prises à l'interface eau - air, les ellipsoïdes de même rapport d'aspect k sont regroupés en chaînes au sein desquelles ils sont agencés côte-à-côte. De telles structures sont le résultat d'interactions capillaires de très haute énergie ($\sim 10^6 k_B T$) entre particules qui déforment initialement l'interface en leur voisinage, et ne sont observées que lorsque les ellipsoïdes sont de même taille et de même rapport d'aspect [Loudet, 2006, 2009, 2011], ce qui souligne l'homogénéité des lots obtenus. La table I ci-après récapitule les dimensions des ellipsoïdes utilisés dans notre étude, moyennées sur un échantillon de soixante-dix particules pour chaque lot.

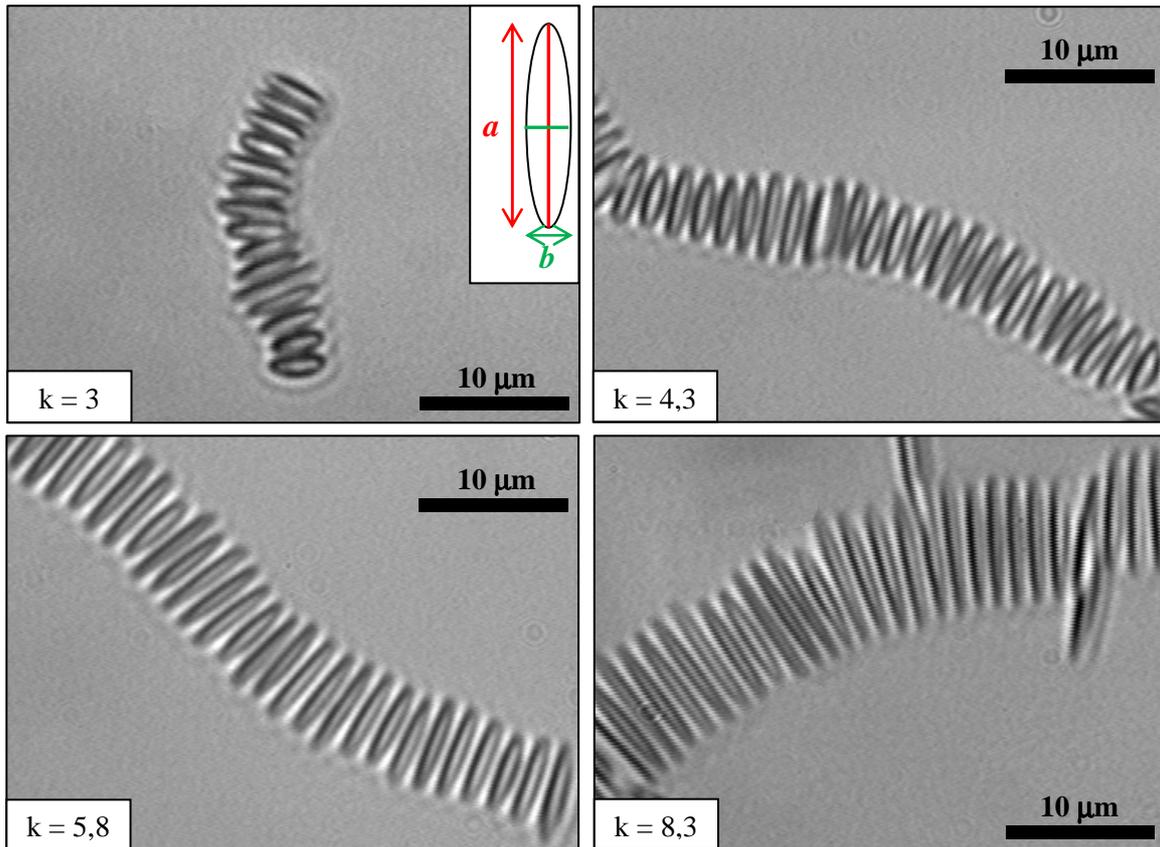


Figure 3.3 – Photos de microscopie optique de particules ellipsoïdales de différents rapports d’aspect k déposées à l’interface eau – air. Les chaînes observées sont le résultat d’interactions capillaires très fortes entre particules [Loudet, 2006, 2009, 2011].

Table I – Dimensions des ellipsoïdes utilisés dans notre étude.

k	Axe long a^* (μm)	Axe court b^* (μm)	$\frac{ V_E - V_S }{V_S}^{**}$
$3,0 \pm 0,8$	$4,2 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,2$	2,9%
$4,3 \pm 0,7$	$5,2 \pm 0,4$	$1,2 \pm 0,1$	6,4%
$5,8 \pm 0,7$	$6,4 \pm 0,3$	$1,1 \pm 0,1$	3,2%
$8,3 \pm 1,1$	$8,3 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	3,8%

* cf. insert de la figure 3.3

** $V_E = \pi ab^2/6$ et $V_S = \pi d^3/6$ sont respectivement les volumes de l’ellipsoïde considéré et de la sphère de départ ($d = 2\mu\text{m}$)

D’après la table I, on constate que le volume moyen des ellipsoïdes est égal au volume des sphères de départ aux erreurs de mesure près. L’étirement s’effectue en effet à volume constant puisque les particules sont déformées dans un état fluide (environ quatorze degrés au-dessus de la température de transition vitreuse du PS) [Ho, 1993].

1.2 Disques

La fabrication de particules de forme discoïde nécessite, contrairement à précédemment, d'étirer simultanément dans deux directions orthogonales la matrice filmogène dans laquelle sont suspendues les billes de PS. Pour ce faire, un dispositif expérimental constitué de deux bras mécaniques orthogonaux, encastrés dans une étuve, sur lesquels est placé un jeu de cinq mâchoires montées en parallèle, a été mis au point très récemment par la cellule instrumentation et l'atelier mécanique du CRPP (Figure 3.4A).

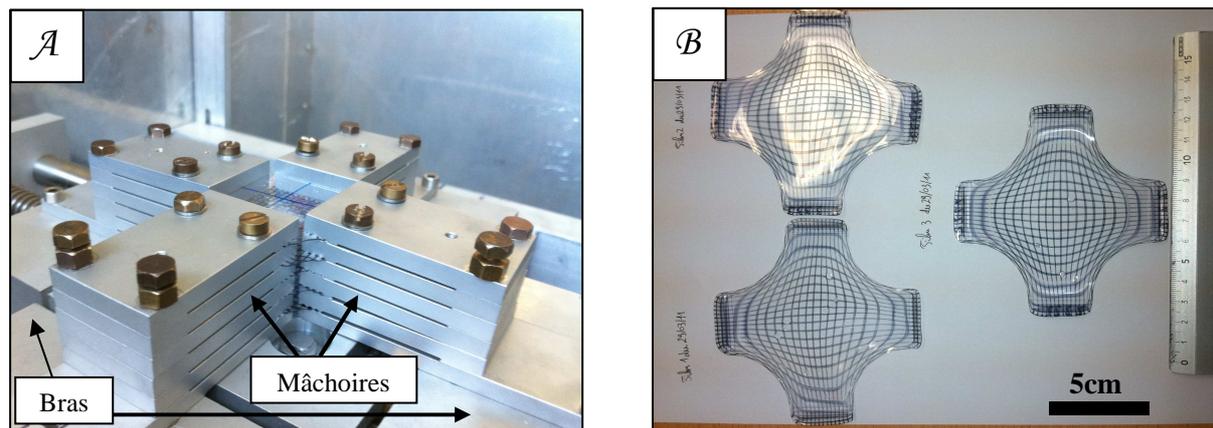


Figure 3.4 – (A) Montage d'étirement 2D pour la réalisation de particules discoïdes. (B) Films après étirement. Les lignes matérialisent les déformations (quadrillage initialement constitué de carrés de 0,2 cm \times 0,2 cm).

Même si les étapes restent essentiellement les mêmes, le protocole expérimental précédent a dû être modifié pour élaborer des disques de grand diamètre et particulièrement fins. À l'étape 1, la solution de PVA a désormais une concentration de 10 % en masse de PVA ($120000 \leq M_w \leq 160000 \text{ g.mol}^{-1}$). Cet ajustement s'est avéré nécessaire afin qu'il y ait assez de matière pour pouvoir étirer le film PVA à de très grands taux d'allongement. À l'étape 4, aux vues de la géométrie du montage, les films secs sont découpés en octogones dont les côtés, destinés à être serrés dans les mâchoires, ont une longueur de 2,8 cm, et les autres une longueur de 1,5 cm. Nous avons procédé ainsi après avoir observé que, à cause certainement de contraintes concentrées dans les angles de films carrés, ces derniers se déchiraient toujours préférentiellement à partir de ces zones au cours de l'étirement 2D. Ce dernier a par ailleurs été effectué à une vitesse de 0,1 mm.s⁻¹ sur chaque axe, et à une température de 130°C.

Toutes ces conditions ont permis d'étirer en parallèle des films d'épaisseur d'environ 500 μm (mesurée au pied à coulisse) jusqu'à 175 % d'allongement sur chaque axe. Au final, ils ont une épaisseur inférieure à 100 μm , et sont tous déformés de la même façon, comme on peut le voir sur la photo B de la figure 3.4. Cependant, les zones étirées, visualisées à l'aide d'un quadrillage d'unités initialement carrées de 0,2 cm \times 0,2 cm, ne sont pas homogènes. Elles le sont près du centre, mais

on sélectionne une zone plus large afin de récupérer davantage de particules. De ce fait, ces dernières ont une distribution en tailles assez large, comme on peut le constater sur le cliché MEB de la figure 3.5A. Sur la figure 3.5B, on peut observer qu'elles sont par ailleurs très fines. En supposant par exemple que la particule sur ce dernier cliché est un disque parfait de rayon $R \approx 2 \mu\text{m}$ et d'épaisseur e uniforme, et que le volume de la sphère initiale, de rayon $R_s = 1 \mu\text{m}$, est conservé au cours de l'étirement, on peut estimer que : $e = 4R_s^3/3R^2 \approx 330\text{nm}$.

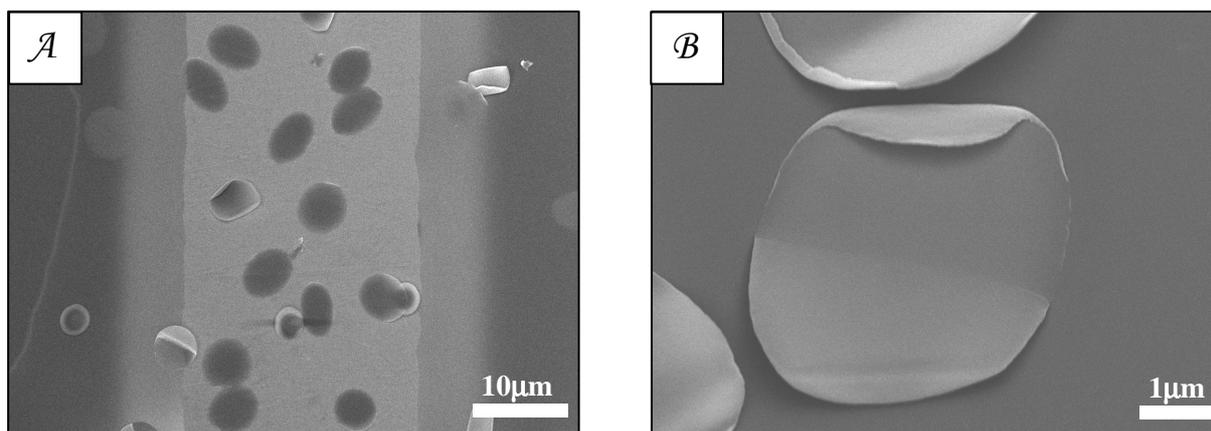


Figure 3.5 – (A-B) Clichés de MEB de disques obtenus après étirement 2D.

2. Choix du solvant cristal liquide

Dans la plupart des travaux menés dans le domaine des « colloïdes nématiques », le cristal liquide utilisé appartient à la famille des thermotropes. Dans ce cas, il est généralement indispensable de traiter chimiquement la surface des particules pour les rendre compatibles avec les molécules mésogènes du cristal liquide nématique dans lequel on souhaite les incorporer. Ayant à disposition des particules présentant une affinité chimique pour l'eau (puisqu'elles y restent parfaitement dispersées au cours du temps), utiliser un cristal liquide lyotrope aqueux comme solvant pour ces colloïdes anisotropes va nous permettre d'éviter tout traitement chimique de surface. En revanche, nous ne pourrions pas nous servir de l'arsenal des techniques utilisées dans le cas des cristaux liquides thermotropes pour contrôler l'alignement du directeur \mathbf{n} près des surfaces. Néanmoins, comme nous l'expliquerons au paragraphe suivant, il est en théorie possible de contrôler la nature de l'ancrage à la surface des particules en jouant sur la forme des micelles mésogènes constituant la phase nématique. C'est pourquoi nous avons choisi de travailler avec un cristal liquide lyotrope, en l'occurrence le système à base d'eau, de SDS et de décanol (DeOH) dont le diagramme de phases présente deux domaines nématiques se différenciant notamment par la forme des micelles constitutives et donc, comme nous le verrons, par leur orientation privilégiée près des surfaces.

Dans ce qui suit, nous faisons un état de l'art succinct sur les propriétés structurales, optiques, magnétiques et rhéologiques des deux phases nématiques de ce système lyotrope, et nous nous intéresserons également à l'origine de la géométrie de l'ancrage observé pour ces mésophases lyotropes près des surfaces.

2.1. Diagramme de phases du système eau/SDS/DeOH et structure des mésophases nématiques

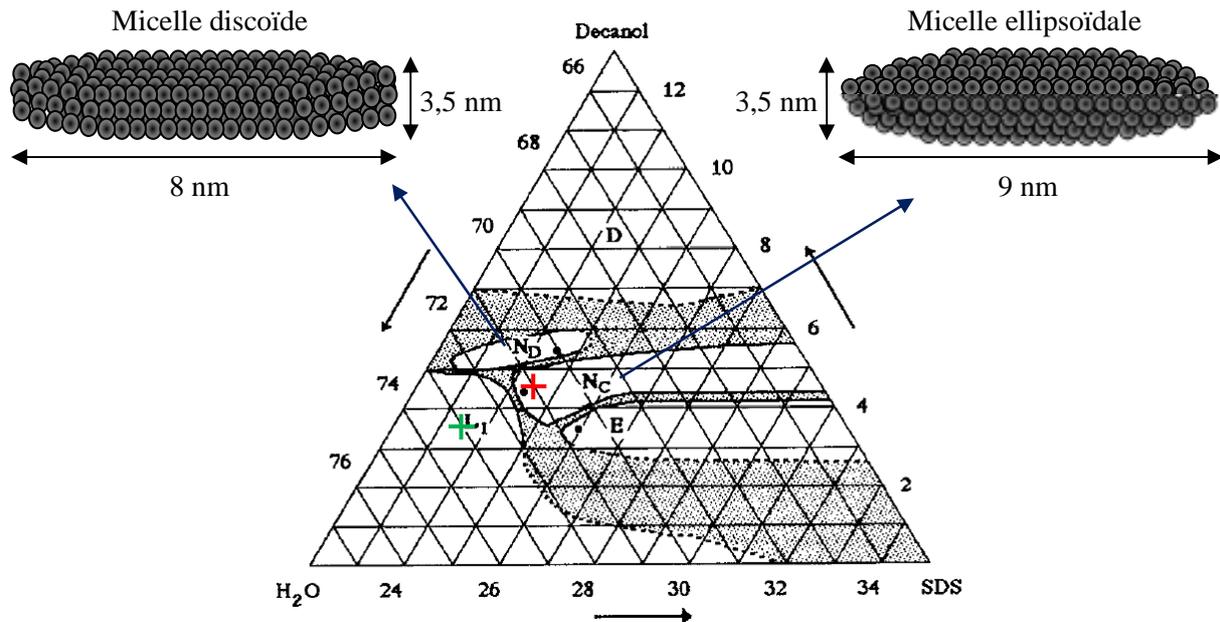


Figure 3.6 – Diagramme de phases partiel (exprimé en pourcentage massique) du système lyotrope eau/SDS/DeOH à $T = 25^\circ\text{C}$ présentant une phase lamellaire notée D, une phase nématique discotique notée N_D , une phase nématique calamitique notée N_C , une phase micellaire isotrope notée L_1 , et une phase hexagonale notée E [Quist, 1992]. Les croix rouge et verte indiquent respectivement les compositions des phases N_C et N_D de notre étude. Les schémas à gauche et à droite du diagramme de phases représentent respectivement des micelles discoïde et ellipsoïdale directes (les billes symbolisent les têtes polaires du SDS et du DeOH). Leurs dimensions sont extraites des travaux de Nesrullajev [Nesrullajev, 2010].

La partie du diagramme de phases du système ternaire eau/SDS/DeOH, réalisée à $T = 25^\circ\text{C}$ par Quist *et al.* et donnée sur la figure 3.6 ci-dessus [Quist, 1992], présente un domaine nématique calamitique, noté N_C , ainsi qu'un domaine nématique discotique, noté N_D , de dimension beaucoup plus étroite dans le diagramme. Ces deux phases nématiques, qui existent par ailleurs dans d'autres systèmes lyotropes, ont été caractérisées par diffusion des rayons X et des neutrons [Amaral, 1979, 1987, 1988 ; Hendriks, 1983], résonance magnétique nucléaire [Quist, 1992], ou encore récemment par des mesures de conductivité électrique sous écoulement [Nesrullajev, 2010], dans le but notamment de déterminer le plus précisément possible la forme et la taille des micelles constituant

chacune des phases. Ces études ont permis de montrer, d'une part, que la phase N_C est constituée de micelles ellipsoïdales, et, d'autre part, que la phase N_D est constituée, comme son nom l'indique, de micelles discoïdales (Figure 3.6). Dans le système lyotrope eau/SDS/DeOH, l'épaisseur des micelles discoïdales et le diamètre central des micelles ellipsoïdales sont tous deux d'environ 3,5 nm. Le diamètre des disques est d'environ 8 nm et la longueur des ellipsoïdes de 9 nm environ [Nesrullajev, 2010]. Ces dimensions sont comparables aux tailles typiques de micelles des phases nématiques d'autres systèmes lyotropes, comme par exemple celui à base d'eau, de décylsulfate de sodium et de décanol, ou encore celui à base d'eau, de laurate de potassium et de décanol [Amaral, 1979 ; Hendrikx, 1983]. L'axe directeur du nématique est donc parallèle à la direction moyenne des grands axes des micelles ellipsoïdales dans la phase N_C , et parallèle à la normale aux micelles discoïdales dans la phase N_D .

2.2. Propriétés physiques

2.2.1. Propriétés optiques

Les phases N_C et N_D du système lyotrope eau/SDS/DeOH sont faiblement biréfringentes. À 298 K, la différence $\Delta n = n_E - n_O$ (cf. Chap.1, §2.2.1) est respectivement égale à -0,004 et +0,004 pour les phases N_C et N_D [Yildiz, 2008], qui sont des valeurs beaucoup plus faibles que celles mesurées dans les phases thermotropes (par exemple, la biréfringence du 5CB est de 0,17 à 298 K [Li, 2004]). Au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés, lorsqu'une goutte de phase N_C est observée entre lame et lamelle (espacées d'environ 20 μm), celle-ci affiche une texture biréfringente de type « Schlieren » (Figure 3.7A). Au contraire, la phase N_D apparaît noire, comme un liquide isotrope, et ce, même en tournant la platine du microscope (Figure 3.7B).

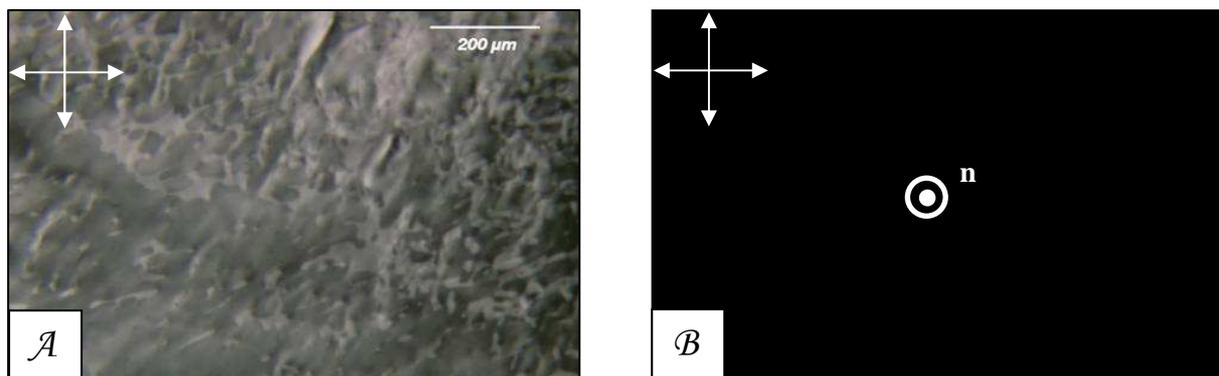


Figure 3.7 – Observations au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés d'une goutte de (A) phase N_C et (B) phase N_D , observées entre lame et lamelle séparées de 20 μm environ.

La phase N_D illustre ici parfaitement le cas où l'angle ψ , défini comme l'angle formé par l'axe nématique avec la direction de propagation de la lumière (cf. chapitre I, §2.2), est nul ou, en tout cas, très petit. Le directeur \mathbf{n} est alors perpendiculaire au plan d'observation dans tout le volume de

l'échantillon observé. Au contraire, la phase N_c reflète quant à elle une situation où l'angle ψ est non nul et où la direction du directeur \mathbf{n} n'est pas la même dans tout le volume. Comme nous allons le voir ci-après, l'orientation de chacune des phases en volume est, de façon non-surprenante, liée à la manière dont celles-ci s'ancrent sur une surface. Notons que pour différencier une phase N_D d'une phase micellaire isotrope en microscopie de polarisation, il suffit de cisailer une goutte d'échantillon placée entre lame et lamelle. Dans le cas de la phase N_D , on observe alors une biréfringence induite par l'orientation spontanée et éphémère du directeur \mathbf{n} dans la direction parallèle au cisaillement. Pour la phase micellaire isotrope, rien de tel ne se produit.

2.2.2. Ancrage des cristaux liquides nématiques lyotropes sur une surface

Au chapitre précédent, nous avons principalement vu que les groupes chimiques présents à la surface de gouttes ou de particules contrôlaient l'orientation des molécules mésogènes sur cette surface. De la même façon, des méthodes empiriques telles que les traitements de surface permettent de contrôler l'orientation en volume des cristaux liquides thermotropes (parmi les plus connus, le dépôt de polyimide sur une surface, ensuite traité mécaniquement à l'aide d'une brosse de velours [Oswald, 2000]). La situation est différente lorsque les mésogènes sont des micelles anisotropes. Ces méthodes de traitement chimique des surfaces ne fonctionnent plus avec les cristaux liquides lyotropes. Comme nous allons le voir dans ce qui suit, l'ancrage des mésophases lyotropes sur une surface est gouverné par l'entropie du système (Figure 3.8).

La force ionique des phases N_c et N_D , qui existent à des concentrations molaires en SDS comprises entre 140 et 200 fois la Concentration Micellaire Critique du SDS ($CMC = 8.10^{-3}M$), est très élevée. La répulsion électrostatique est donc fortement écrantée. La portée de cette répulsion peut être évaluée à partir du calcul de la longueur de Debye κ^{-1} dans des solutions micellaires ioniques, exprimée par la relation suivante [Mondain-Monval, 1996] :

$$\kappa^{-1} = \left\{ \left(\frac{4\pi q^2}{\varepsilon k_B T} \right) [2CMC + Q(C_s - CMC)] \right\}^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.1)$$

où Q est la fraction de molécules de tensioactifs chargées d'une micelle (c'est-à-dire le nombre de molécules sur lesquelles les contre-ions chargés ne se sont pas re-condensés, divisé par le nombre total de molécules de tensioactifs dans une micelle), C_s la concentration en tensioactif, ε la constante diélectrique de l'eau et q la charge électrostatique portée par les ions libres en solution. En supposant $Q \approx 25\%$ [Pashley, 1987] et en prenant $C_s = 140 CMC$, on obtient $\kappa^{-1} = 0,2$ nm. Ainsi, dans l'ensemble du domaine nématique, la répulsion électrostatique est effective uniquement à très courte portée, et les interactions entre micelles, de même que les interactions des micelles avec une surface, peuvent être considérées comme étant principalement du type « cœur dur ». L'orientation

des micelles anisotropes par rapport à une surface est alors principalement gouvernée par l'entropie du système. On s'attend ainsi à ce qu'elles s'alignent parallèlement à la surface de façon à minimiser leur volume exclu, et donc maximiser l'entropie du système (Figure 3.8) [Poniewierski, 1988]. L'agencement parallèle aux parois des micelles ellipsoïdales conduit à un ancrage planaire de la phase N_C sur cette paroi (Figure 3.8A, schéma de droite), et celui des micelles discoïdales à un ancrage homéotrope de la phase N_D sur la paroi (Figure 3.8B, schéma de droite). C'est pourquoi elles apparaissent différemment au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés (Figure 3.7).

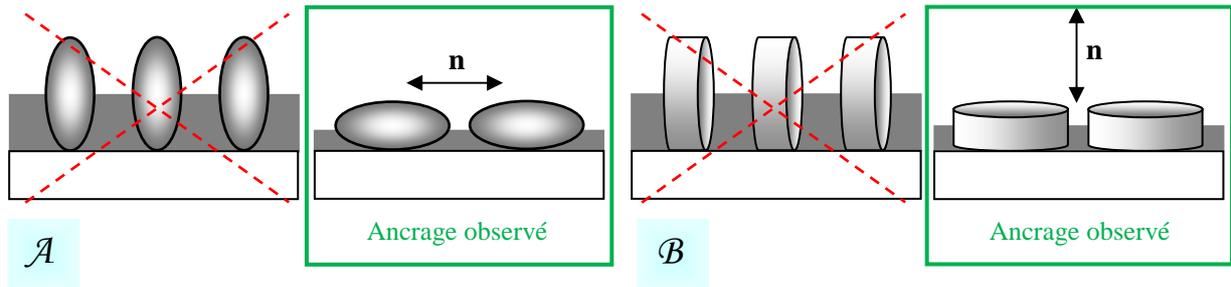


Figure 3.8 – Orientation des micelles ellipsoïdales (A) et discoïdales (B) près d'une surface. Le volume exclu représenté par la zone grise est minimisé lorsque les micelles s'alignent parallèlement à la paroi, entraînant l'ancrage planaire du directeur \mathbf{n} de la phase N_C sur la paroi (A, schéma de droite) et l'ancrage homéotrope du directeur \mathbf{n} de la phase N_D sur la paroi (B, schéma de droite).

Contrairement au cas des cristaux liquides thermotropes, il apparaît donc possible de faire varier la nature de l'ancrage du directeur \mathbf{n} sur la surface des particules, en les dispersant dans l'une ou l'autre des deux phases nématiques présentées : en ancrage planaire dans la phase N_C , et en ancrage homéotrope dans la phase N_D .

2.2.3. Réponse à un champ magnétique

2.2.3.1. Alignement d'un cristal liquide nématique par application d'un champ magnétique

La géométrie d'ancrage planaire d'une phase N_C sur une surface conduit le plus souvent à une orientation dégénérée du directeur \mathbf{n} dans le volume (existence d'une multitude de monodomains nématiques), contrairement à une phase N_D où l'alignement du directeur \mathbf{n} perpendiculairement aux surfaces est homogène sur une épaisseur d'échantillon qui peut aller jusqu'à 1 mm. Comme nous l'avons évoqué précédemment, les méthodes empiriques développées pour orienter les cristaux liquides thermotropes sont inefficaces avec les cristaux liquides lyotropes. Nous avons alors particulièrement mis à profit la propriété d'alignement des cristaux liquides nématiques sous champ magnétique pour orienter de façon uniforme en volume les mésophases N_C

dans certaines expériences présentées dans ce chapitre, et surtout dans les expériences dédiées à l'étude du mouvement Brownien que nous aborderons au chapitre IV.

La réponse d'un cristal liquide nématique à la sollicitation d'un champ magnétique extérieur va dépendre du signe de son anisotropie diamagnétique $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$, où $\chi_{//}$ et χ_{\perp} sont les susceptibilités magnétiques dans les directions respectivement parallèle et perpendiculaire au directeur \mathbf{n} . Sur cette base, les mésophases nématiques lyotropes ont été initialement classées en deux catégories. Le type I regroupe les systèmes dont la différence $\Delta\chi$ est positive ; de telles phases auront tendance à aligner le directeur \mathbf{n} parallèlement à la direction d'application du champ magnétique. Au contraire, le type II réunit les milieux de différence $\Delta\chi$ négative, qui s'orientent dans la direction perpendiculaire à la direction d'application du champ magnétique [Forrest, 1981]. Dans notre système lyotrope, les phases N_C et N_D sont respectivement de type I et de type II [Amaral, 1987, 1988].

Pour orienter la phase N_C , celle-ci est introduite dans un capillaire plat de 1 mm de large et de 100 μm d'épaisseur, qui est ensuite placé dans le champ magnétique de 7 T d'un aimant supraconducteur d'un appareil de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)(Figure 3.9A). Sur la photo de la figure 3.9B prise au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés, immédiatement après qu'une phase N_C a été alignée pendant 14h sous champ magnétique, on observe que le domaine nématique apparaît noir lorsque l'axe du capillaire est parallèle à l'axe du polariseur et s'éclaircit de façon homogène dans toute la cellule lorsque l'on fait tourner l'échantillon (et donc le directeur) par rapport à l'axe du polariseur. D'après ce que nous avons vu au paragraphe 2.2.2 du chapitre I, cela montre que le directeur \mathbf{n} est aligné de façon homogène suivant l'axe du capillaire. Signalons que le monodomaine d'orientation occupe tout le volume du capillaire.

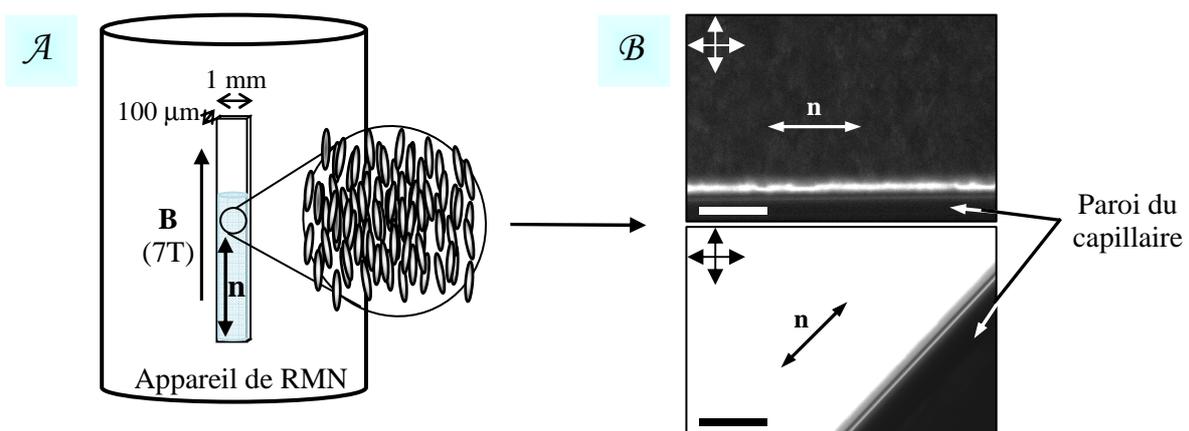


Figure 3.9 – (A) Représentation schématique du dispositif utilisé pour l'alignement sous champ magnétique \mathbf{B} d'une phase N_C . (B) Observations au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés d'une phase N_C immédiatement après alignement sous champ magnétique pendant 14h. Le directeur \mathbf{n} est parallèle à l'axe du capillaire. Ainsi, sur la photo du haut, où le capillaire est orienté parallèlement à l'axe du polariseur, le domaine nématique apparaît noir, et sur la photo du bas, où le capillaire est orienté à 45° par rapport à l'axe du polariseur, la transmission lumineuse est maximale (cf. Chap.1, §2.2). Barres d'échelle : 150 μm .

Néanmoins, comme les expériences de diffusion sont réalisées hors champ magnétique et que la microscopie ne nous renseigne que qualitativement sur l'état d'alignement du système, il nous a paru important de nous assurer, par diffusion des rayons X aux petits angles (DRXPA), que l'alignement du directeur ne se dégradait pas avec un temps caractéristique plus court que celui qui est nécessaire pour faire nos mesures ($\approx 12\text{h}$).

2.2.3.2. Étude de la relaxation de la phase N_c par DRXPA

La technique de diffusion des rayons X aux petits angles (DXPA) constitue un outil majeur pour la caractérisation des milieux colloïdaux. Elle permet notamment d'accéder à des informations sur la taille, la forme, ou encore l'organisation des objets en solution, à des échelles typiquement comprises entre 1 et 100 nm. Dans ce qui suit, nous avons analysé l'évolution de l'orientation résiduelle d'un domaine d'échantillon nématique calamitique (dans un capillaire cylindrique) sur une plage de 24h après son alignement pendant 14h dans le champ magnétique de 7 T précédent.

Pour rappeler brièvement quelques notions de base de la DXPA, on se réfère à la figure 3.10A. Le rayonnement X interagit avec les nuages électroniques des atomes qui constituent la matière qu'il traverse. Lorsqu'un rayonnement incident de vecteur d'onde \mathbf{k}_i traverse un échantillon, des électrons des différents atomes le constituant passent dans un état d'énergie excité et reviennent à leur état fondamental en libérant de l'énergie sous forme de rayonnement : c'est le phénomène de diffusion. Une partie du rayonnement est ainsi diffusée avec un angle de diffusion 2θ . Dans le cas d'une diffusion élastique n'impliquant pas de transfert d'énergie, seule la direction du rayonnement diffusé est modifiée et son module reste inchangé. Ce dernier vaut $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_d| = 2\pi/\lambda$ où λ est la longueur d'onde de la source de rayons X. Le vecteur d'onde de diffusion \mathbf{q} correspond à la différence entre les vecteurs d'onde incident et diffusé, $\mathbf{q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$. Son module est donné par la relation : $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$.

Sur le spectre de diffusion de la figure 3.10B, on observe un pic de diffraction lié à l'ordre nématique à un vecteur d'onde de diffusion $q = 1,03 \text{ nm}^{-1}$ (déterminé à l'aide de la courbe $I(q)$ de la figure 3.10C), ce qui correspond à une distance moyenne entre micelles $d = 2\pi q^{-1} = 6,1 \text{ nm}$, en très bon accord avec la valeur de 6,4 nm rapportée dans la littérature pour le même système [Amaral, 1987]. L'anisotropie du spectre de diffusion, qui présente ici une symétrie par rapport à l'axe vertical du capillaire cylindrique, est caractéristique d'une phase N_c orientée dans cette même direction. L'intensité du signal, exprimée en nombre de coups (photons) reçue par le détecteur, est répartie sur une plage angulaire repérée par l'angle polaire φ . Cette plage reflète le degré d'ordre du domaine nématique étudié, c'est-à-dire l'orientation moyenne du directeur \mathbf{n} par rapport à l'axe vertical. Si la phase N_c n'était pas initialement orientée, le signal serait réparti de façon homogène

sur l'anneau de rayon $q = 1,03 \text{ nm}^{-1}$. La figure 3.10D présente l'intensité (intégrée sur un intervalle $\Delta q = 0,2 \text{ nm}^{-1}$, figure 3.10C) en fonction de φ de deux spectres, acquis sur une durée de 3h, et espacés de 24h dans le temps.

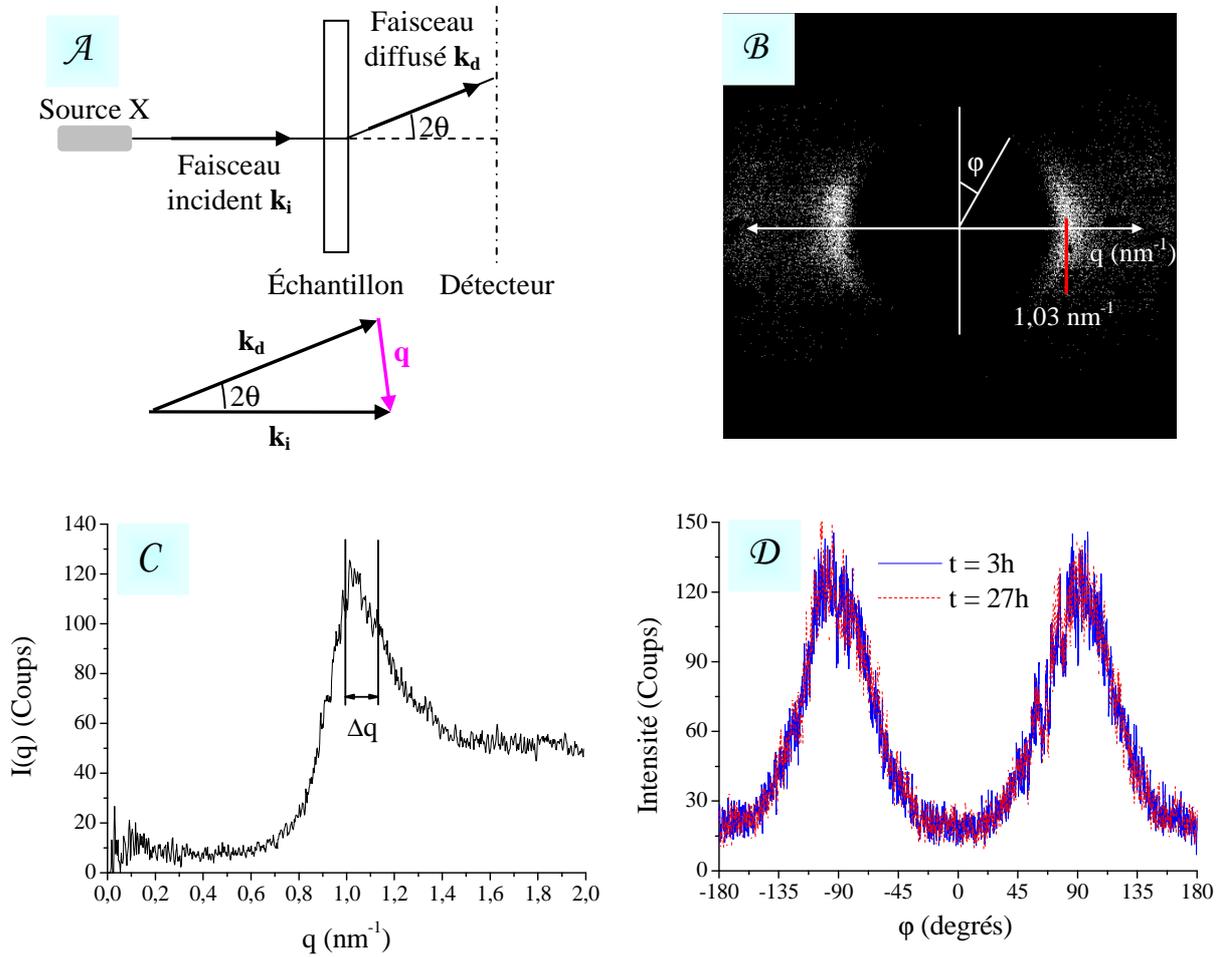


Figure 3.10 – DRXPA effectuée sur une phase N_c initialement orientée sous un champ magnétique de 7 T. (A) Représentation schématique de la diffusion élastique des rayons X par un échantillon. (B) Spectre de diffusion de la phase N_c , 3h après la sortie du capillaire du champ magnétique. (C) Intensité en fonction du vecteur d'onde de diffusion. (D) Intensité intégrée sur l'intervalle Δq en fonction de φ , pour deux spectres espacés de 24h dans le temps.

Les signaux de la figure 3.10D sont parfaitement superposés, montrant ainsi, en bon accord avec l'observation par microscopie des échantillons, que la phase N_c ne se désaligne quasiment pas sur une plage de 24h, temps largement plus long que celui nécessaire à la réalisation des expériences de diffusion dans la phase N_c alignée.

2.2.4. Propriétés rhéologiques

Dans le souci d'appréhender le mieux possible la diffusion des particules dans les phases N_C et N_D , nous avons cherché à caractériser par rhéologie leurs viscosités effectives. Thiele *et al.* ont initialement mis en évidence un comportement rhéofluidifiant sous écoulement de ces systèmes [Thiele, 2001] que nous avons reproduit à plusieurs reprises pour les deux points expérimentaux de notre étude, reportés sur le diagramme de phases précédent (Figure 3.6). Les mesures ont été effectuées sous écoulement en géométrie cône-plan (avec un cône ayant une troncature de 50 μm) avec un rhéomètre AR1000. Un système anti-évaporation est utilisé pour limiter au maximum l'évaporation de l'eau et du décanol sur la durée d'une expérience (environ 15 min). Un système Peltier intégré au rhéomètre permet de réguler la température. Sur les graphes de la figure 3.11 sont reportées les courbes d'écoulement (viscosité η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$) de la phase N_C et de la phase N_D à quatre températures différentes.

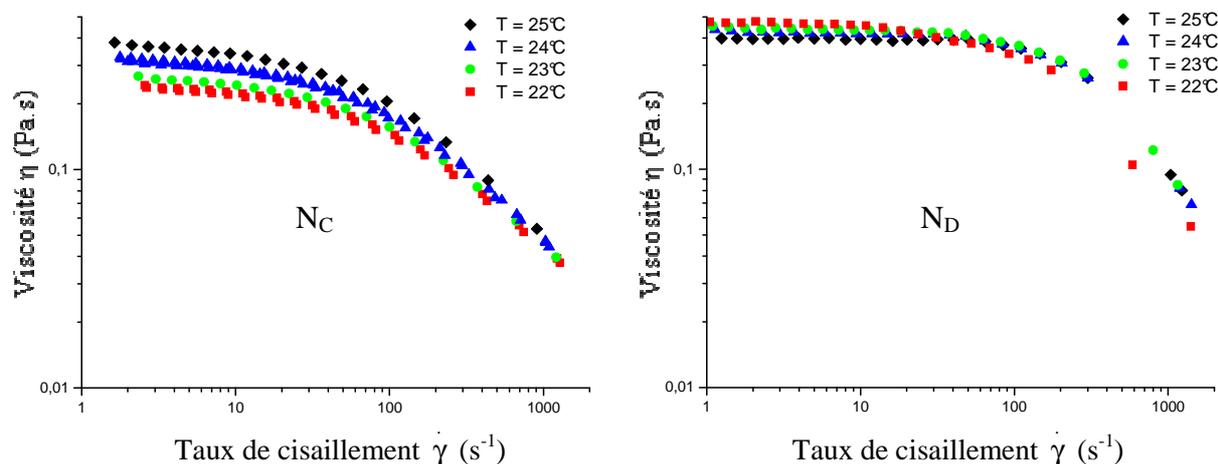


Figure 3.11 – Courbes d'écoulement à différentes températures de la phase N_C (composition en eau/SDS/DeOH : 71/24,5/4,5% massique, graphe de gauche) et de la phase N_D (composition en eau/SDS/DeOH : 73/23,5/3,5% massique, graphe de droite).

Dans les deux cas, on observe un comportement newtonien aux faibles taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ puis une diminution de la viscosité à partir d'une certaine valeur de $\dot{\gamma}$. Dans le régime pseudo-newtonien, on constate par ailleurs que la viscosité augmente avec la température dans le cas de la phase N_C , et qu'elle diminue dans le cas de la phase N_D . Ces résultats, qui reproduisent ceux de Thiele *et al.*, sont totalement contre-intuitifs pour la phase N_C , pour laquelle nous observons une légère augmentation de la viscosité avec la température. Une étude plus approfondie s'avèrerait nécessaire pour comprendre ce phénomène qui reste apparemment inexpliqué dans la littérature. Bien qu'étant un problème intéressant, nous n'avons pas entrepris une étude détaillée de ce phénomène qui sort du cadre de notre travail.

2.3. Composition et préparation des échantillons

2.3.1. Composition

Sur le diagramme de phases de la figure 3.6 sont reportés les points de composition des phases N_C et N_D de notre étude, à $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$. La phase N_C est composée en masse de 71 % d'eau, 24,5 % de SDS et 4,5 % de DeOH, la phase N_D de 73 % d'eau, 23,5 % de SDS et 3,5 % de DeOH. Ce dernier point se situe bien en-dehors du domaine N_D délimité par Quist *et al.*, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où les positions des frontières entre les différents domaines sont extrêmement sensibles à la présence d'impuretés. De façon générale, il est ainsi très difficile de reproduire exactement les mêmes diagrammes en passant d'un lot de produits à un autre. L'ensemble de nos résultats a été ainsi obtenu en utilisant toujours le même lot de produits.

La phase N_C est stable entre la température de cristallisation du SDS (14°C) et la température de transition $N-L_1$ située vers 32°C , en bon accord avec les travaux précédents [Amaral, 1987, 1988 ; Quist, 1992 ; Thiele, 2001]. Le système en phase N_D transite vers une phase N_C en-dessous de 20°C (apparition de domaines biréfringents) et reste stable jusqu'à au moins 30°C .

2.3.2. Préparation des échantillons

Les particules étant suspendues dans de l'eau à de très faibles fractions massiques ($\approx 0,1\%$), leur masse est négligée lors de la formulation des phases nématiques. Les échantillons sont introduits dans des cellules de verre optique d'un millimètre d'épaisseur, bien scellées à l'aide de parafilm au niveau du bouchon afin d'éviter toute évaporation d'eau ou de décanol. Celles-ci sont stockées dans une étuve thermostatée à $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$ pour prévenir des fluctuations extérieures de température qui pourraient perturber le système (en générant des transitions de phases indésirables par exemple). Les cellules sont quotidiennement retournées pour limiter au maximum le processus de sédimentation, même si celui-ci est faible étant donné le faible contraste de masse volumique entre le PS et la phase aqueuse ($\Delta\rho \approx 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$), ainsi que la viscosité effective élevée des phases nématiques, égale à 300 – 500 fois celle de l'eau (Figure 3.11). On peut estimer la vitesse limite v atteinte par une particule de rayon R et de masse volumique ρ_p , immergée dans un fluide de viscosité η et de masse volumique ρ_e , et soumise au champ de pesanteur g par : $v = 2 R^2 g \Delta\rho / 9 \eta$. En prenant $\Delta\rho = 0,05 \text{ g.cm}^{-3}$, $R = 1 \text{ }\mu\text{m}$, $\eta = 300 \text{ mPa.s}$ et $g = 9,8 \text{ m.s}^{-2}$, on obtient $v \approx 4 \text{ }\text{Å.s}^{-1}$. En négligeant la diffusion de la particule, celle-ci mettrait environ 32 jours pour parcourir une distance de 1 mm. On peut donc considérer que la gravité n'a aucune influence sur la structuration éventuelle des particules dans l'échantillon.

3. Inclusion de particules ellipsoïdales dans la phase N_c

3.1. Comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect 8,3 ; comparaison avec le comportement des particules sphériques de départ

Nous nous sommes tout d'abord intéressés au comportement d'ellipsoïdes de PS de rapport d'aspect $k = 8,3$ dans la phase N_c à une fraction massique de 0,01%. Sur une période de plus de trois mois, les cellules ont été observées quotidiennement au microscope optique polarisant afin de voir l'évolution du système au cours du temps. Sur la figure 3.12 sont présentées des photos de l'échantillon à différents temps t .

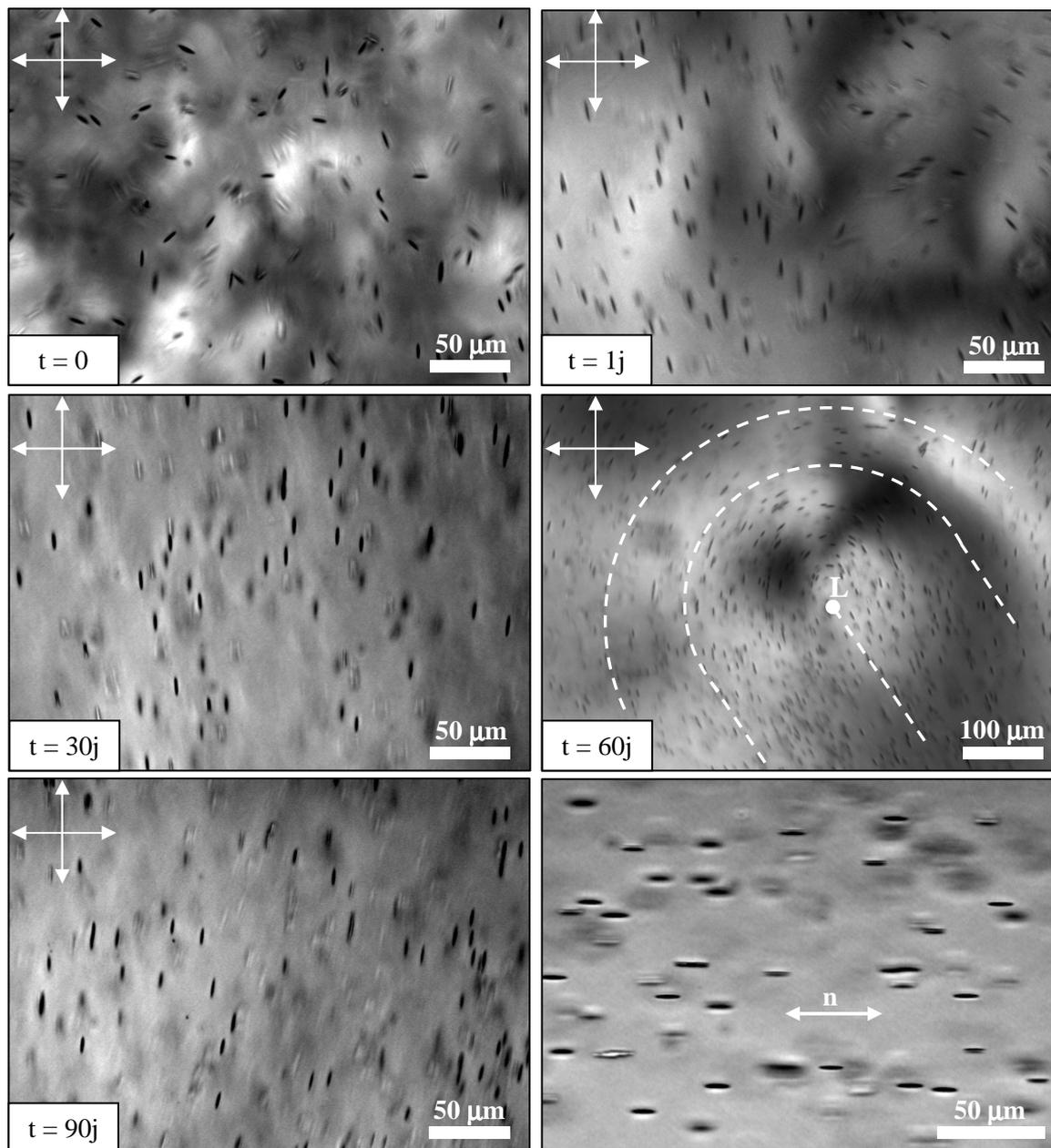


Figure 3.12 – Observations au cours du temps du comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés. Les photos de $t = 0$ à $t = 90$ jours ont été prises sur un échantillon contenu dans une cellule de 1 mm d'épaisseur. La dernière photo a été prise dans un domaine nématique uniformément aligné sur l'épaisseur de $100 \mu\text{m}$ d'un capillaire plat ($t = 7\text{j}$). Les pointillés servent de guide pour la visualisation de la disinclinaison de rang $m = 1/2$ située au point L.

À $t = 0$, temps initial qui correspond au remplissage de la cellule, les ellipsoïdes sont dispersés et aléatoirement orientés au sein de la phase nématique, elle-même complètement désalignée. Une fois l'écoulement macroscopique arrêté, on peut observer, sur les photos prises de $t = 1$ j à $t = 90$ j de la figure 3.12, des domaines constitués d'assemblées d'ellipsoïdes qui pointent tous dans une même direction, et qui décrivent les variations spatiales du champ du directeur nématique. Notamment, sur la photo prise à $t = 60$ j, ces derniers décorent une disinclinaison de rang topologique $m = 1/2$. Ces observations rappellent celles de Cladis *et al.*, où des chaînes de gouttes micrométriques étaient utilisées pour révéler des régions de déformation de flexion et en éventail du directeur ainsi que des défauts caractéristiques existant à la surface d'un cristal liquide cholestérique [Cladis, 1971] (cf. Chap.2, §2). La dernière photo de la figure 3.12 montre également un cortège d'ellipsoïdes tous parallèles au directeur \mathbf{n} d'un domaine uniformément aligné sur l'épaisseur d'un capillaire plat de $100 \mu\text{m}$ de trajet optique. À l'intérieur des monodomains nématiques, les ellipsoïdes ne semblent pas interagir les uns avec les autres au fil du temps puisqu'ils restent bien dispersés jusqu'à trois mois après la formulation du système. Nous avons effectué des observations identiques dans la phase N_C d'un autre système ternaire constitué d'eau, de bromure de tétradécyltriméthylammonium (TTAB) et de DeOH [De Melo Filho, 2003].

Le comportement des ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ contraste totalement avec celui de suspensions de billes micrométriques de PS dans la phase N_C du même système ternaire, rapporté antérieurement par Poulin *et al.* [Poulin, 1999]. Sur la photo \mathcal{A} de la figure 3.13 extraite de cet article, des latex de $1,4 \mu\text{m}$ de diamètre, à une fraction volumique de 1 %, s'organisent dans des chaînes, des structures en V ou des agrégats au sein desquels les lignes joignant les centres de particules voisines sont inclinées à environ $\pm 30^\circ$ par rapport au directeur nématique local. Nous avons reproduit ces observations en dispersant dans la phase N_C , à une fraction massique de 0,01 %, les mêmes particules de PS de $2 \mu\text{m}$ de diamètre que celles utilisées pour fabriquer les ellipsoïdes précédents. Les sphères sans traitement et celles qui ont subi le même traitement que les ellipsoïdes (sauf l'étirement cf. Chap.3, §1.1) donnent les mêmes résultats. Sur la photo \mathcal{B} de la figure 3.13, le système est observé quelques minutes après sa préparation, entre lame et lamelle espacées de $20 \mu\text{m}$ environ ; la photo \mathcal{C} de la figure 3.13 a été prise après que le système, introduit dans un capillaire de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, a été aligné sous un champ magnétique de 7 T pendant 14 heures (cf. Chap.3, § 2.2.3.1).

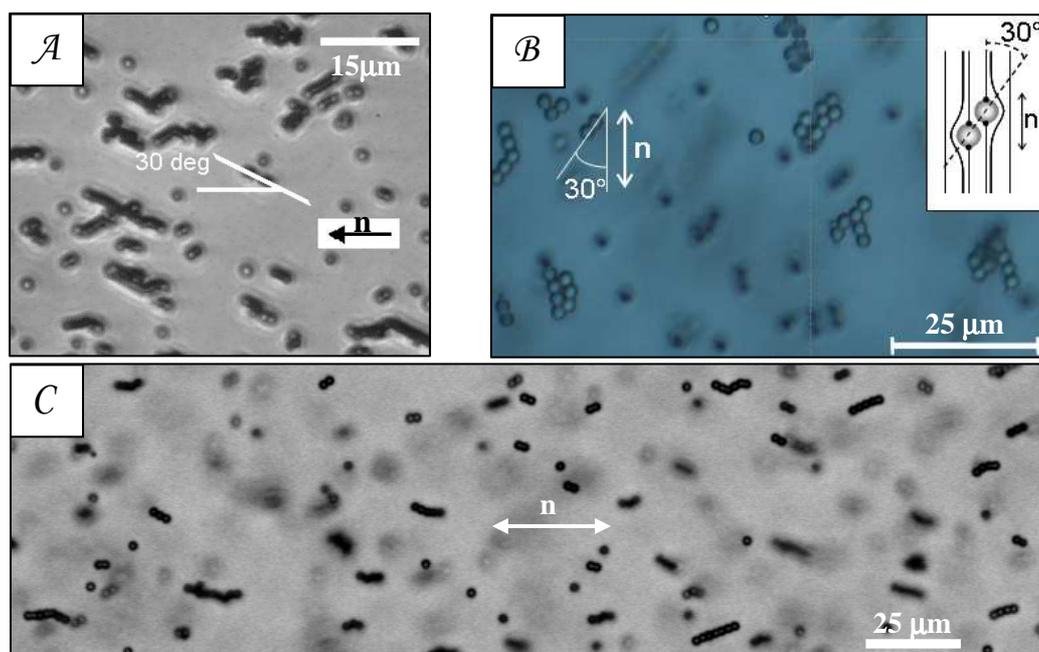


Figure 3.13 – (A) Agrégats de sphères de PS de 1,4 μm de diamètre dans la phase N_C du système eau/SDS/DeOH [Poulin, 1999]. (B,C) Agrégats de sphères de PS de 2 μm de diamètre dans la même phase N_C , (B) observés au microscope optique entre lame et lamelle quelques minutes après la préparation de l'échantillon, et (C) dans un capillaire de 100 μm d'épaisseur après alignement sous un champ magnétique de 7 T pendant 14 heures. (B, insert) ces agrégats sont la signature d'interactions quadripolaires dans le cas d'un ancrage planaire à la surface des particules.

Les structures que forment les billes de PS dans la phase N_C de ce cristal liquide lyotrope sont complètement identiques à celles formées par des gouttes d'eau [Poulin, 1998] ou encore des particules sphériques [Smalyukh, 2005] dispersées dans des cristaux liquides nématiques calamitiques thermotropes, avec des conditions d'ancrage planaire des molécules à la surface des inclusions sphériques (cf. Chap.2, §2.2). Dans la phase N_C , un ancrage planaire des micelles ellipsoïdales à la surface des billes de PS, qui minimisent de ce fait leur volume exclu, apparaît alors tout à fait compatible avec nos observations (cf. Chap.3, §2.2.2). Il est donc tout à fait logique de retrouver dans les deux types de cristaux liquides le même genre de structures, dont la symétrie reflète par ailleurs le caractère quadripolaire des interactions élastiques résultant des déformations nématiques autour des inclusions sphériques (cf. Chap.2, §2.2). Dans ce cas, la configuration quadripolaire nématique consiste en deux « boojums » diamétralement opposés à la surface des sphères (cf. Chap.2, §2.1 et insert dans la Figure 3.13B). Ces défauts sont cependant impossibles à discerner dans le cristal liquide lyotrope du fait de la faible biréfringence optique de ce dernier (cf. Chap.3, §2.2.1).

Ainsi, selon la symétrie des particules, deux scénarios totalement opposés peuvent se produire. D'un côté, les sphères s'agrègent et forment des structures de symétrie quadripolaire dues à l'ancrage planaire du cristal liquide nématique sur leur surface. De l'autre, les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$, obtenus par étirement des sphères précédentes, restent dispersés de façon homogène longtemps après la formulation des échantillons. On peut donc logiquement prévoir la présence d'une transition à un certain rapport d'aspect critique k_c entre ces deux états floculé et dispersé. Pour ce faire, nous avons observé le comportement d'ellipsoïdes de rapports d'aspect intermédiaires, à savoir $k = 3 ; 4,3 ; 5,8$ (à concentration constante en objets dispersés).

3.2. À la recherche du rapport d'aspect critique k_c

3.2.1. Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$

Les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$ semblent, quelques jours après la formulation de l'échantillon, se comporter comme ceux de grand rapport d'aspect. Sur la photo prise à $t = 3$ jours de la figure 3.14, les ellipsoïdes sont en effet très bien dispersés, parallèlement les uns aux autres et selon le directeur nématique local. Mais au bout de plusieurs jours, on commence à distinguer des agrégats anisotropes dont la proportion devient de moins en moins négligeable au fil du temps. La photo prise à $t = 6$ jours de la figure 3.14 illustre le type d'agrégats majoritairement formés. Ces derniers consistent en des chaînes dans lesquelles les ellipsoïdes sont agencés de biais les uns par rapport aux autres avec leur grand axe toujours orienté le long du directeur nématique local : on peut en effet constater qu'ils pointent dans la même direction que des ellipsoïdes libres voisins. Comme pour les sphères, la droite joignant les centres de masse de deux particules consécutives fait un angle fini avec le directeur nématique local, mais celui-ci est en moyenne plus faible, de $\pm 20^\circ$ avec une incertitude de $\pm 5^\circ$ (au lieu de 30° environ pour les sphères). Toutefois, ce n'est qu'aux temps très longs, de l'ordre de 50 jours après la fabrication de l'échantillon, que la densité d'agrégats, illustrée sur la photo prise à $t = 50$ jours de la figure 3.14, s'avère comparable à ce qui a été auparavant observé pour les sphères aux temps très courts, c'est-à-dire pour $t \approx 1$ jour.

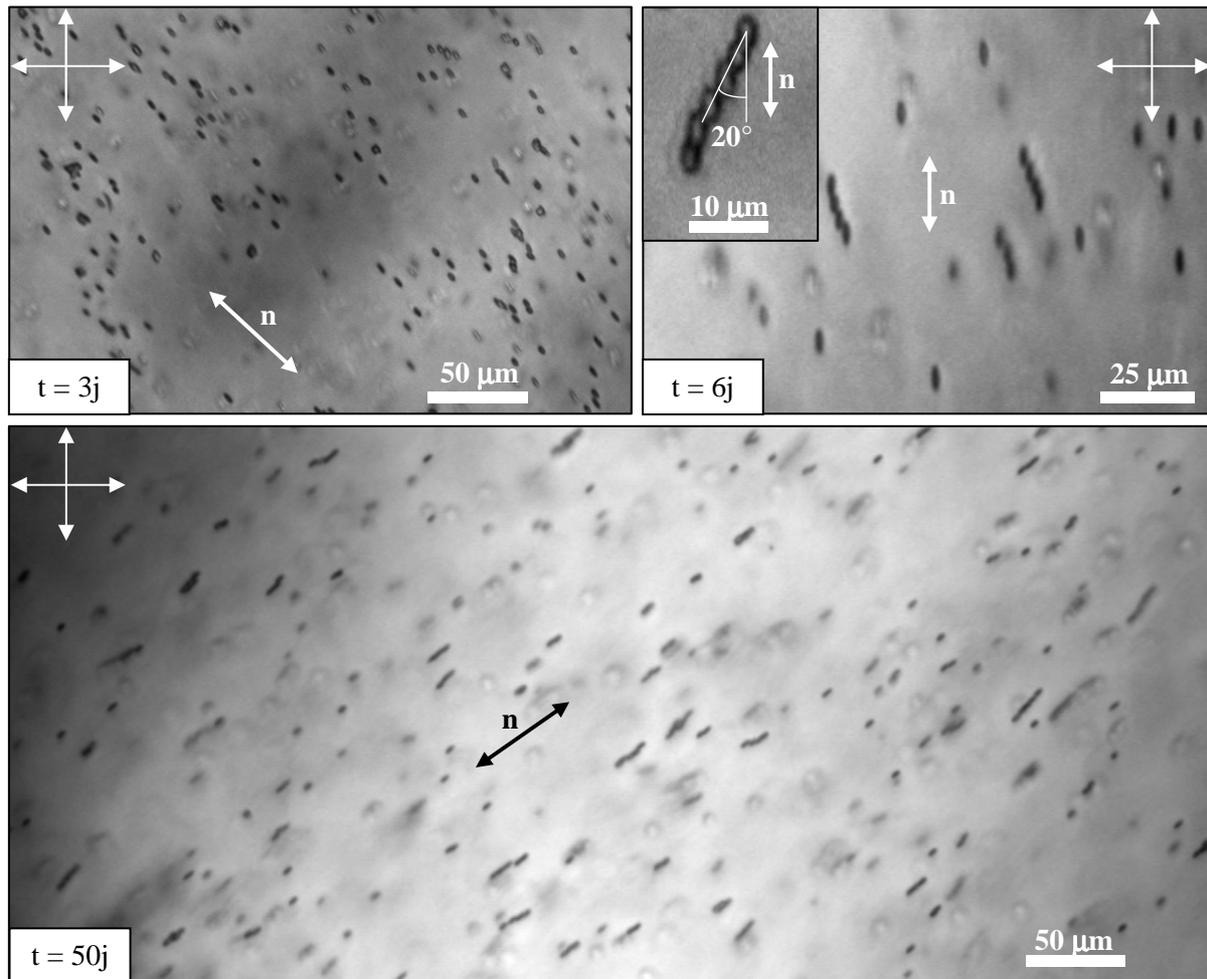


Figure 3.14 - Observations au cours du temps du comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$ au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés. Les photos ont été prises sur un échantillon contenu dans une cellule de 1 mm d'épaisseur.

3.2.2 Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$

Sur la photo de la figure 3.15 prise à $t \approx 50$ jours, date à laquelle le milieu cristallin liquide contenant des ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$ est dans un état très agrégé, les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$ sont encore bien dispersés de façon homogène et décorent le champ du directeur. Cependant, au bout d'un certain temps, il se forme des agrégats dans lesquels les ellipsoïdes sont davantage au contact près des pointes. Comme on peut l'observer sur la photo de la figure 3.15(1) prise à $t \approx 70$ jours, l'angle formé par la ligne joignant les centres de masse des ellipsoïdes et le directeur nématique local est inférieur à 10° (les expériences présentées ultérieurement sur l'effet de la concentration en particules le confirment également). À partir de cette date, et jusqu'à au moins trois mois après la préparation de l'échantillon, le milieu semble perdurer dans l'état présenté à la figure 3.15(2), où une majeure partie des particules dispersées coexistent avec des agrégats.

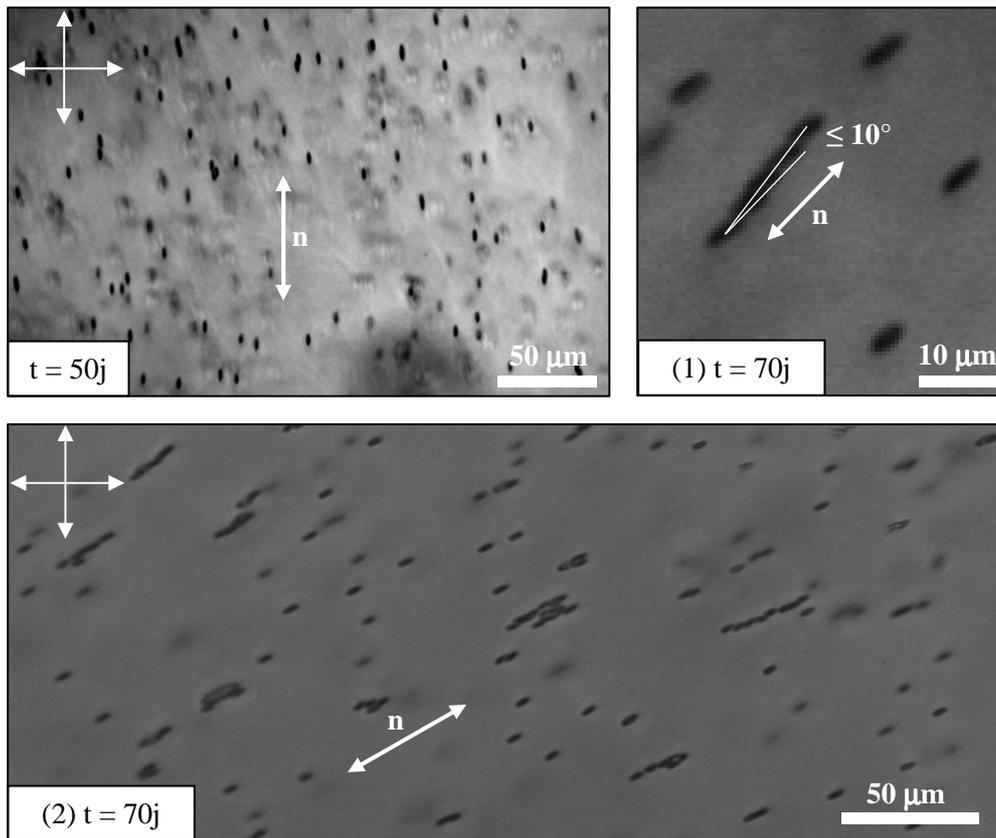


Figure 3.15 - Observations au cours du temps du comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$ au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés. Les photos ont été prises sur un échantillon contenu dans une cellule de 1 mm d'épaisseur.

3.2.3 Ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$

Ces derniers se comportent exactement comme les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ à la fraction massique de 0,01 %. Comme la photo de la figure 3.16 le montre, les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$ décoorent le champ du directeur nématique et restent dispersés de façon homogène jusqu'à au moins trois mois après la préparation de l'échantillon.

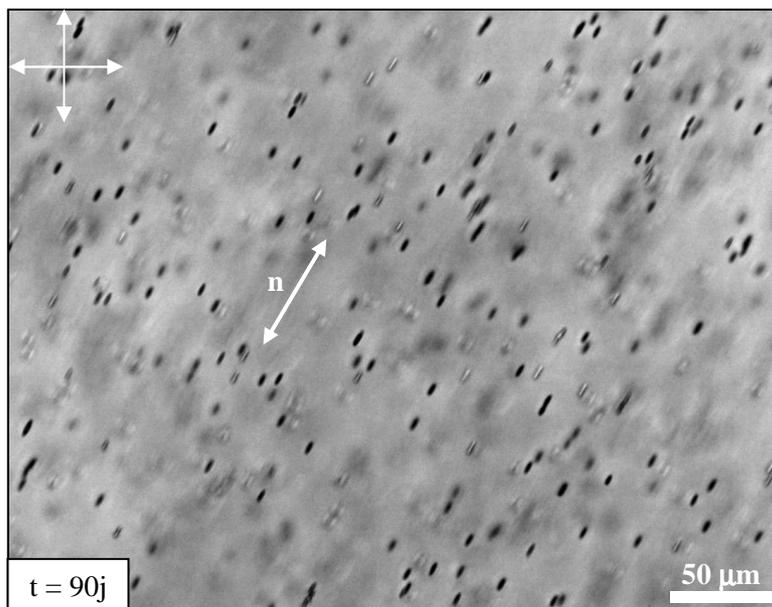


Figure 3.16 - Photo prise au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés sur un échantillon contenu dans une cellule de 1 mm d'épaisseur. Les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$ décorent le champ du directeur nématique et restent parfaitement dispersés trois mois après la préparation de l'échantillon.

Ainsi, à la fraction massique de 0,01 % en particules, les ellipsoïdes de rapports d'aspect $k = 5,8$ et $k = 8,3$ restent très bien dispersés jusqu'à au moins trois mois après la préparation des échantillons. En revanche, les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 3$ forment plutôt des chaînes dans lesquelles ils s'agencent deux-à-deux avec un angle par rapport au directeur nématique en moyenne plus faible que pour les sphères. La cinétique d'agrégation diminue déjà lorsque k passe de 1 à 3. Au-dessus, pour $k = 4,3$ notamment, les ellipsoïdes finissent par s'agréger aux temps très longs (plus de 50 jours après la formulation du système) et forment des chaînes au sein desquelles ils sont au contact très près des pointes. L'angle formé par ces chaînes avec l'axe nématique devient inférieur à 10° . À ce stade, il y a coexistence entre deux états, une minorité d'agrégats se trouvant au milieu d'une majorité de particules libres. Aux vues de ces observations, nous avons estimé le rapport d'aspect critique k_c de l'ordre de 4,3 à une fraction massique en particules de 0,01 %.

3.3. Effet de la concentration

À une fraction massique en particules quatre fois plus élevée, soit 0,04 %, les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$; $k = 5,8$; $k = 8,3$ restent, pendant deux à trois semaines, bien dispersés dans la phase N_c comme précédemment. Cependant, au bout d'environ trois à quatre semaines, on observe l'apparition de chaînes très anisotropes, parallèles à l'axe nématique, de taille non négligeable. Comme on peut le voir sur la figure 3.17, où les photos ont été prises un mois après la préparation des échantillons, les ellipsoïdes s'agencent, quel que soit k , dans une conformation de type « tête-queue » et parallèlement à l'axe nématique.

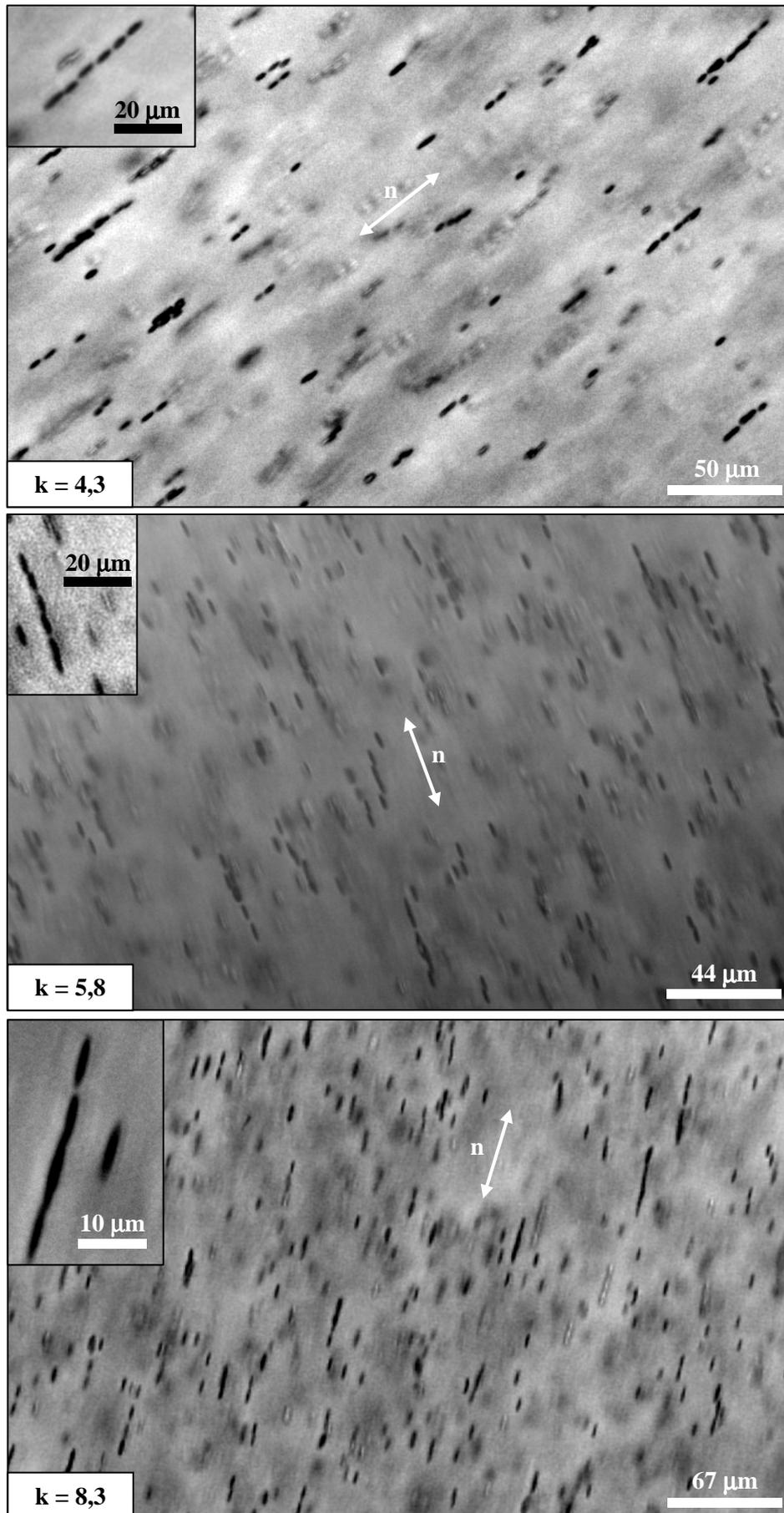


Figure 3.17 – Observations au microscope optique, un mois après leur formulation, d'échantillons composés d'une fraction massique de 0,04 % en particules. Les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 4,3$; $k = 5,8$; $k = 8,3$ forment des chaînes dans lesquelles ils sont agencés en configuration de type « tête-à-queue ».

Par ailleurs, on constate que plus le rapport d'aspect est grand, plus l'angle θ formé par la ligne joignant les centres de masse de deux particules consécutives avec le directeur nématique local est faible (Figure 3.18).

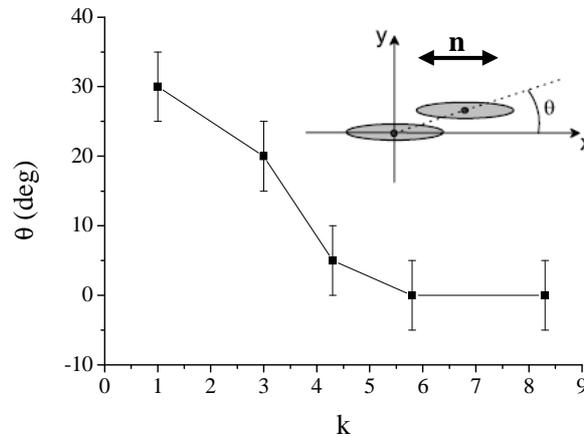


Figure 3.18 – Évolution de l'angle θ , défini sur le schéma, en fonction du rapport d'aspect k des particules.

Ainsi, nous venons d'observer que, de manière surprenante, des ellipsoïdes de suffisamment grand rapport d'aspect pouvaient rester dispersés de façon homogène dans une phase cristal liquide nématique, ce qui n'a jamais été prédit par les simulations antérieures. Nous proposons dans ce qui suit une analyse simple, basée sur les observations précédentes, pour tenter d'expliquer pourquoi, à partir d'un certain rapport d'aspect critique $k_c \approx 4,3$, les ellipsoïdes tendent à rester dispersés sur des échelles de temps qui peuvent être très grandes et qui dépendent de la concentration du milieu.

3.4. Interprétation

Comme nous l'avons vu au chapitre II, dans les cristaux liquides nématiques, la topologie du champ du directeur autour des inclusions colloïdales gouverne la symétrie des interactions élastiques entre celles-ci et par conséquent la symétrie des structures colloïdales. Dans notre système par exemple, les agrégats de billes de PS, dans lesquels elles s'agencent deux-à-deux à un angle de $\pm 30^\circ$ par rapport au directeur nématique local, reflètent le caractère quadripolaire des distorsions nématiques à la surface des particules (« boojums ») et des interactions élastiques résultantes, en bon accord avec l'hypothèse d'un ancrage planaire d'origine entropique des micelles. Pour essayer de comprendre le comportement des ellipsoïdes, il convient alors d'élucider la configuration possible du champ du directeur nématique autour de ces derniers. Pour cela, appuyons-nous sur les observations précédentes.

Tout d'abord, les ellipsoïdes s'alignent suivant le directeur nématique local. Par ailleurs, comme nous avons pu le constater précédemment, ils ne s'agrègent jamais côte-à-côte mais plutôt au niveau des pointes, cet effet s'accroissant avec l'augmentation de k . En outre, des expériences sur

des mélanges binaires de billes de PS de 2 μm de diamètre avec des ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$ dans la phase N_C , rapportées sur la figure 3.19 suivante, révèlent que ces dernières s'agrègent aux pointes des ellipsoïdes mais jamais suivant leur axe long. Ceux-ci forment en moyenne un angle de 30° avec la ligne joignant les centres de masse des sphères (modulo des incertitudes de mesure liées à la projection dans le plan d'observation de l'ellipsoïde), ce qui vient en appui de l'orientation des ellipsoïdes parallèlement au directeur nématique local. Les distorsions élastiques semblent ainsi se concentrer aux pointes des ellipsoïdes.

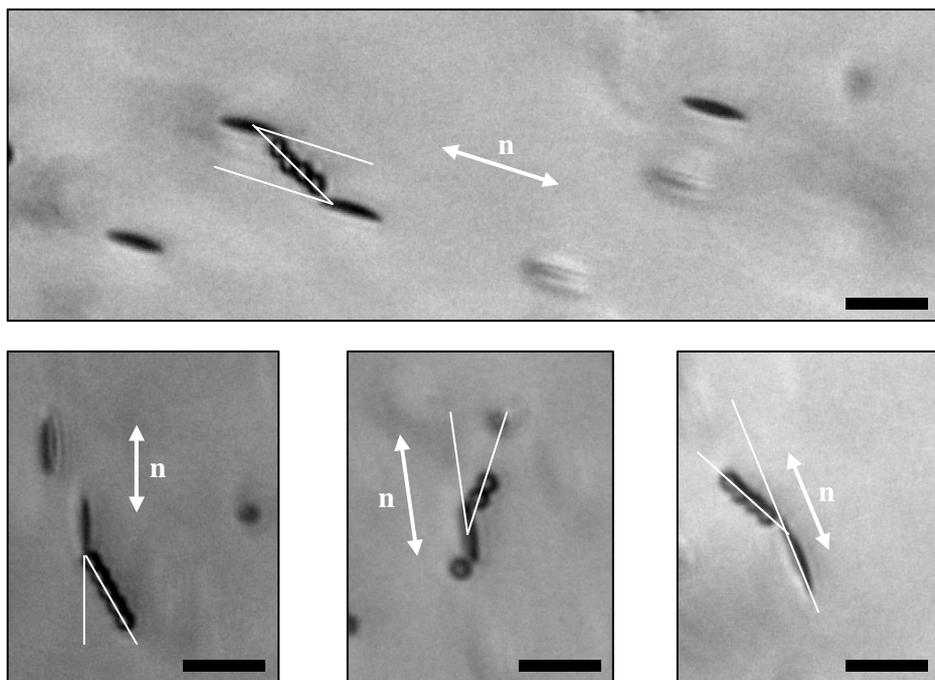


Figure 3.19 – Mélange binaire de billes de PS de 2 μm de diamètre avec des ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 5,8$ dans la phase N_C . Les sphères s'agencent à environ 30° (angle défini par les traits blancs) par rapport à l'axe long des ellipsoïdes, confondu avec le directeur nématique local. Barres d'échelle : 10 μm .

Toutes ces observations vont dans le sens d'un ancrage longitudinal des micelles à la surface des ellipsoïdes, alignés avec l'axe nématique de la phase N_C (Figure 3.20).

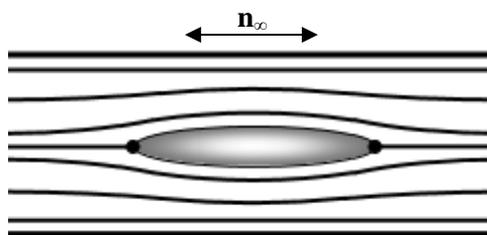


Figure 3.20 – Représentation schématique hypothétique de la topologie du champ du directeur autour d'un ellipsoïde parallèle au directeur \mathbf{n}_∞ de la phase N_C , ici avec des conditions d'ancrage longitudinal des micelles à sa surface, qui minimisent ainsi leur volume exclu. Les traits noirs symbolisent les lignes de champ du directeur nématique ; les « boojums » sont repérés par deux points situés aux pointes des ellipsoïdes.

Dans cette configuration, on retrouve en effet que les déformations nématiques se localisent principalement aux pointes des ellipsoïdes, là où résident en principe les défauts de type « boojums ». De plus, cette topologie est tout à fait compatible avec un ancrage planaire d'origine entropique des micelles, qui minimisent leur volume exclu. Par ailleurs, cette configuration est en bon accord qualitatif avec ce qui a été observé pour un bâtonnet suspendu dans un cristal liquide nématique thermotrope, avec des conditions d'ancrage longitudinal à sa surface [Lapointe, 2004]. Dans cette géométrie d'ancrage, il est notamment démontré expérimentalement que toute déviation d'un angle θ , formé par l'axe long du bâtonnet avec le directeur nématique, par rapport au cas où le bâtonnet est bien aligné suivant le directeur ($\theta = 0$), coûte une énergie élastique de distorsion proportionnelle à θ^2 , vérifiant ce qui a été initialement prédit par les travaux théoriques de Brochard et de Gennes [Brochard, 1970]. Nous verrons au paragraphe suivant que ce comportement peut être simulé à partir d'une approche 2D du problème, qui explique le fait que, dans cette configuration, les ellipsoïdes restent préférentiellement orientés selon le directeur \mathbf{n} . Enfin, dans l'hypothèse d'un ancrage longitudinal des micelles imposé à la surface des ellipsoïdes, la seule énergie pertinente à considérer dans le volume est l'énergie libre élastique de Frank, qui décrit les distorsions spatiales du directeur $\mathbf{n}(\mathbf{r})$ dans une approche de type milieu continu (c'est-à-dire lorsque les longueurs caractéristiques de déformations du directeur \mathbf{n} sont très grandes par rapport aux tailles des micelles ici). Dans l'approximation de l'élasticité isotrope ($K = K_1 \approx K_2 \approx K_3$), l'énergie libre élastique de Frank [Frank, 1958] s'écrit :

$$F_D = \frac{K}{2} \int_{\Omega} dV \left[(\text{div } \mathbf{n})^2 + (\text{rot } \mathbf{n})^2 \right], \quad (3.2)$$

où l'intégrale est calculée sur la région Ω où l'ordre nématique existe. Pour une sphère de rayon R , l'équation (3.2) implique que F est de l'ordre de KR . Pour un ellipsoïde, comme les distorsions sont *a priori* majoritairement localisées aux pointes (ancrage longitudinal), on peut, dans une première approche très naïve, émettre l'hypothèse que $F \sim KR_C$, où R_C est le rayon de courbure à la pointe des ellipsoïdes donné par :

$$R_C = Rk^{2/3} \left(1 - \sqrt{1 - k^{-2}} \right). \quad (3.3)$$

D'après l'équation (3.3), R_C diminue quand k augmente, si bien que l'on peut s'attendre, avec cet argument, à ce que l'énergie élastique des distorsions chute rapidement avec k . La portée et la force des interactions élastiques entre ellipsoïdes devraient alors devenir plus faibles que celles entre sphères. Un tel comportement, associé à un ancrage longitudinal des micelles à la surface des ellipsoïdes, est en bon accord qualitatif avec nos observations. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons évalué numériquement l'équation (3.2) autour d'un colloïde en fonction de k , dans un espace 2D.

3.5. Calcul 2D

Une approche 2D est ici justifiée pour des raisons de symétrie. En effet, pour des conditions d'ancrage longitudinal, seuls des défauts points sont attendus à la fois dans les situations 2D et 3D. Ainsi, aucune énergie de défaut ligne n'est à considérer dans ce cas, ce qui devrait donc laisser nos conclusions qualitativement inchangées lors d'une extrapolation au cas 3D. En 2D, la sphère initiale est déformée, à surface constante, en ellipse. On considère ici un cercle ou une ellipse qui s'étire à l'infini dans la troisième dimension (dans l'équation (3.2), $\text{rot } \mathbf{n}$ est perpendiculaire au plan (xy)). En prenant $\mathbf{n}_{2D} = (\cos \Theta, \sin \Theta)$, avec $\Theta = \Theta(\mathbf{r}, \theta)$ (Figure 3.21), l'équation (3.2) se réduit à l'énergie libre harmonique :

$$F_{2D} = \frac{K_{2D}}{2} \int_{\Omega'} d^2r (\nabla \Theta)^2, \quad (3.4)$$

où Ω' est la région 2D occupée par le nématique. K_{2D} est ici une constante élastique du système à deux dimensions, homogène à une énergie et qui peut s'écrire en première approximation : $K_{2D} \approx K \cdot \xi$, où ξ est la longueur de cohérence du nématique [de Gennes, 1993]. En prenant des valeurs typiques pour un cristal liquide lyotrope : $K \approx 10^{-12}$ N et $\xi \approx 50$ nm, on obtient $K_{2D} \approx 10 k_B T$. Nous faisons ici l'hypothèse d'un champ du directeur nématique uniforme à l'infini, en prenant $\Theta|_{r \rightarrow \infty} = 0$. À la surface du colloïde, la condition d'ancrage planaire est réalisée de manière à ce que $\Theta|_{r \rightarrow r_c}$ satisfasse $\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 0$, où \mathbf{q} est le vecteur unitaire normal à la surface.

La minimisation de l'équation (3.4) conduit à l'équation de Laplace, $\nabla^2 \Theta = 0$ définie sur Ω' sauf aux points occupés par des défauts. Nous avons utilisé la méthode dite des éléments aux frontières (BEM, Boundary Element Method [Pozrikidis, 2002]¹) pour déterminer $\Theta(\mathbf{r})$ avec les conditions aux limites précédentes. Formellement, la solution de l'équation de Laplace précédente peut se mettre sous la forme:

$$\Theta(\mathbf{r}_0) = \oint_C dS \left[\frac{\partial \Theta(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{q}} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) - \Theta(\mathbf{r}) \frac{\partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)}{\partial \mathbf{q}} \right], \quad (3.5)$$

où $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) = -\ln|\mathbf{r} - \mathbf{r}_0|/2\pi$ est la fonction de Green (2D) de l'opérateur Laplacien ∇^2 et dS un élément du contour C du colloïde.

¹ La méthode BEM est une méthode numérique de résolution des équations aux dérivées partielles rencontrées le plus souvent en physique et chimie (équations de Laplace, de Helmholtz, équation de convection-diffusion, etc.). Dans cette méthode, il n'est pas nécessaire de résoudre la fonction cherchée, f , dans tout le domaine solution S . Seule la distribution aux frontières de f , ou d'une de ses dérivées f' , est requise. Une fois que cette distribution est connue, la solution de l'équation considérée en n'importe quel point de S peut être obtenue par évaluation directe (Cf. Éq. 3.4 ci-dessus). Ainsi, un des avantages de cette technique BEM est de réduire d'une unité la dimension de l'espace solution par rapport à celle de l'espace physique considéré [voir Pozrikidis, 2002, pour une description complète de cette méthode].

L'évaluation de l'équation (3.5) pour \mathbf{r}_0 sur C mène à un système linéaire d'équations dont la résolution permet de déterminer les inconnues $\partial\Theta/\partial q$ sur C . Une fois connue la distribution $(\Theta, \partial\Theta/\partial q)$ sur C^2 , l'équation (3.5) permet d'évaluer $\Theta(\mathbf{r})$ dans tout le domaine solution Ω' . En utilisant l'équation de Laplace et le théorème de Green, l'énergie libre élastique de Frank [Éq. (3.4)] peut être réécrite sous la forme adimensionnée suivante :

$$\tilde{F} = \frac{F}{K} = \frac{1}{2} \oint_C dS \Theta \frac{\partial\Theta}{\partial q} . \quad (3.6)$$

L'énergie élastique normalisée \tilde{F} en fonction de l'angle θ formé par l'axe long de l'ellipsoïde avec le directeur \mathbf{n} , est d'abord reportée sur la figure 3.21A. Ce calcul prévoit que l'énergie est minimale pour $\theta = 0$, en bon accord qualitatif avec ce qui est vu en 3D [Lapointe, 2004]. En outre, les valeurs calculées et normalisées de \tilde{F} en fonction de k sont reportées sur le graphe B de la figure 3.21. L'énergie adimensionnée normalisée $\tilde{F} \approx k^{1/2} (1 - \sqrt{1 - k^{-2}})$ (2D), déduite de notre argument dimensionnel où on s'attend à ce que $F \sim KR_C$, est également reportée. Les deux courbes montrent clairement que l'énergie élastique des distorsions diminue au fur et à mesure que le colloïde devient anisotrope. Pour comprendre cette évolution, la figure 3.21C présente deux cartes de niveau de $\Theta(\mathbf{r})$ pour une sphère et un ellipsoïde pour lequel $k = 5$. Le même code de couleurs a été utilisé pour les deux images. Pour la sphère, nous retrouvons la configuration quadripolaire des déformations du directeur qui s'étendent sur une distance de l'ordre de R à partir de la surface de l'inclusion. Dans le cas de l'ellipsoïde, cette configuration quadripolaire est déformée et les régions de plus grande distorsion nématique apparaissent autour des pointes, comme nous l'avons prédit. En augmentant k , ces régions deviennent de taille bien inférieure à R , et l'amplitude des gradients du directeur s'atténue plus rapidement. Sur la figure 3.21C par exemple, la courbe de niveau $\Theta = 0,11$ rad rétrécit et est plus proche de la surface de la particule dans le cas de l'ellipsoïde que dans le cas de la sphère. Cela explique la chute de l'énergie élastique avec k , qui est cependant moins rapide dans le calcul 2D que dans l'analyse dimensionnelle. Cette dernière sous-estime sans doute l'échelle de longueur des régions de distorsions nématiques lorsque k augmente. Comme on peut le voir sur la carte de niveau de $\Theta(r, \theta)$ de l'ellipsoïde de la figure 3.21C, cette longueur est en réalité plus grande que le rayon de courbure R_C à la pointe des ellipsoïdes.

² On introduit une distance de coupure afin d'exclure les zones de défauts dans le calcul des intégrales (3.5) et (3.6).

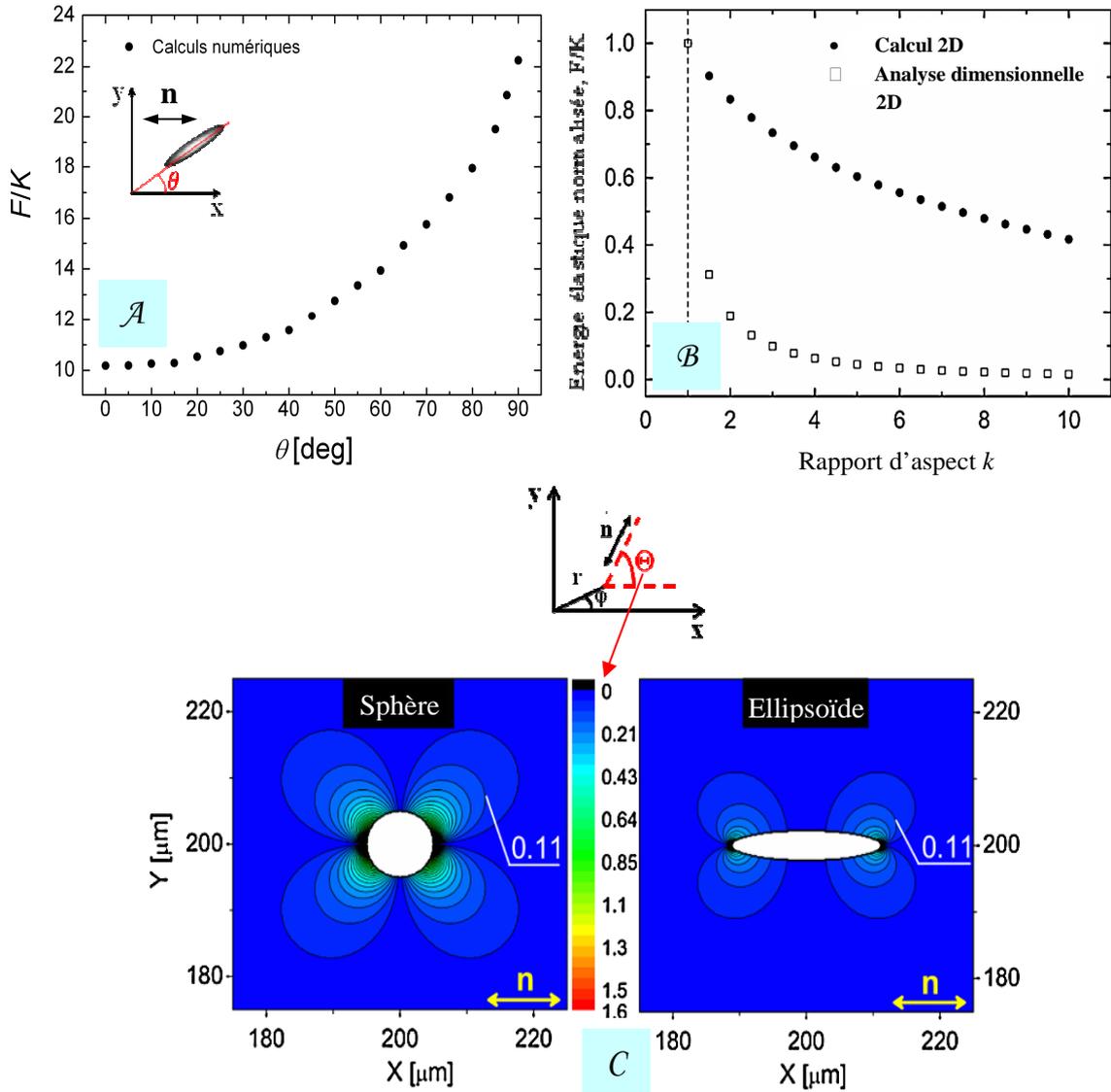


Figure 3.21 – (A) Énergie libre élastique normalisée \tilde{F} en fonction de θ . (B) \tilde{F} en fonction du rapport d'aspect k . Comparaison entre le calcul 2D et l'analyse dimensionnelle 2D. (C) Carte de niveau de $\Theta(r, \theta)$ (en radians, et défini sur le schéma à gauche) calculée pour une sphère et un ellipsoïde de rapport d'aspect $k = 5$. Les nombres 0,11 indiquent la courbe de niveau pour lequel $\Theta = 0,11$ rad. L'ancrage est longitudinal dans tous les cas.

Les équations (3.5) et (3.6) peuvent par ailleurs être facilement généralisées pour traiter le cas de deux particules interagissant l'une avec l'autre. On peut ainsi en déduire le potentiel d'interaction de paire proche du contact, en fonction de l'angle θ formé par la droite joignant les centres de masse des particules avec l'axe nématique et de la distance surface-à-surface d . Ce potentiel est défini par $U(d, \theta) = F(d, \theta) - F(d \rightarrow \infty, \theta)$, qui est calculée ci-après sur la figure 3.22 pour différents rapports d'aspect et en prenant par exemple $d = 0,4R$, R étant le rayon du cercle de départ.

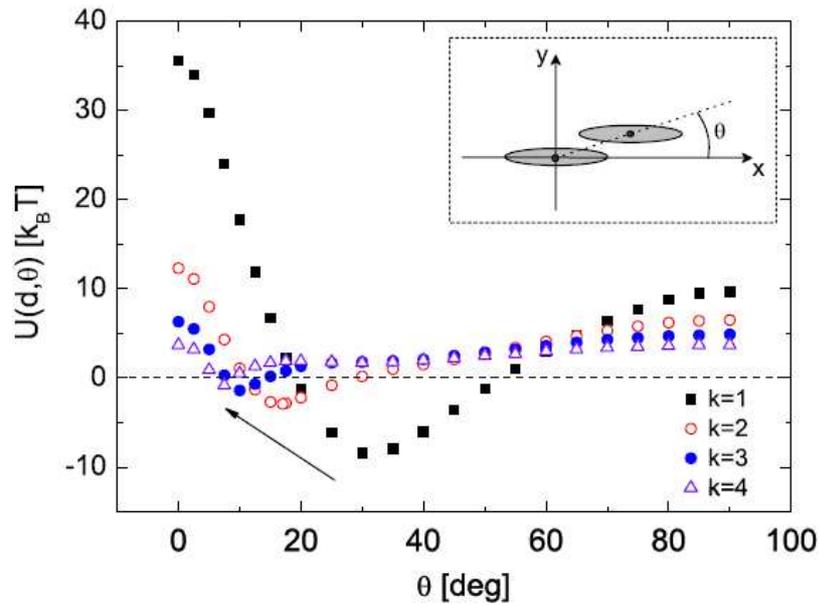


Figure 3.22 – Potentiel d’interaction de paire $U(d, \theta)$ en fonction de l’angle θ (cf. schéma dans l’insert) pour une paire de particules de différents rapports d’aspect. Ces dernières sont maintenues à une distance d surface-à-surface fixe près du contact ($d/R = 0,4$). La flèche indique le déplacement du puits attractif avec l’augmentation de k .

Pour les sphères, l’attraction est maximale lorsque celles-ci sont agencées à environ 30° par rapport à l’axe nématique. Ce résultat est en accord avec nos expériences et également les travaux précédents [Poulin, 1998, 1999 ; Smalyukh, 2005]. Par ailleurs, lorsque k augmente de 1 à 4, non seulement la position du puits est décalée vers les petits angles, passant de 30° environ à, à peu près, 8° , mais sa profondeur est aussi réduite d’un facteur 10 (d’à peu près -9 à environ $-0,8 k_B T$). Cette diminution de l’angle de contact en fonction du rapport d’aspect est en très bon accord qualitatif avec nos observations.

Ces calculs 2D s’accordent donc avec toutes nos observations expérimentales, dans l’hypothèse d’un ancrage longitudinal du directeur nématique à la surface des ellipsoïdes. Dans la configuration décrite sur la figure 3.20, plus ces derniers sont anisotropes, plus les distorsions nématiques occupent des régions de faible extension au niveau des pointes. Cela engendre ainsi des interactions élastiques attractives de portée décroissante avec k . Elles sont alors opérantes à très courte distance, notamment lorsque les régions de déformation localisées aux pointes se recouvrent. À la fraction massique de 0,01 %, la probabilité pour que ces zones se recouvrent est plus faible qu’à 0,04 % puisque la densité volumique de particules est quatre fois plus faible. C’est pourquoi, à concentration plus élevée, on observe que les ellipsoïdes de rapport d’aspect $k \geq 4,3$ s’agrègent plus

rapidement et préférentiellement au niveau des pointes, là où les distorsions nématiques et l'intensité des interactions élastiques résultantes sont les plus élevées.

Nous allons à présent nous intéresser à ce qui se produit lorsque les conditions aux limites changent, en dispersant les ellipsoïdes dans la phase N_D de ce même système ternaire. On peut en effet s'attendre à ce que les micelles discoïdes s'ancrent de manière homéotrope à la surface des particules pour minimiser leur volume exclu.

4. Inclusions de particules dans la phase N_D

4.1. Comportement de billes de PS

Dans la phase N_D , Poulin *et al.* ont initialement observé que des billes de PS, de $1,4 \mu\text{m}$ de diamètre et à une fraction volumique de 1 %, forment des chaînes parallèles à l'axe nématique de cette phase. Sur la figure 3.23A, où le système est observé dans un capillaire rectangulaire, les chaînes sont perpendiculaires aux parois, tout comme le directeur \mathbf{n} [Poulin, 1999]. Ces structures, similaires à celles formées par des inclusions sphériques dispersées dans des cristaux liquides nématiques thermotropes avec des conditions d'ancrage homéotrope à leur surface [Poulin, 1998], sont tout à fait compatibles avec un ancrage homéotrope d'origine entropique des micelles discoïdes à la surface des particules. Dans ce cas, les chaînes sont la conséquence directe de la configuration dipolaire des distorsions nématiques existant au voisinage des sphères, qui consiste en un hérisson hyperbolique situé à proximité de l'inclusion sphérique (cf. Chap.2, §2.1 et 2.2).

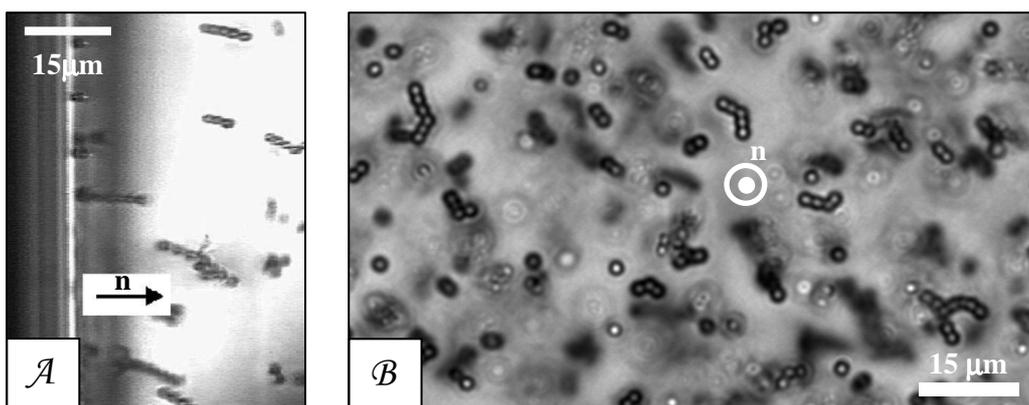


Figure 3.23 – Clichés de microscopie optique de billes de PS dans la phase N_D du système ternaire eau/SDS/DeOH. (A) Les particules s'arrangent en chaînes parallèles à l'axe nématique [Poulin, 1999]. (B) Dans nos expériences, les chaînes sont en moyenne perpendiculaires à l'axe nématique.

Toutefois, dans les expériences que nous avons menées avec des billes de PS de 2 μm de diamètre, dispersées à une fraction massique de 0,01 %, nous n'avons pas reproduit ces résultats expérimentaux. Sur la figure 3.23B, on constate que les particules ont plutôt tendance à former des chaînes perpendiculaires à l'axe nématique qui est ici orthogonal au plan d'observation (comme nous l'avons vu au §2, l'axe nématique s'oriente dans notre cas perpendiculairement aux parois des cellules optiques de 1 mm d'épaisseur, et ce de façon parfaitement homogène dans tout le volume). Ces structures, du même type que celles formées par des dispersions de gouttes ou de particules sphériques dans des cristaux liquides nématiques thermotropes avec des conditions d'ancrage homéotrope à leur surface [Loudet, 2004a ; Ravnik, 2007], semblent également indiquer la présence d'un ancrage homéotrope d'origine entropique des micelles discoïdes à la surface des billes. Dans ce cas, l'agrégation observée dans le plan perpendiculaire à l'axe nématique pourrait s'expliquer par une symétrie quadripolaire des distorsions nématiques existant à la surface des sphères et qui consisterait en un anneau de Saturne entourant l'inclusion au niveau de l'équateur, et orienté perpendiculairement au directeur \mathbf{n} (cf. Chap.2, §2.1 et 2.2).

Nous n'avons pas à l'heure actuelle d'explication quant aux désaccords observés entre nos résultats et ceux de Poulin *et al.*, mais il est possible qu'ils soient liés à des différences de chimie de surface entre les particules de latex utilisées dans chacune de ces deux études.

4.2. Comportement d'ellipsoïdes prolates de rapport d'aspect $k = 8,3$

De la même façon que pour la phase N_C , nous avons ensuite étudié le comportement d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ dispersés à une fraction massique de 0,01 % dans la phase N_D .

Sur la photo de la figure 3.24A, prise le lendemain de la formulation de l'échantillon (toujours observé en cellule optique de 1 mm d'épaisseur), les ellipsoïdes s'agencent en moyenne perpendiculairement au directeur nématique. Dans les plans orthogonaux à l'axe de la phase, ils sont aléatoirement orientés. Cette disposition contraste totalement avec celle qu'ils adoptent dans la phase N_C , où ils sont uniformément orientés selon le directeur \mathbf{n} local (Figure 3.24B). Une analyse d'images basique, ajustant les contours des particules, permet de remonter à la distribution angulaire θ (défini sur le schéma de la figure 3.24) des ellipsoïdes dans le plan d'observation (xy), dans les phases N_D (Figure 3.24C) et N_C (Figure 3.24D). Notons que nous analysons la projection des particules dans le plan (xy) car, en réalité, il est bien entendu probable que certaines d'entre elles sortent légèrement du plan, ce qui est ici négligé. L'histogramme C indique une répartition angulaire isotrope des ellipsoïdes dans les plans perpendiculaires à l'axe de la phase N_D , alors que

l'histogramme \mathcal{D} montre, comme nous l'avons vu précédemment, une orientation préférentielle selon l'axe de la phase N_C .

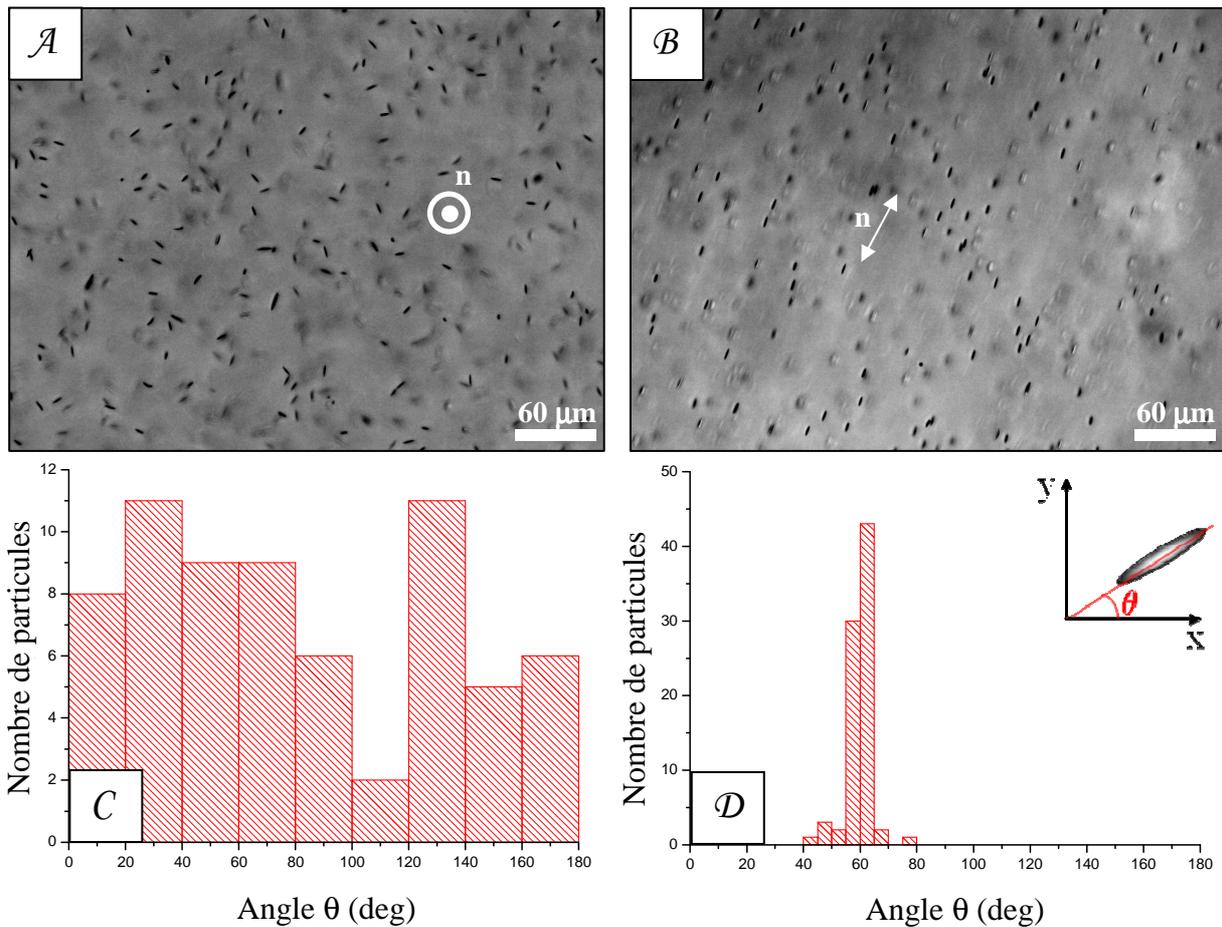


Figure 3.24 – Clichés de microscopie optique d'ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ (\mathcal{A}) dans la phase N_D et (\mathcal{B}) dans la phase N_C . (\mathcal{C} - \mathcal{D}) Distributions angulaires θ des ellipsoïdes dans le plan d'observation respectivement de la phase N_D et de la phase N_C .

L'autre grande différence entre les deux systèmes est que les ellipsoïdes ne restent pas dispersés, ils présentent un état d'agrégation comparable à celui des sphères de départ à un temps donné et à la même fraction massique de 0,01 %. Comme on peut l'observer sur la photo de la figure 3.25 prise à $t = 10\text{j}$, ils forment des chaînes très anisotropes orientées perpendiculairement à l'axe nématique, dans lesquelles ils sont agencés en configuration « tête-à-queue ».

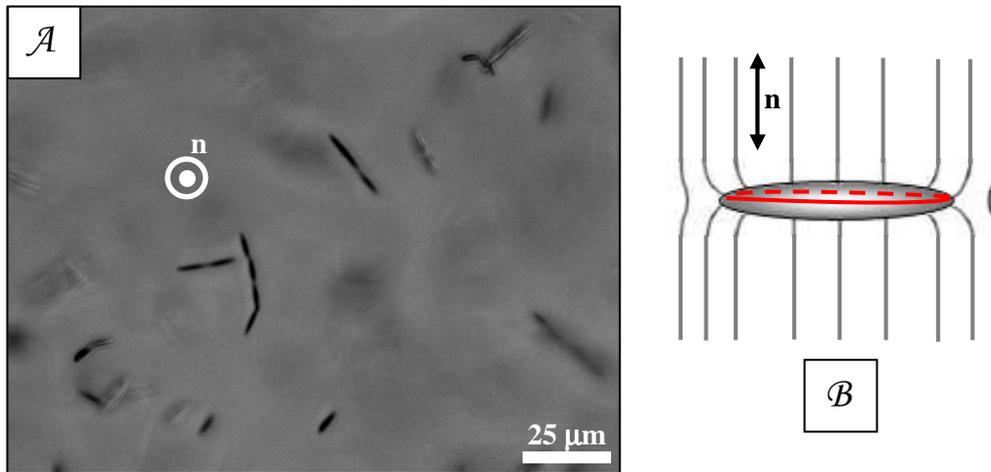


Figure 3.25 – (A) Cliché de microscopie optique d’ellipsoïdes de rapport d’aspect $k = 8,3$ dans la phase N_D à $t = 10$ j. (B) Topologie probable du champ du directeur au voisinage d’un ellipsoïde, avec une ligne de disinclinaison elliptique entourant la particule.

Ainsi, contrairement à ce qui a été observé en phase N_C , les ellipsoïdes de rapport d’aspect $k = 8,3$ s’agrègent sur une échelle de temps comparable à celle des sphères. Aussi nous n’avons pas réalisé d’étude systématique en fonction du rapport d’aspect des particules dans la phase N_D .

4.3. Discussion

Pour comprendre la façon dont les ellipsoïdes s’agencent et se structurent dans la phase N_D , nous pouvons nous appuyer sur les travaux de la littérature, présentés au paragraphe 2.3 du chapitre 2, consacrés aux suspensions de particules cylindriques micrométriques dans un cristal liquide nématique confiné, avec un ancrage homéotrope du cristal liquide à la surface de ces dernières. Dans de telles conditions, Tkalec *et al.* ont expérimentalement constaté l’existence de deux configurations possibles. Dans la première, il y a formation d’un défaut de type hérisson hyperbolique à proximité de la surface d’une de leurs extrémités. Dans ce cas, les cylindres s’organisent en une assemblée de dipôles orientés suivant l’axe nématique (Figure 3.26A). L’autre configuration topologiquement équivalente qu’ils ont observée consiste en la présence d’un anneau de Saturne autour du grand axe des particules, alors orienté perpendiculairement à l’axe nématique. L’ensemble cylindre/distorsions prend une symétrie quadripolaire, ce qui conduit à des chaînes perpendiculaires à l’axe nématique (Figure 3.26B) [Tkalec, 2008]. Les simulations de Hung effectuées dans le cas de sphérocyllindres quadripolaires (ancrage homéotrope) contenus également dans un cristal liquide confiné, se comportent de façon identique aux cylindres quadripolaires précédents (Figure 3.26C) [Hung, 2009a].

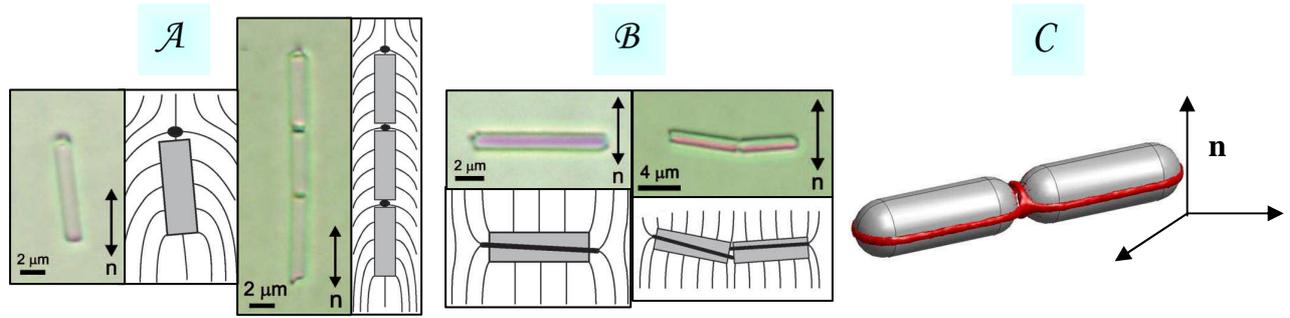


Figure 3.26 – Comportement de particules de symétrie cylindrique dans un cristal liquide nématique confiné, avec des conditions d’ancrage homéotrope à leur surface. (A) Cylindre de verre et hérisson hyperbolique formant un dipôle topologique (figure de gauche) ; chaîne de dipôles parallèle à l’axe nématique (figure de droite). (B) Cylindre de verre entouré d’un anneau de Saturne formant un quadripôle topologique (figure de gauche) ; chaîne de quadripôles perpendiculaire à l’axe nématique (figure de droite) [Tkalec, 2008]. (C) Chaîne de sphérocyindres quadripolaires perpendiculaire à l’axe nématique [Hung, 2009a].

Dans nos expériences, nous venons de montrer que les ellipsoïdes dispersés dans la phase N_D s’agencent et se structurent de la même façon que les particules cylindriques de symétrie quadripolaire décrites par Tkalec *et al.* et simulées par Hung, suspendues dans un cristal liquide nématique avec des conditions d’ancrage homéotrope à leur surface. Nos observations vont donc dans le sens d’un ancrage homéotrope d’origine entropique des micelles discoïdes à la surface des ellipsoïdes, qui génèreraient, dans notre cas, un anneau de Saturne autour de l’axe long de l’ellipsoïde, orienté perpendiculairement au directeur nématique (Figure 3.25B).

Nous avons également tenté un calcul 2D du même type que celui que nous avons mené dans le cas de l’ancrage planaire, mais en fixant une condition d’ancrage homéotrope à la surface de l’ellipsoïde, de telle sorte que $\Theta|_{r \rightarrow r_c}$ satisfasse $\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = 1$ (cf. Chap.3, §3.5). Sur la figure 3.27A est reportée l’énergie libre élastique de Frank adimensionnée F/K en fonction de l’angle θ formé par l’axe long de l’ellipsoïde avec le directeur nématique (Insert de la figure 3.27A). Cette énergie décroît en fonction de θ : elle est maximale pour $\theta = 0^\circ$ et minimale pour $\theta = 90^\circ$. Les figures 3.27B-C présentent respectivement les cartes de contour de $\Theta(\mathbf{r})$ de ces deux configurations extrêmes. On constate ainsi que les distorsions élastiques engendrées par la surface de l’ellipsoïde sont minimales lorsque celui-ci est orienté perpendiculairement au directeur \mathbf{n} ($\theta = 90^\circ$). Ce résultat, qui semble à première vue appuyer nos observations expérimentales, est cependant à considérer avec précaution. En effet, l’énergie de la ligne de défaut, qui doit exister autour de l’axe court de l’ellipsoïde pour $\theta = 0^\circ$ en 3D, et autour de l’axe long pour $\theta = 90^\circ$, n’est pas prise en considération dans le calcul de l’énergie en 2D : la ligne est remplacée par deux défauts ponctuels au niveau de l’axe court où les distorsions sont les plus importantes pour $\theta = 0^\circ$ (Figure 3.27B), et également par deux défauts ponctuels situés aux pointes de l’ellipsoïde pour $\theta = 90^\circ$ (Figure 3.27C). Or on sait l’importance de

cette énergie qui, si elle devient trop élevée, déstabilise la configuration en anneau de Saturne autour d'une inclusion sphérique au profit d'un défaut ponctuel de type hérisson situé à proximité de cette inclusion ; cette énergie croît notamment avec la taille de l'inclusion [Stark, 2001]. Seule une simulation 3D du type de celles développées par Hung pourrait confirmer totalement notre hypothèse tout en décrivant de façon exacte la topologie du champ du directeur au voisinage des ellipsoïdes. Néanmoins, ce calcul 2D permet de se faire une idée de la différence d'intensité des déformations élastiques entre ces deux orientations ($\theta = 0^\circ$ et $\theta = 90^\circ$).

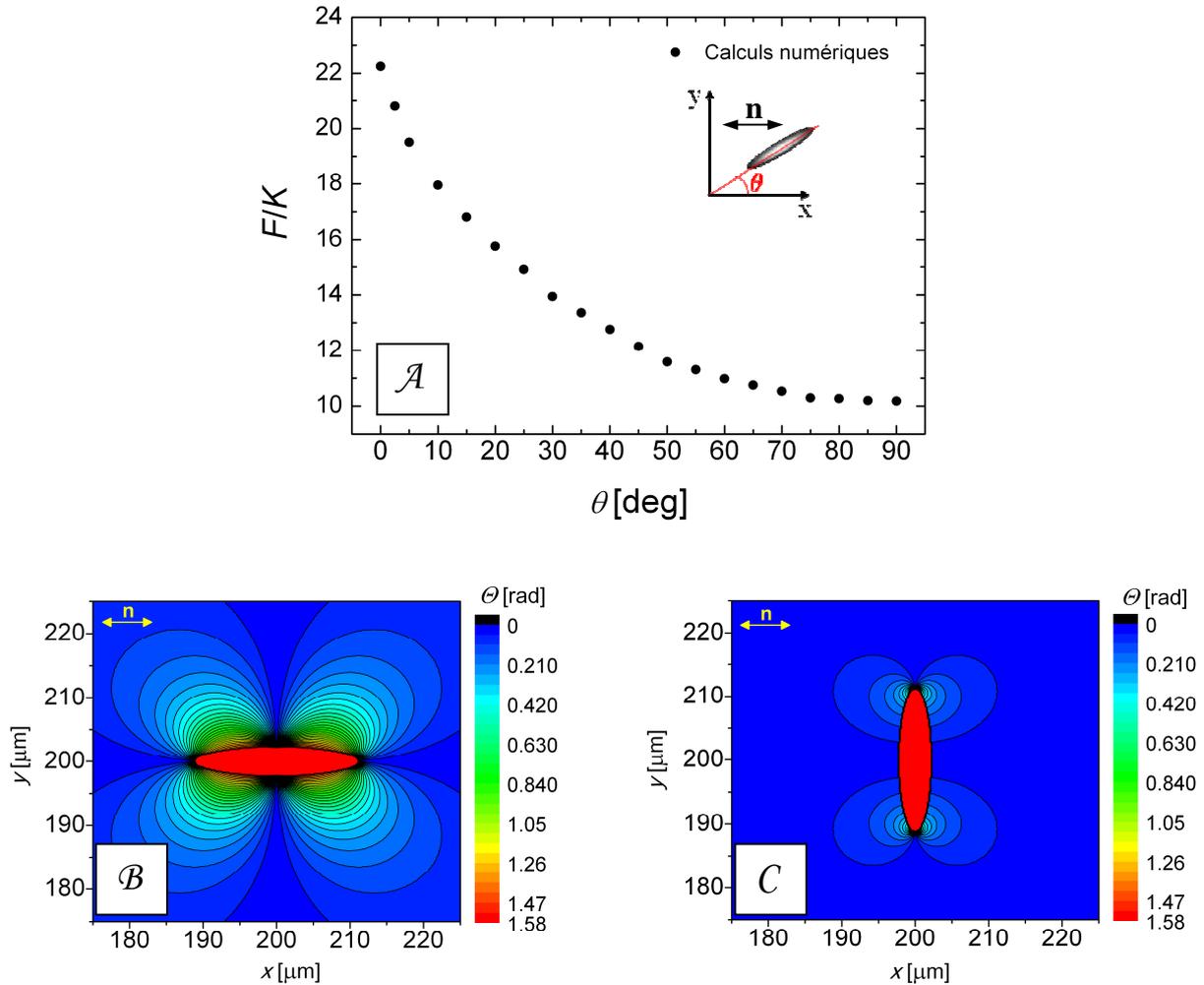


Figure 3.27 - (A) Énergie libre élastique normalisée F/K en fonction de θ . (B) Carte de niveau de $\Theta(r, \theta)$ (en radians) dans le cas où $\theta = 0^\circ$. (C) Carte de niveau de $\Theta(r, \theta)$ (en radians) dans le cas où $\theta = 90^\circ$. L'ancrage est homéotrope dans tous les cas.

4.4. Conclusion sur le comportement d'ellipsoïdes dans les phases N_C et N_D

Suivant les conditions d'ancrage du nématique à leur surface, les ellipsoïdes se structurent de façon différente.

Dans une solution de micelles ellipsoïdales (phase N_C), qui génèrent un ancrage planaire du directeur \mathbf{n} à leur surface, ces derniers peuvent, à une concentration relativement faible et au-dessus d'un rapport d'aspect critique k_C , rester parfaitement dispersés pendant très longtemps dans le milieu cristal liquide. Ceci est dû au fait que plus le rapport d'aspect k augmente, plus les distorsions nématiques localisées dans une zone située près des pointes (où résident les défauts de type « boojums »), diminuent, et plus les interactions élastiques résultant de ces déformations sont effectives à courte portée. Ainsi, des particules ellipsoïdales de rapport d'aspect suffisamment grand peuvent rester dispersées dans une phase nématique constituée de micelles de même symétrie.

Au contraire, dans une solution de micelles discoïdes (phase N_D), les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$, à la même fraction massique que celle à laquelle ils restent dispersés dans la phase N_C jusqu'à trois mois après la formulation du système, s'agrègent sur une échelle de temps comparable à ce qui a été observé pour les sphères de départ. En nous appuyant sur des travaux expérimentaux et des simulations de la littérature, nous avons montré que nos résultats sont compatibles avec un ancrage homéotrope du directeur nématique à la surface des particules, et l'existence probable d'une ligne de disinclinaison elliptique autour de l'axe long des ellipsoïdes. Ces observations devront toutefois être comparées à des simulations 3D sur le comportement d'ellipsoïdes de symétrie quadripolaire avec des conditions d'ancrage homéotrope à leur surface.

5. Dispersion de particules discoïdes dans la phase N_D

Nous avons tenté ici de généraliser le concept selon lequel des particules de symétrie identique aux micelles constituant la phase nématique resteraient dispersées dans cette phase. C'est pourquoi nous avons étudié de manière très préliminaire le comportement de particules discoïdes de grand rapport d'aspect $k = d/e \approx 10$ (d et e étant respectivement le diamètre et l'épaisseur des disques, cf. Chap.3, §1.2) dans la phase N_D , constituée de micelles elles-mêmes discoïdes.

Comme dans les expériences précédentes, les échantillons contiennent une fraction massique en particules à peu près égale à 0,01 %. Sur la photo prise à $t = 2$ jours de la figure 3.28 \mathcal{A} , on distingue deux populations de disques en proportions à peu près égales : dans le plan d'observation, l'une est constituée de particules disposées à plat avec l'axe de symétrie parallèle au directeur \mathbf{n} (photo mise en insert de la figure 3.23 \mathcal{A} en haut à gauche), et l'autre de particules disposées sur la tranche avec l'axe de symétrie perpendiculaire au directeur \mathbf{n} (photo mise en insert

de la figure 3.23 *A* au milieu à gauche). Sur le groupe de photos pris à $t = 9$ jours de la figure 3.28 *B*, les disques disposés à plat, tout comme ceux orientés sur la tranche, forment des chaînes perpendiculaires à l'axe nématique dans lesquelles ils sont, dans les deux cas, au contact au niveau de la tranche.

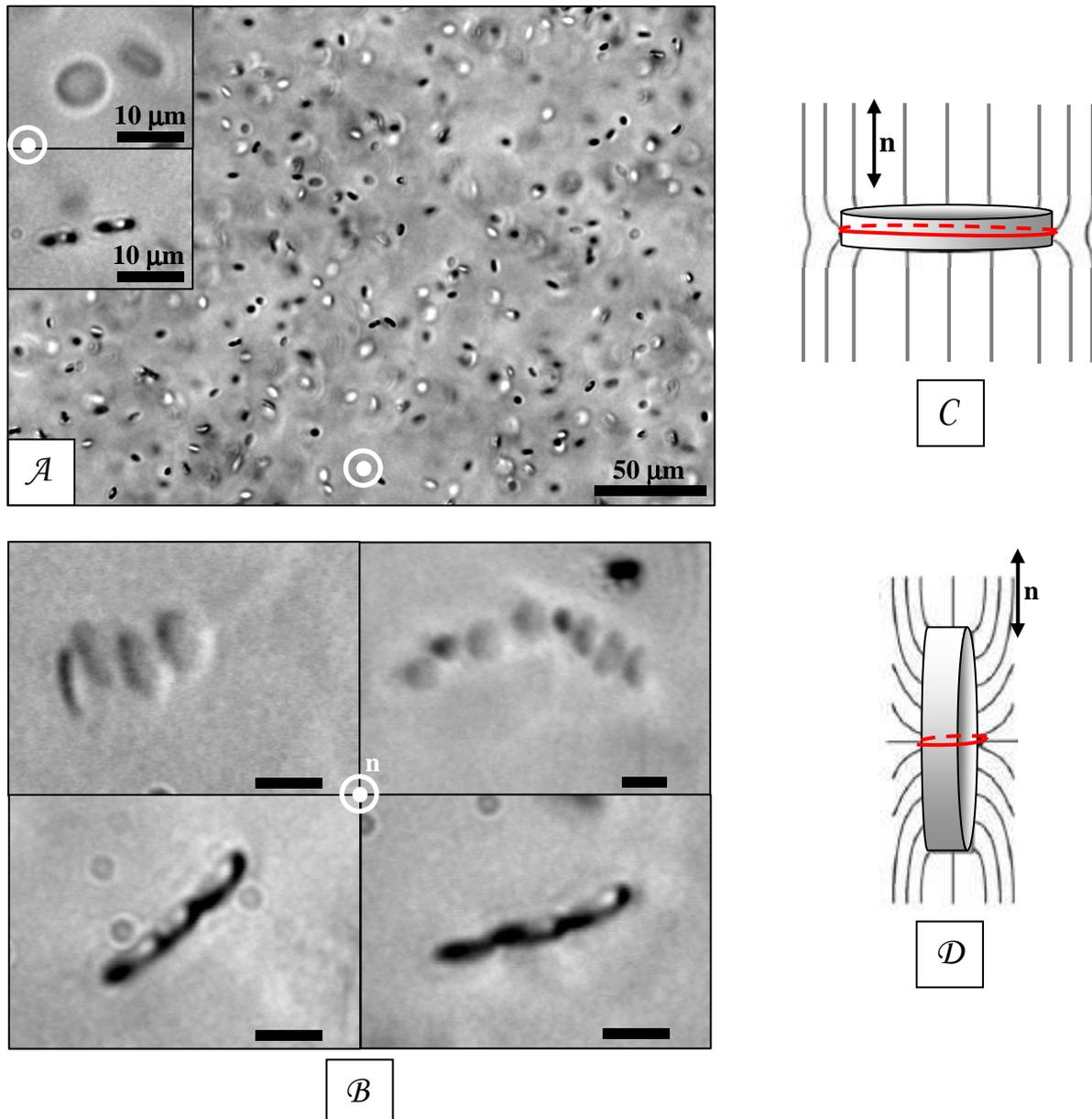


Figure 3.28 – (*A*) Particules discoïdes dans la phase N_D à $t = 2$ j. Les inserts montrent des particules disposées à plat (insert du haut) ou sur la tranche (insert du milieu). (*B*) Chaînes de particules observées à $t = 9$ j (échelle : 10 μm). Sur les deux photos du haut, les disques sont à plat, avec leur normale parallèle à l'axe nématique et sont agrégés par la tranche. Sur les deux photos du bas, les disques ont leur normale perpendiculaire à l'axe du nématique et sont également agrégés par la tranche. (*C-D*) Configurations hypothétiques du directeur \mathbf{n} à la surface des particules (*C*) orientées « à plat », avec la normale parallèle à \mathbf{n} et (*D*) sur la tranche, avec la normale perpendiculaire à \mathbf{n} .

Les particules discoïdes de ce rapport d'aspect ne restent donc pas dispersées dans une solution de micelles de même symétrie comme nous l'avons proposé au paragraphe précédent. À ce stade des expériences, nous ne pouvons donc pas généraliser le concept proposé à la suite des observations effectuées sur les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k > 4,3$ dans la phase N_c . Il serait en effet nécessaire de poursuivre ces expériences avec des particules mieux calibrées et plus homogènes, et avec des rapports d'aspect différents.

Par ailleurs, d'après la manière dont les particules s'agencent et s'organisent, on peut émettre une hypothèse plausible sur la topologie du champ du directeur au voisinage de celles-ci. Les disques, qu'ils soient disposés à plat ou sur la tranche, forment des chaînes perpendiculaires à l'axe nématique. Or au paragraphe 4.3 de ce chapitre, nous avons vu que ce type de structure reflétait la symétrie quadripolaire des distorsions nématiques autour de cylindres de verre [Tkalec, 2008], de sphérocyllindres [Hung, 2009]. Nous avons par ailleurs déduit de nos expériences réalisées avec les ellipsoïdes de rapport d'aspect $k = 8,3$ que la symétrie, et donc les interactions entre particules, étaient là aussi de type quadripolaire, ce qui impliquait un ancrage homéotrope des micelles à la surface des objets suspendus. Tout semble donc indiquer qu'il en est de même ici et que le défaut (que nous ne pouvons malheureusement pas visualiser directement à cause de la biréfringence trop faible de la phase N_c) consiste en un anneau de Saturne disposé autour de l'axe long des particules et orienté perpendiculairement à l'axe nématique. D'après la disposition particulière des disques par rapport à l'axe nématique, dans des conditions d'ancrage homéotrope (plausible dans le cas d'un ancrage d'origine entropique), on peut supposer que le système adopte les configurations dessinées sur les schémas C et D de la figure 3.28. Il est bien entendu évident que des simulations numériques 3D seraient à effectuer pour résoudre exactement la topologie du directeur \mathbf{n} au voisinage des particules discoïdes dans des conditions d'ancrage homéotrope.

6. Conclusion du chapitre

Nous avons réalisé des observations surprenantes par rapport à ce qui a été vu auparavant dans la littérature. Toutes les études réalisées jusqu'à présent dans le domaine des « colloïdes nématiques » ont montré que des gouttes ou particules de forme sphérique ou anisotrope, dispersées dans des mésophases nématiques, s'agrègent du fait d'interactions élastiques attractives résultant de distorsions nématiques non négligeables induites par la surface des particules (cf. Chap.2, §2).

Dans ce chapitre, nous avons en effet démontré que suspendre des particules anisotropes au sein d'une matrice cristal liquide nématique ne conduisait pas nécessairement à leur agrégation. Dans certaines conditions d'ancrage, des colloïdes de forme ellipsoïdale suffisamment prononcée

peuvent rester dispersés sur des échelles de temps très grandes dans des solvants nématiques, notamment dans des solutions nématiques de micelles ellipsoïdales (qui génèrent un ancrage longitudinal). Notre interprétation, fondée sur l'idée que la portée des distorsions élastiques induite par les inclusions, et donc l'énergie qui leur est associée, est proportionnelle au rayon de courbure locale des particules, nous a permis d'expliquer qualitativement les observations. Par ailleurs, dans les conditions particulières de symétrie du cas étudié, il apparaît que des calculs 2D permettent d'affiner la description et de comprendre les éléments physiques essentiels du système particule/matrice cristal liquide.

Cependant, d'autres conditions aux limites comme un ancrage homéotrope à la surface des particules, réalisées lorsque ces mêmes colloïdes sont suspendus dans une phase N_D lyotrope constituée de micelles discoïdes, changent le comportement des ellipsoïdes. En effet, ceux-ci s'agrègent relativement rapidement dans le même type de structures que ce qui a été prédit par les simulations précédentes. Nous avons également remarqué que des particules discoïdes de grand rapport d'aspect tendaient à se comporter de la même manière que des ellipsoïdes de grand rapport d'aspect dans des conditions d'ancrage homéotrope. La présence très probable de lignes de défauts complique par ailleurs l'utilisation, et surtout l'interprétation, des données issues de la simulation 2D. Dans les deux cas, un approfondissement des expériences avec des particules de différents rapports d'aspect et des simulations 3D, pour notamment résoudre la topologie du champ du directeur à la surface de tels colloïdes, s'avèrent donc nécessaires. Un développement expérimental intéressant pourrait par ailleurs être fait si l'on pouvait insérer ces particules dans des cristaux liquides thermotropes, dans lesquels la visualisation des défauts est possible, tout en contrôlant les conditions d'ancrage, ce qui nécessite une bonne maîtrise de la chimie de surface de ces objets.

Ce chapitre a ainsi été l'occasion de montrer l'importance cruciale non seulement des conditions aux limites, mais aussi de la forme sur l'état de dispersion des « colloïdes nématiques ». Au chapitre suivant, nous nous sommes focalisés sur l'effet d'une diminution de taille de particules sphériques sur leur comportement, également en phase nématique lyotrope.

CHAPITRE IV

Effet de taille sur le comportement d'inclusions sphériques dans les solvants nématiques lyotropes

Au chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'effet de forme de colloïdes micrométriques sur l'état de leur dispersion dans des cristaux liquides nématiques lyotropes. Nous avons en particulier montré que l'introduction de particules anisotropes dans une mésophase nématique ne conduisait pas nécessairement à l'agrégation de ces dernières. Suspendre par exemple des ellipsoïdes micrométriques dans un cristal liquide nématique avec des conditions d'ancrage longitudinal à leur surface permet d'obtenir, à une concentration donnée, une dispersion colloïdale très homogène et d'autant plus stable que le rapport d'aspect de ces derniers est élevé. La forme ellipsoïdale, combinée à ces conditions d'ancrage, induit en effet une localisation et une diminution de taille des zones de courbure des particules où se concentre l'essentiel des distorsions nématiques, ce qui affaiblit de manière significative les forces élastiques attractives entre inclusions. Ce résultat, qui va dans le sens des travaux antérieurs dans le domaine des « colloïdes nématiques » [Mondain-Monval, 1999 ; Stark, 1999 ; Koenig, 2009], semble donc confirmer que la réduction de taille des zones de courbure en-dessous d'une valeur critique conduit à l'atténuation, voire à la disparition des distorsions et, en conséquence, des forces d'interaction élastiques en phase cristal liquide nématique. Sur la figure 4.1, nous schématisons cette idée, selon laquelle le rétrécissement des particules entraînerait la diminution des distorsions. Dans une situation idéale où les particules passeraient inaperçues dans l'hôte cristal liquide (Figure 4.1C), leur énergie d'interaction élastique deviendrait comparable à l'énergie thermique $k_B T$. Une telle situation vient notamment d'être rapportée dans des suspensions nanométriques de particules d'or dans un cristal liquide nématique thermotrope, où il a été mesuré un potentiel d'interaction élastique de paire inférieur à $4 k_B T$ [Koenig, 2009]. Ce résultat semble ainsi indiquer qu'il est en principe possible de formuler des matériaux à haute concentration en particules dispersées en phase cristal liquide, ce qui est non seulement intéressant d'un point de vue fondamental mais aussi d'un point de vue des applications. Des articles récents laissent notamment entrevoir la possibilité d'obtenir des propriétés électromagnétiques remarquables dans de tels matériaux [Khoo, 2006].

Aussi nous avons voulu tester dans ce dernier chapitre l'idée schématisée sur la figure 4.1 en étudiant l'effet de diminution de taille des sphères sur leur comportement collectif dans la phase N_C

du système ternaire eau/SDS/DeOH. Notons d'ores et déjà que l'utilisation de ce système nous permet de travailler à chimie de surface constante. En effet, quel que soit leur diamètre, les billes de PS introduites sont très certainement dans tous les cas recouvertes de tensioactifs qui s'adsorbent à leur surface dès leur introduction dans le système. En conséquence, il est vraisemblable que leur surface reste de même nature chimique indépendamment de leur diamètre. Nous verrons que cette hypothèse sera confirmée par l'obtention de résultats similaires avec des sphères fluorescentes et non-fluorescentes de même rayon.

Ces premières expériences nous ont ensuite amenés à mesurer l'ordre de grandeur du potentiel d'interaction élastique de paire de sphères micrométriques en phase nématique, et à caractériser le mouvement brownien en fonction du diamètre des billes de PS.

Enfin, à l'issue de l'étude sur l'effet de taille de particules sphériques en phases nématiques lyotropes, nous présenterons des expériences préliminaires sur le comportement de nanoellipsoïdes en phase N_C .

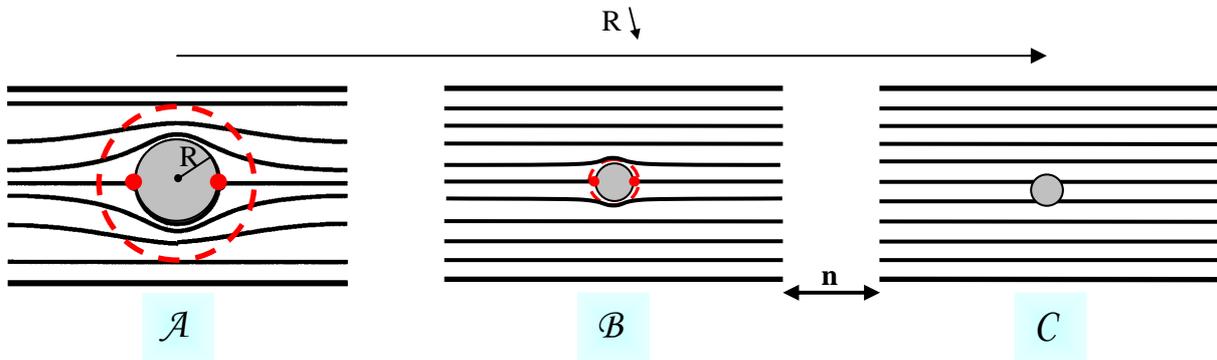


Figure 4.1 – Représentation schématique hypothétique de l'évolution des distorsions, matérialisées par les cercles rouges en pointillés, en fonction du rayon R d'une particule sphérique, avec des conditions d'ancrage planaire à sa surface. Les points rouges symbolisent dans ce cas les défauts de type « boojums ». On pourrait s'attendre à ce que les distorsions élastiques au voisinage d'une particule, induites par la surface de cette dernière (A), diminuent lorsque cette sphère est rétrécie (B), jusqu'au cas idéal (C) où sa taille serait suffisamment faible pour ne plus du tout perturber l'ordre cristallin.

1. Comportement collectif de particules sphériques dans la phase N_C en fonction de la taille

1.1. Préparation des cellules

Nous nous intéressons tout particulièrement ici au comportement de sphères de PS de diamètre $d = 780$ nm, $d = 520$ nm (fluorescentes) et $d = 190$ nm (Polysciences®), dispersées dans la phase N_C . La densité en particules ρ dans les échantillons s'élève à 10^{11} particules.cm⁻³, ce qui correspond à une fraction massique ϕ_m en particules de 190 nm de diamètre égale à 0,027%. Nous avons choisi ici de travailler non pas à fraction volumique en objets constante mais plutôt à distance moyenne constante entre particules, soit de façon équivalente, à densité constante car $r_p \sim \rho^{-1/3}$ (si on néglige le diamètre des particules). Les suspensions nématiques colloïdales sont introduites dans des capillaires plats de 100 μ m de trajet optique et de 1 mm de largeur qui sont ensuite scellés pour éviter tout phénomène d'évaporation. Afin de fixer l'axe du nématique dans une direction, les échantillons ont été également soumis à un champ magnétique intense (cf. Chap.III, §2.2.3). Les échantillons sont observés au microscope optique polarisant au cours du temps.

1.2. Observation des systèmes formulés

Sur les figures 4.2A-C, nous présentons les photos des échantillons une heure après leur formulation et sans passage sous champ magnétique. Sur les figures 4.2D-F, les photos ont été prises après que les échantillons ont été soumis à un champ magnétique de 7 T pendant 14h. Dans chacun des deux cas, ils sont observés au bout d'un même temps.

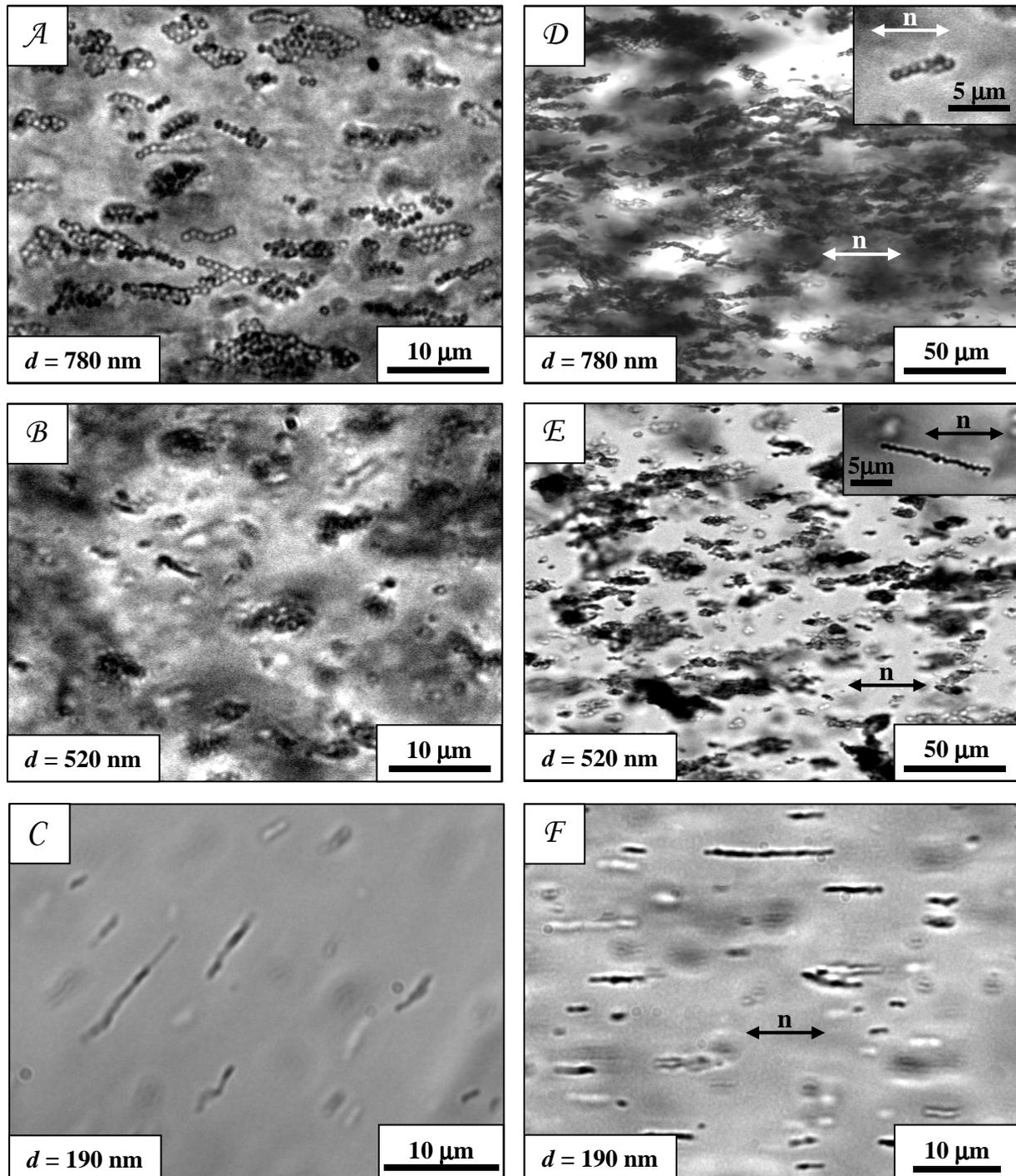


Figure 4.2 – Photos de microscopie optique de suspensions colloïdales dans la phase N_C observées en capillaires plats de 0,1 mm d'épaisseur (*A-C*) immédiatement après leur préparation, et (*D-F*) immédiatement après les avoir retirées du champ magnétique. Chaque photo est décrite dans le texte ci-après.

Une heure après la formulation du système, on observe, sur la figure 4.2*A*, que les sphères de 780 nm de diamètre forment des agrégats compacts et des structures en V. Sur la figure 4.2*D*, prise après que l'échantillon a été soumis au champ magnétique, les particules sont regroupées dans des agrégats gros et denses, entre lesquels on peut parfois distinguer des chaînes inclinées par

rapport à l'axe nématique de la phase (Insert de la figure 4.2D). Comme observé dans des études antérieures [Poulin, 1998, 1999 ; Smalyukh, 2005] et exposé au chapitre III, la formation de telles structures est tout à fait compatible avec la présence de distorsions nématiques de symétrie quadripolaire autour des particules lié à l'ancrage planaire du directeur nématique à leur surface (défauts du type « boojums »). Par ailleurs, on remarque que les sphères de 520 nm de diamètre s'agrègent aussi rapidement que les particules de 780 nm de diamètre (Figure 4.2B). Après alignement sous champ, on observe toujours des agrégats compacts, et aussi quelques chaînes linéaires inclinées d'un angle proche de 30° par rapport au directeur nématique (Insert de la figure 4.2E), toujours en bon accord avec les résultats antérieurs [Poulin, 1998, 1999 ; Smalyukh, 2005 ; cf. Chap.III, §3.1] et l'existence d'interactions élastiques de symétrie quadripolaire. Ces observations ont également pu être reproduites avec des particules de PS fluorescentes de diamètre $d = 780$ nm.

La photo de la figure 4.2C prise dans le système contenant les sphères de 190 nm de diamètre montre qu'elles forment des chaînes parallèles entre elles sur la même échelle de temps que les particules micrométriques. Après alignement sous champ, on constate que ces chaînes sont en moyenne toutes parallèles au directeur nématique, et on n'observe plus de chaînes inclinées par rapport au directeur \mathbf{n} local ni d'agrégats très compacts et ce même après 14h (Figure 4.2F). Ces observations ont été reproduites avec des particules de PS fluorescentes de même diamètre.

Notons que dans la phase N_D , nous avons également constaté que les particules de 190 nm de diamètre, à la même densité que précédemment, s'agrègent tout aussi rapidement dans cette phase. Sur la photo de la figure 4.3 ci-dessous, prise une heure après la formulation du système, les nanolatex de PS forment des structures très anisotropes. En revanche, nous n'observons pas d'orientation particulière des agrégats par rapport au directeur \mathbf{n} , ici perpendiculaire au plan d'observation.

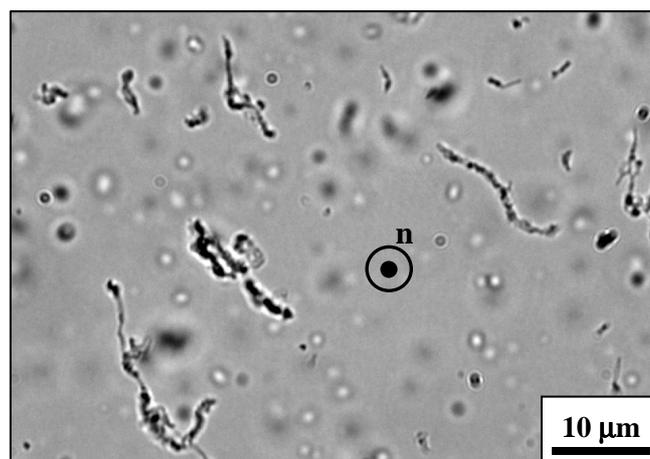


Figure 4.3 – Observation au microscope optique en capillaire plat d'épaisseur 0,1 mm d'une suspension de nanoparticules de PS de 190 nm dans la phase N_D , une heure après la formulation du système.

1.3. Discussion

Contrairement à ce que nous avons supposé dans l'introduction de ce chapitre, il apparaît que la réduction de taille des particules n'a pas empêché leur agrégation. Les particules de 190 nm de diamètre utilisées s'agrègent en effet aussi rapidement que les particules micrométriques. De plus, nous observons un changement de l'orientation globale des agrégats par rapport au directeur nématique. Même s'il est impossible de résoudre au microscope optique l'arrangement des particules au sein des structures, l'orientation des chaînes formées par les particules de 190 nm parallèlement à l'axe de la phase N_C ne reflète pas la symétrie quadripolaire des interactions élastiques susceptibles de les assembler et qui est attendue dans un tel système. Les structures observées sont donc différentes de celles formées par des particules de diamètre $d \geq 520$ nm. On peut donc s'interroger sur l'origine des forces motrices de l'agrégation à cette échelle.

Afin de progresser dans notre compréhension du système, il nous a paru souhaitable, à ce stade de l'étude, de connaître l'intensité des interactions élastiques mises en jeu entre particules en phase nématique. L'idéal serait en effet de pouvoir directement mesurer le potentiel d'interaction de paire entre particules de 190 nm dans la phase nématique afin d'en déduire son origine et son intensité. Malheureusement, une telle mesure s'est avérée très difficile voire impossible même avec des nanoparticules fluorescentes. Comme nous allons le voir au paragraphe suivant, la technique de suivi de particules adoptée nécessite en effet de travailler à une concentration relativement élevée en particules afin de pouvoir observer un doublet se former sur une échelle de temps raisonnable. À ces concentrations, le fond de fluorescence est tel qu'il est impossible de distinguer les particules individuellement. En revanche, le potentiel d'interaction de paire peut être mesuré pour des billes de PS non-fluorescentes de diamètre plus important (comme celles de 780 nm de diamètre par exemple) que l'on peut résoudre au microscope optique. Pour des sphères de cette taille, nous savons par ailleurs que les interactions sont d'origine élastique. Une telle expérience nous permettrait ainsi de donner une limite haute du potentiel d'interaction élastique de paire entre particules de 190 nm de diamètre dans la phase N_C , sachant que cette dernière est une fonction croissante du rayon des particules [Ramaswamy, 1996 ; Ruhwandl, 1997a ; Lubensky, 1998 ; Smalyukh, 2005 ; cf. Chap. II, §2.2, Éq. 2.2].

2. Potentiel d'interaction élastique de paire de colloïdes micrométriques dans la phase N_c

Rappelons tout d'abord que des mesures du potentiel d'interaction élastique de paire ont été effectuées dans des suspensions colloïdales nématiques thermotropes variées [Poulin, 1997b ; Yada, 2004 ; Smalyukh, 2005 ; Muševič, 2006 ; Ravnik, 2007 ; Škarabot, 2007, 2008, 2010 ; Ognysta, 2008 ; Takahashi, 2008 ; Tkalec, 2008, 2009 ; Lapointe, 2009]. À notre connaissance, aucune mesure de ce potentiel n'a été cependant rapportée dans les cristaux liquides nématiques lyotropes. Dans la plupart des travaux précédents, l'utilisation de pincettes optiques [Ashkin, 1986] pour piéger les particules et les amener au voisinage l'une de l'autre, couplée à des programmes de suivi de particules, a particulièrement facilité ces expériences. En l'absence d'un montage adapté (de type « pincettes optiques ») au laboratoire, nous avons utilisé une technique « passive » de suivi de particules à l'aide d'un programme permettant de repérer le centre de masse des particules avec une précision spatiale de 5 nm. Ce programme sera également utilisé dans la suite de ce chapitre et sera donc décrit en détail un peu plus loin.

Pour mesurer le potentiel d'interaction élastique entre particules, il s'avère nécessaire de travailler à une concentration en particules qui soit à la fois suffisamment élevée pour pouvoir observer un doublet se former sur une échelle de temps raisonnable, et suffisamment faible pour pouvoir négliger le champ moyen d'interaction élastique exercé par l'ensemble des autres particules aux alentours. La fraction massique en particules choisie est $\phi_m = 0,01$ %, et seules les paires les plus isolées sont analysées (les particules les plus proches se situant au moins à une distance de six diamètres de l'une des particules de la paire). Comme précédemment, les phases N_c sont introduites dans des capillaires plats de 1 mm de largeur et 0,1 mm d'épaisseur pour être orientées sous champ magnétique, puis sont ensuite thermostatées à $T = 23,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un élément Peltier disposé sur la platine du microscope.

La figure 4.4A présente une série d'instantanés d'un doublet de particules de 780 nm de diamètre en train de se former. Les interactions élastiques étant de symétrie quadripolaire, ces dernières s'attirent à un angle oblique par rapport au directeur \mathbf{n} . Le suivi de leur trajectoire permet alors de tracer l'évolution de la distance de séparation centre-à-centre r_p en fonction du temps (Figure 4.4B). Celle-ci est très bruitée par les fluctuations browniennes des deux particules, ce qui donne déjà un aperçu de la faiblesse des interactions élastiques dans ces solvants nématiques lyotropes par rapport aux solvants thermotropes. En effet, dans de tels systèmes où les interactions élastiques sont très fortes, l'attraction entre particules est purement balistique et la trajectoire n'est pas perturbée par le mouvement brownien des particules [Smalyukh, 2005]. La courbe continue

tracée sur la figure 4.4B est un ajustement des données avec une fonction du type $r(t) = (t_{max}-t)^\alpha$, qui permet de décrire correctement l'évolution de $r_p(t)$. t_{max} correspond au temps de formation du doublet (à partir du temps initial du film) et α est un paramètre d'ajustement arbitraire ($0 < \alpha < 1$).

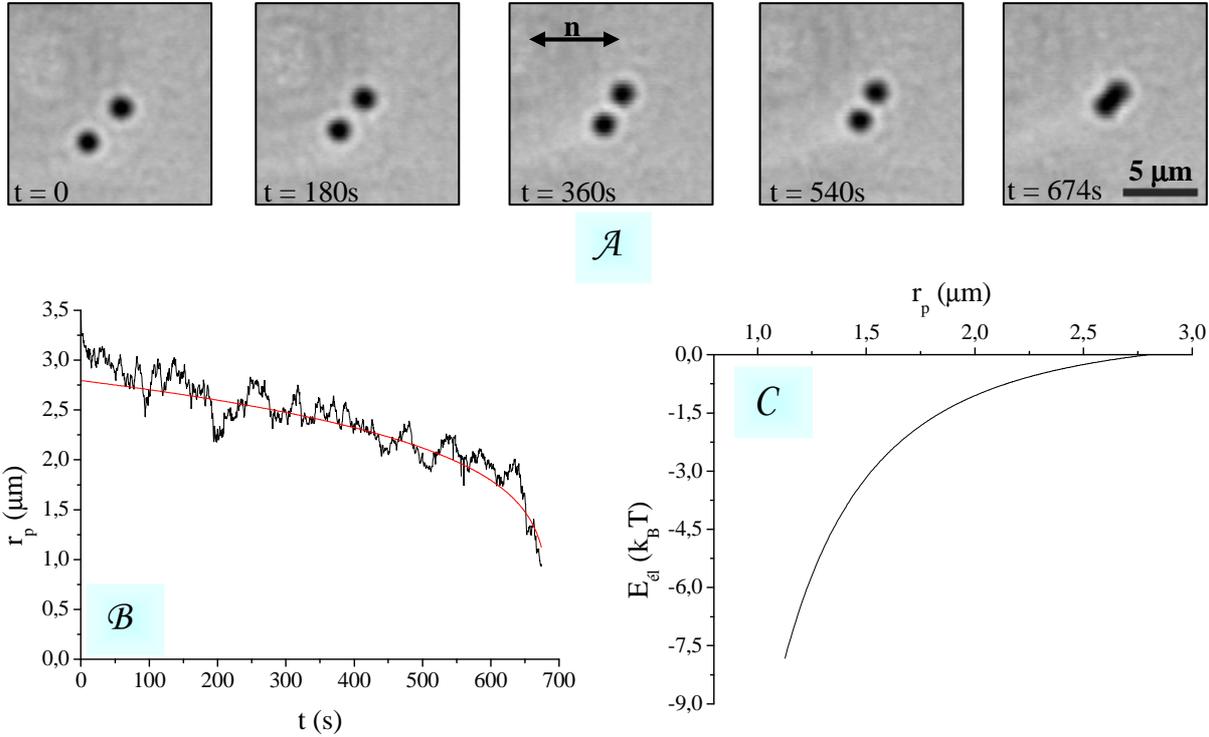


Figure 4.4 – Interaction élastique d'une paire de particules de 780 nm de diamètre dans la phase N_c . (A) Séquence d'instantanés pris au microscope optique. (B) Évolution temporelle de la distance centre-à-centre r_p . La courbe rouge est un ajustement de la forme $r_p(t) = (t_{max} - t)^\alpha$, où t_{max} est le temps de formation du doublet (à partir du temps initial du film) et α un exposant arbitraire (typiquement $\alpha \approx 0,2$). (C) Potentiel d'interaction élastique de paire \dot{E}_{el} en fonction de r_p , déduite de l'analyse de la trajectoire. Pour davantage de détails, se référer au texte.

La vitesse d'approche relative $v_p(t)$ des particules ne pouvant pas être calculée par la dérivée de la mesure directe de $r_p(t)$, beaucoup trop bruitée, celle-ci est obtenue en dérivant la fonction d'ajustement $r(t) = (t_{max}-t)^\alpha$. L'intensité de la force élastique F_{el} peut être estimée à partir de l'équation du mouvement le long de la trajectoire :

$$\rho_{PS} V \dot{\gamma}(t) = \mathbf{F}_{visq} + \mathbf{F}_{el}, \quad (4.1)$$

³ Une fonction puissance du type $r(t) = (t_{max}-t)^\alpha$ est ici uniquement utilisée pour s'affranchir des fluctuations browniennes et donc pouvoir dériver $r_p(t)$ afin de remonter à la vitesse d'approche relative $v_p(t)$. Notons qu'un tel ajustement en loi de puissance peut être utilisé lorsque le potentiel d'interaction de paire U est de la forme $U \propto r_p(t)^\beta$, comme par exemple le potentiel d'interaction capillaire entre deux particules anisotropes [Loudet, 2009] ou encore ici le potentiel d'interaction élastique de paire, avec $\beta = -5$ [Ramaswamy, 1996 ; Smalyukh, 2005] (cf. Chap. II, § 2.2). Précisons en outre que nous cherchons dans un premier temps à estimer l'ordre de grandeur du potentiel d'interaction élastique de paire et non à vérifier $\beta = -5$ (ce qui est impossible ici en raison des fluctuations browniennes d'une part, et de l'erreur expérimentale sur $r_p(t)$ d'autre part, qui est la projection de la distance centre-à-centre entre les deux particules dans le plan d'observation).

où ρ_{PS} est la masse volumique du PS ($\rho_{PS} \approx 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$), V le volume d'une particule de rayon $R = 390 \text{ nm}$, $\gamma(t)$ son accélération, et \mathbf{F}_{visq} la force des frottements visqueux : $F_{visq} = 6\pi\eta Rv(t)/2$. Dans nos expériences, $\gamma(t)$ est typiquement de l'ordre de $10^{-11} \text{ m.s}^{-2}$ et $v(t)$ de l'ordre de 10^{-9} m.s^{-1} , donc $\rho_{PS} V \gamma(t)$ est de l'ordre de 10^{-26} N tandis que F_{visq} est de l'ordre de 10^{-14} N (avec $\eta \sim 0,1 \text{ Pa.s}$, cf. Chap.III, §2.2.4). Le terme inertiel est donc complètement négligeable devant le terme de dissipation visqueuse, si bien qu'à chaque instant, on a en module : $F_{visq} \approx F_{él}$.

Pour déterminer la force visqueuse F_{visq} , on prend η comme la moyenne pondérée des viscosités du fluide parallèlement ($\eta_{||}$) et perpendiculairement (η_{\perp}) au directeur \mathbf{n} : $\bar{\eta} = \frac{\eta_{||} + 2\eta_{\perp}}{3}$.

Nous verrons plus loin que ces viscosités ont pu être déterminées grâce à des mesures de coefficients de diffusion: $\eta_{||} \approx 400 \text{ mPa.s}$ et $\eta_{\perp} \approx 1200 \text{ mPa.s}$ à $T = 23^{\circ}\text{C}$. Notons que cette valeur moyenne, déduite à partir des mesures de coefficient de diffusion abordées au paragraphe 5 de ce chapitre, conduisent à une valeur supérieure à celle obtenue par rhéologie macroscopique (cf. Chap.III, §2.2.4). Au final, en intégrant la force attractive le long de la trajectoire, on obtient le potentiel d'interaction de paire $E_{él}$ en fonction de r_p (Figure 4.4C). On constate que ce dernier est de l'ordre de $10 k_B T$, ce qui est très faible par rapport au cas thermotrope où des énergies d'interaction typiquement de l'ordre de $10^3 k_B T$ entre particules micrométriques sont mises en jeu [Smalyukh, 2005]. Ces mesures ont par ailleurs été reproduites avec d'autres doublets de particules.

Comme nous l'avons expliqué en début de paragraphe, cette valeur de $10 k_B T$ peut donc être considérée comme une limite supérieure de la valeur du potentiel d'interaction élastique de paire entre particules de 190 nm de diamètre. Aussi on peut s'attendre à une valeur $E_{él} < 10 k_B T$ pour ces dernières, donc non-susceptible *a priori* de générer une agrégation aussi rapide et, semble-t-il, intense que celle que nous avons observée entre ces particules de faible diamètre.

3. Origine de l'agrégation des nanoparticules dans la phase N_C

Cette constatation nous a poussés à formuler d'autres hypothèses quant à l'origine des forces responsables de l'agrégation des nanoparticules.

Comme la répulsion électrostatique est négligeable à partir d'une distance surface-surface $h \approx \kappa^{-1} \approx 0,2 \text{ nm}$, on peut tout d'abord penser aux interactions de van der Waals, dont l'énergie E_{vdw} entre deux sphères de même rayon R situées à une distance h l'une de l'autre s'écrit [Israelachvili, 1991] :

$$E_{vdw} = -\frac{AR}{12h}, \quad (4.2)$$

où A est la constante de Hamaker, homogène à une énergie. Pour deux billes de PS interagissant dans un milieu aqueux, $A_{PS} \approx 10^{-20}$ J [Parsegian, 1981]. Pour $h = 3$ nm et $R = 95$ nm, on obtient $E_{vdw} \approx -6 k_B T$ ($T = 298$ K). Les forces de van der Waals, si elles sont bien effectives, n'opèreront donc qu'à très courte portée.

Par ailleurs, la fraction volumique ϕ extrêmement élevée en micelles de la phase N_C ($\approx 30\%$; [Quist, 1992]) nous amène également à envisager la présence de forces de déplétion, qui deviennent effectives en-dessous d'une distance h de l'ordre de 10 nm (dimension caractéristique des micelles) [Asakura, 1954 ; Vrij, 1976]. À ces séparations, les micelles sont expulsées du volume entre les deux particules, ce qui conduit à l'apparition de forces de pression non compensées, les forces de déplétion, sur les surfaces accessibles aux micelles de part et d'autre de chaque particule (Figure 4.5).

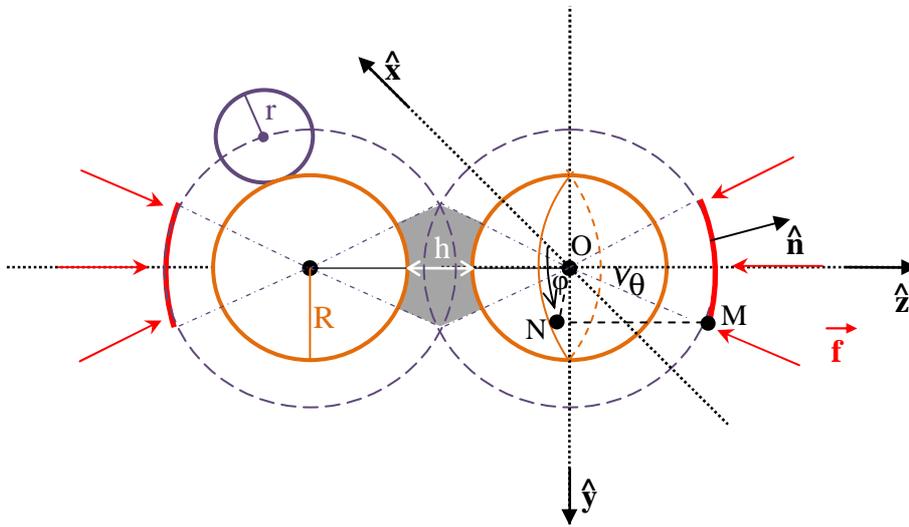


Figure 4.5 – Représentation schématique du mécanisme de déplétion. L'exclusion des micelles du volume matérialisé en gris génère une force de déplétion \mathbf{f} qui peut être calculée en intégrant la pression osmotique non-compensée exercée par les micelles sur la surface accessible dessinée en rouge. \mathbf{n} est le vecteur normal à la surface, θ l'angle entre l'axe z et la droite (OM), et φ l'angle entre l'axe x et la droite (ON) (N est la projection de M dans le plan équatorial de la sphère contenu dans le plan xy).

Ces interactions de déplétion peuvent notamment être mises en évidence lorsque le système est directement formulé et observé dans la phase micellaire isotrope L_1 qui apparaît aux températures supérieures à 32°C , qui est la température de transition $N-L_1$. Ainsi, des nanoparticules de PS de 190 nm de diamètre (figure 4.6A) ou de 780 nm de diamètre (Figure 4.6B), introduites à une même valeur de la densité que précédemment, forment des agrégats à peu près sphériques et compacts. Ces derniers, de symétrie clairement différente de celle des structures formées en phase N_C , se dispersent par ailleurs lorsque le système est soudainement dilué (d'un facteur environ 50).

Cette redispersion des agrégats permet d'écarter l'hypothèse des forces de van der Waals qui ne sont pas sensibles à la dilution. Ce n'est en revanche pas le cas des forces de déplétion qui sont directement proportionnelles à la pression osmotique P_{os} de la solution et donc à la densité ρ de micelles de tensioactifs. Cette dernière observation semble donc confirmer l'hypothèse d'une agrégation au moins en partie induite par des phénomènes de déplétion, en bon accord avec des travaux antérieurs effectués sur le sujet [Bibette, 1990 ; Richetti, 1992 ; Mondain-Monval, 1995].

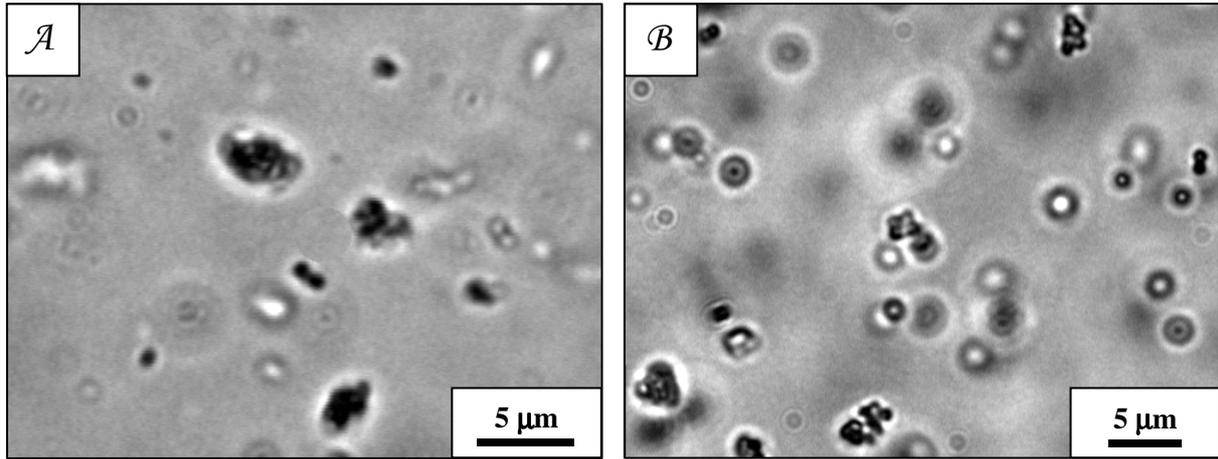


Figure 4.6 – Photos de microscopie optique d'agrégats de billes de PS de 190 nm de diamètre (A) et d'agrégats de billes de PS de 780 nm de diamètre (B) observés dans la phase micellaire isotrope L_1 à $T = 40^\circ\text{C}$.

Dans la phase L_1 , pour faciliter le calcul de la force de déplétion, on suppose que la particule de gauche reste immobile et que la particule de droite se rapproche de cette dernière le long de l'axe (Oz) joignant les centres de masse des deux particules (Figure 4.5). Au-delà d'une distance $h = 2r$ (r étant le rayon d'une micelle sphérique), la force est nulle puisque les micelles peuvent encore diffuser dans le volume entre les deux sphères. En revanche, quand $0 \leq h \leq 2r$, les micelles ne peuvent plus pénétrer une certaine zone de ce volume, appelée pour cette raison zone de volume exclu (matérialisé en gris sur la figure 4.5). Il apparaît alors une force de pression non compensée $\mathbf{f} = -P_{os} S \mathbf{n}$ exercée par les micelles sur la surface S en rouge, où \mathbf{n} est le vecteur normal à cette surface (Figure 4.5). Pour déterminer la force de déplétion $F(h)$ dans la direction (Oz), il convient alors d'intégrer sur la surface S la projection de la force \mathbf{f} sur l'axe (Oz) [VRIJ, 1976]. Cette intégrale s'écrit :

$$F(h) = \int_S -P_{os} \cos \theta dS, \quad (4.3)$$

où $\cos \theta = \frac{R + h/2}{R + r}$ et $dS = (R + r)^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ (Figure 4.5).

On obtient alors :

$$F(h) = -P_{os} (R + r)^2 \int_0^\theta \cos \theta' \sin \theta' d\theta' \int_0^{2\pi} d\varphi. \quad (4.4)$$

La solution de cette intégrale est :

$$F(h) = -\pi P_{Os} (R+r)^2 \left[1 - \left(\frac{R+h/2}{R+r} \right)^2 \right]. \quad (4.5)$$

Le travail de la force $F(h)$ entre $h' = 2r$ et $h' = h$ permet alors de calculer le potentiel de déplétion $E(h)$ entre les deux sphères selon la relation intégrale :

$$E(h) = - \int_{2r}^h F(h') dh', \quad (4.6)$$

ce qui donne :

$$E(h) = -\frac{4}{3} \pi P_{Os} (R+r)^3 \left[1 - \frac{3}{2} \left(\frac{R+h/2}{R+r} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{R+h/2}{R+r} \right)^3 \right]. \quad (4.7)$$

Si l'on néglige la répulsion électrostatique entre micelles (cf. Chap.III, §2.2.2), la solution de micelles peut alors être décrite comme une solution de « sphères dures ». Pour un tel fluide, l'équation d'état correspondante s'écrit [Carnahan, 1969] :

$$P_{Os} = \alpha(\phi) \rho k_B T, \text{ avec } \alpha(\phi) = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3}. \quad (4.8 \text{ et } 4.9)$$

où ρ est le nombre de micelles par unité de volume et $\alpha(\phi)$ le facteur de compressibilité.

Dans la phase L_1 , en prenant $r \approx 1,8$ nm et un nombre d'agrégation de 100 (le nombre d'agrégation est le nombre de molécules de tensioactif qui constituent une micelle) [Cabane, 2007], on obtient $\phi \approx 0,18$. La valeur du potentiel de déplétion entre deux sphères de rayon $R = 95$ nm au contact l'une de l'autre peut ainsi être estimée à environ $-30 k_B T$. En phase N_C , en considérant un potentiel et une pression osmotique isotropes, en prenant $r = 1,8$ nm (rappel : on considère des micelles ellipsoïdales de demi-axe court $a = 1,8$ nm et de demi-axe long $b = 4,5$ nm, cf. Chap.III, §2.1) et $\phi \approx 0,3$, on obtient $E(0) \approx -40 k_B T$, ce qui est une valeur supérieure à celle déduite de la mesure du potentiel d'interaction élastique. On peut donc attribuer de manière vraisemblable l'agrégation aux interactions de déplétion dans la phase nématique.

On peut alors se demander si ces dernières peuvent par ailleurs expliquer la forme anisotrope des agrégats observés en phase nématique. En effet, il est également possible que les interactions de déplétion dans un milieu anisotrope tel que celui étudié ici soient elles-mêmes anisotropes.

Ce problème a notamment été étudié théoriquement par van der Schoot dans le cas où le rayon R des colloïdes est tel que $2a \ll R \ll 2b$, où a et b sont les longueurs du petit axe et du grand axe des bâtonnets mésogènes dans son étude [van der Schoot, 2000]. Comme l'illustre la figure 4.7A, la zone de déplétion autour de chaque colloïde a une forme de bâtonnet, de longueur approximative

$2b$ et de rayon $R + a$, orienté selon le directeur nématique. Les zones de déplétion autour des deux particules s'approchant parallèlement à l'axe nématique commencent à se chevaucher en-deçà de la distance $h_{//} \approx 2b$, beaucoup plus grande que la distance $h_{\perp} = 2R + a$ mise en jeu lorsque les sphères s'approchent dans la direction perpendiculaire. Comme l'interaction de déplétion est proportionnelle au volume de chevauchement des zones de déplétion de deux sphères, le potentiel au contact est donc plus élevé dans la direction parallèle au directeur nématique que dans la direction perpendiculaire.

Cependant, les échelles de tailles considérées dans ces travaux théoriques ne sont pas du tout comparables à celles de notre système expérimental. En effet, dans notre étude, le rayon des particules colloïdales ($R = 95$ nm) est largement supérieur aux deux longueurs caractéristiques a et b des micelles anisotropes (pour lesquelles on a $R/b \approx 20$ et $b/a \approx 2,5$) si bien que le calcul de van der Schoot n'est pas applicable à notre situation.

Par ailleurs, comme estimé par Poulin *et al.* [Poulin, 1999], la valeur du rapport R/b est toujours suffisamment élevée pour que l'on puisse raisonnablement estimer que les micelles ellipsoïdales s'ancrent toujours de manière planaire à la surface des particules afin de minimiser leur volume exclu et donc de maximiser l'entropie du système. Dans cette configuration, et dans l'approximation d'une pression osmotique isotrope, les interactions de déplétion apparaîtraient toujours isotropes (Figure 4.7B).

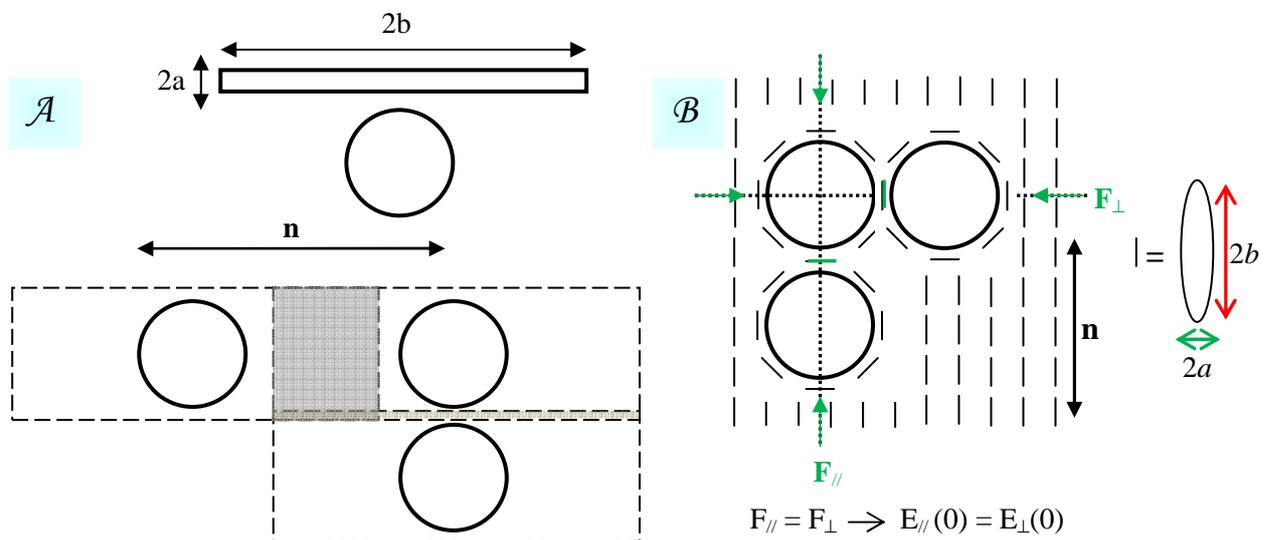


Figure 4.7 – Représentations schématiques des interactions de déplétion dans un cristal liquide nématique lorsque (A) les sphères sont de rayon R plus petit que la longueur des mésogènes [van der Schoot, 2000] et (B) les sphères sont de rayon R très supérieur au demi-axe long b des micelles ellipsoïdales. Dans le premier cas, les interactions de déplétion sont anisotropes, le potentiel de déplétion au contact étant supérieur dans la direction parallèle à l'axe nématique puisque le gain de volume exclu est alors plus élevé que dans la direction perpendiculaire. Dans le second cas où les micelles s'ancrent de manière planaire à la surface des particules, le gain de volume exclu est le même quelle que soit la direction d'approche, les interactions de déplétion étant de ce fait isotropes.

Ainsi, si nous écartons la possibilité que les interactions de déplétion soient anisotropes dans ce système, on peut alors se demander quelle est l'origine de l'anisotropie des agrégats observés et de leur cinétique de formation très rapide. Ceci nous a ainsi conduits à poser les questions suivantes :

- Le mouvement brownien des particules de 190 nm est beaucoup plus intense que celui des particules micrométriques. Ainsi, les billes de 190 nm de diamètre parcourent des distances plus grandes que celles de taille micrométrique sur un même intervalle de temps et explorent donc plus rapidement des distances de séparation caractéristiques de la portée des forces de déplétion attractives. Cet effet peut-il expliquer la cinétique d'agrégation très rapide que nous observons à l'échelle nanométrique ?
- La différence de géométrie des agrégats formés dans les phases nématique et isotrope prouve que l'anisotropie des agrégats formés en phase nématique est une conséquence, plus ou moins directe, de l'anisotropie de la phase. On sait par exemple, notamment grâce à des mesures effectuées dans des cristaux liquides nématiques thermotropes [Loudet, 2004b ; Škarabot, 2010], que la diffusion de colloïdes sphériques est anisotrope en phase nématique. Cette anisotropie de la diffusion pourrait-elle être en mesure d'expliquer la géométrie elle-même anisotrope des agrégats ?

Afin de répondre à ces questions et de mieux appréhender leurs comportements collectifs, nous avons décidé de caractériser le mouvement brownien en fonction de la taille des particules sphériques de PS utilisées jusqu'à présent, dans les phases nématiques lyotropes de notre système. Le but ultime de cette étude serait d'établir éventuellement un lien entre l'anisotropie supposée de la diffusion et celle des agrégats.

4. Etude du mouvement brownien de colloïdes sphériques dans des cristaux liquides nématiques lyotropes

4.1. Mouvement brownien d'une particule libre

Le terme « brownien » vient du nom de son découvreur, le botaniste Robert Brown (1773-1858), qui observa, en 1827, le mouvement incessant et irrégulier de petites particules de pollen en suspension dans l'eau. Il remarqua également que des petites particules minérales se comportaient de la même façon, ce qui lui permit d'exclure l'attribution de ce phénomène à une quelconque « force vitale ». Ce mouvement chaotique, observé lorsqu'une particule suspendue dans un fluide est

de masse m beaucoup plus grande que la masse des molécules constituant ce dernier, est le résultat d'impacts permanents des petites molécules, animées par l'agitation thermique, sur cette « grosse » particule. Dans le modèle phénoménologique de Langevin, ces collisions incessantes sont représentées par une force aléatoire, appelée force de Langevin et notée $F(t)$. Il s'agit d'un processus stochastique avec des propriétés statistiques bien définies. Ces impacts ont également pour autre effet de s'opposer au mouvement. Il s'agit de la force de frottements visqueux $-m\gamma v(t)$, où $v(t)$ est la vitesse instantanée de la particule et γ un coefficient de frottement qui dépend de la géométrie des « gros » objets considérés. En l'occurrence, pour une particule sphérique, $\gamma = 6\pi\eta R/m$. En faisant le bilan des forces sur un axe (Ox) par exemple, l'application du principe fondamental de la dynamique conduit à l'équation de Langevin, qui décrit le mouvement brownien de la particule libre de la façon suivante :

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + F(t), \text{ avec } v(t) = \frac{dx(t)}{dt}. \quad (4.10)$$

Au paragraphe 2 de ce chapitre, nous avons vu que le terme d'inertie $m \frac{dv(t)}{dt}$ était négligeable devant le terme de frottement visqueux $m\gamma v(t)$. Dans la limite visqueuse, la relation précédente devient :

$$m\gamma \frac{dx(t)}{dt} = F(t) \quad (4.11)$$

Dans ce cas le plus simple, on ne s'intéresse qu'à une seule variable dynamique, le déplacement de la particule, qui est un processus stochastique dont les propriétés statistiques peuvent être caractérisées par la connaissance de celles de $F(t)$.

La moyenne de la force de Langevin $\langle F(t) \rangle$ est indépendante du temps dans la mesure où le fluide est supposé se trouver dans un état stationnaire (en équilibre thermodynamique). Lorsqu'aucune force, y compris $F(t)$, n'est appliquée à la particule, sa vitesse moyenne doit être nulle à l'équilibre. Pour cette raison, $\langle F(t) \rangle = 0$. Par ailleurs, la fonction d'autocorrélation de la force aléatoire (ou moyenne à deux temps) $\langle F(t)F(t') \rangle$, ne dépend que de la différence $t - t' = \tau$. On définit $g(\tau) = \langle F(t)F(t+\tau) \rangle$, fonction paire de τ et décroissante sur un temps caractéristique τ_c , qui est de l'ordre de l'intervalle de temps moyen séparant deux collisions successives des molécules du fluide sur la particule brownienne. En considérant que ce temps est proche de 0, c'est-à-dire que les collisions sont infiniment rapides, $g(\tau)$ peut être assimilé à une fonction de Dirac, notée δ (fonction dite de « bruit blanc »). On suppose dans la suite que $g(\tau)$ est de poids $2D_x\gamma^2 m^2$ et peut donc s'écrire sous la forme :

$$g(\tau) = 2D_x \gamma^2 m^2 \delta(\tau), \quad (4.12)$$

où D_x est le coefficient de diffusion de la particule dans la direction (Ox) défini par la relation de Stokes – Einstein :

$$D_x = \frac{k_B T}{6\pi\eta_x R}. \quad (4.13)$$

On a alors :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\tau) = 2 D_x \gamma^2 m^2. \quad (4.14)$$

Enfin, par suite des nombreux chocs subis par la particule brownienne, $F(t)$ peut être considérée comme résultant de la superposition d'un grand nombre de fonctions aléatoires distribuées de manière identique. En vertu du théorème de la limite centrale, $F(t)$ a un caractère gaussien de moyenne nulle et de variance $g(\tau)$.

Le déplacement Δ_x sur un intervalle de temps τ est donné par :

$$\Delta_x(\tau) = x(t + \tau) - x(t) = \frac{1}{m\gamma} \int_t^{t+\tau} F(t') dt'. \quad (4.15)$$

$\Delta_x(\tau)$ est un processus stochastique gaussien de moyenne nulle et de variance $\langle \Delta_x^2(\tau) \rangle$:

$$\langle \Delta_x^2(\tau) \rangle = \frac{1}{m^2 \gamma^2} \int_t^{t+\tau} dt' \int_t^{t+\tau} \langle F(t') F(t'') \rangle dt''. \quad (4.16)$$

Dans le cas où $g(\tau)$ est assimilée à une fonction delta (Éq. 4.12), on obtient immédiatement :

$$\langle \Delta_x^2(\tau) \rangle = 2 D_x \tau. \quad (4.17)$$

Le déplacement carré moyen $\langle \Delta_x^2(\tau) \rangle$ est ainsi proportionnel au temps τ , la moitié du coefficient de proportionnalité étant le coefficient de diffusion D_x .

L'analyse, à un intervalle de temps τ fixé, de la statistique des déplacements $\Delta_x(\tau)$ d'une particule qui diffuse dans un milieu, permet alors de remonter à son coefficient de diffusion D_x . En effet, comme $\Delta_x(\tau)$ est un processus aléatoire gaussien, la statistique des déplacements $\Delta_x(\tau)$ est une distribution gaussienne de moyenne nulle et de variance $2D_x\tau$:

$$P(\Delta_x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_x \tau}} \exp\left[-\frac{\Delta_x^2}{4D_x \tau}\right], \quad (4.18)$$

où $P(\Delta_x, \tau)$ est la probabilité que la particule se déplace d'une distance Δ_x sur un intervalle de temps τ . L'équation (4.18) n'est autre que la solution de l'équation de diffusion d'Einstein-Smoluchowski dans une approche du type Fokker-Planck du mouvement brownien [Einstein, 1905 ; Smoluchowski, 1906].

Lorsqu'une particule diffuse dans un milieu isotrope, les viscosités dans les directions (Ox), (Oy) et (Oz), respectivement notées η_x, η_y, η_z , sont égales, et on a $D_x = D_y = D_z$. Les distributions gaussiennes $P(\Delta_x, \tau)$, $P(\Delta_y, \tau)$ et $P(\Delta_z, \tau)$ sont alors superposées. Dans un milieu anisotrope comme un fluide nématique par exemple, les viscosités dans les directions parallèle et perpendiculaire au directeur \mathbf{n} , respectivement notées $\eta_{||}$ et η_{\perp} , sont différentes si bien que les particules diffusent de manière anisotrope, le rapport $D_{||}/D_{\perp}$ étant égal à l'inverse du rapport $\eta_{||}/\eta_{\perp}$. Les distributions gaussiennes des déplacements $P(\Delta_{||}, \tau)$ et $P(\Delta_{\perp}, \tau)$ ne sont pas superposées dans ce cas. Loudet *et al.*, et Škarabot *et al.* ont notamment mesuré par suivi de particules un rapport $D_{||}/D_{\perp} \approx 1,5$ pour des colloïdes sphériques micrométriques diffusant dans un cristal liquide nématique thermotrope [Loudet, 2004b ; Škarabot, 2010].

4.2. Suivi de particules

4.2.1. Description du programme de suivi

On réalise des expériences de suivi de particule unique (STP pour « Single Particle Tracking » en anglais). Dans un premier temps, un seuillage permet de rehausser la luminosité de l'objet par rapport au fond. Les images sont ensuite analysées avec un algorithme développé en langage Java sous l'environnement ImageJ (Rasband, W.S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda). La détection de la position $[x(t), y(t)]$ du colloïde fait appel à la méthode du calcul du centre de masse pondéré en niveaux de gris dans une région d'intérêt ou ROI (« Region Of Interest » en anglais) de taille légèrement supérieure au diamètre du colloïde. La position $[x(t), y(t)]$ de la région d'intérêt se déplace avec la particule Brownienne. Une intercorrélacion de deux images consécutives par transformée de Fourier permet de déterminer le déplacement le plus probable de la particule puis de repositionner la région d'intérêt pour calculer le nouveau centre de masse de l'objet avec une précision de l'ordre de 0,1 pixel. Suivant le montage expérimental, la précision peut varier comme nous allons le voir au point suivant.

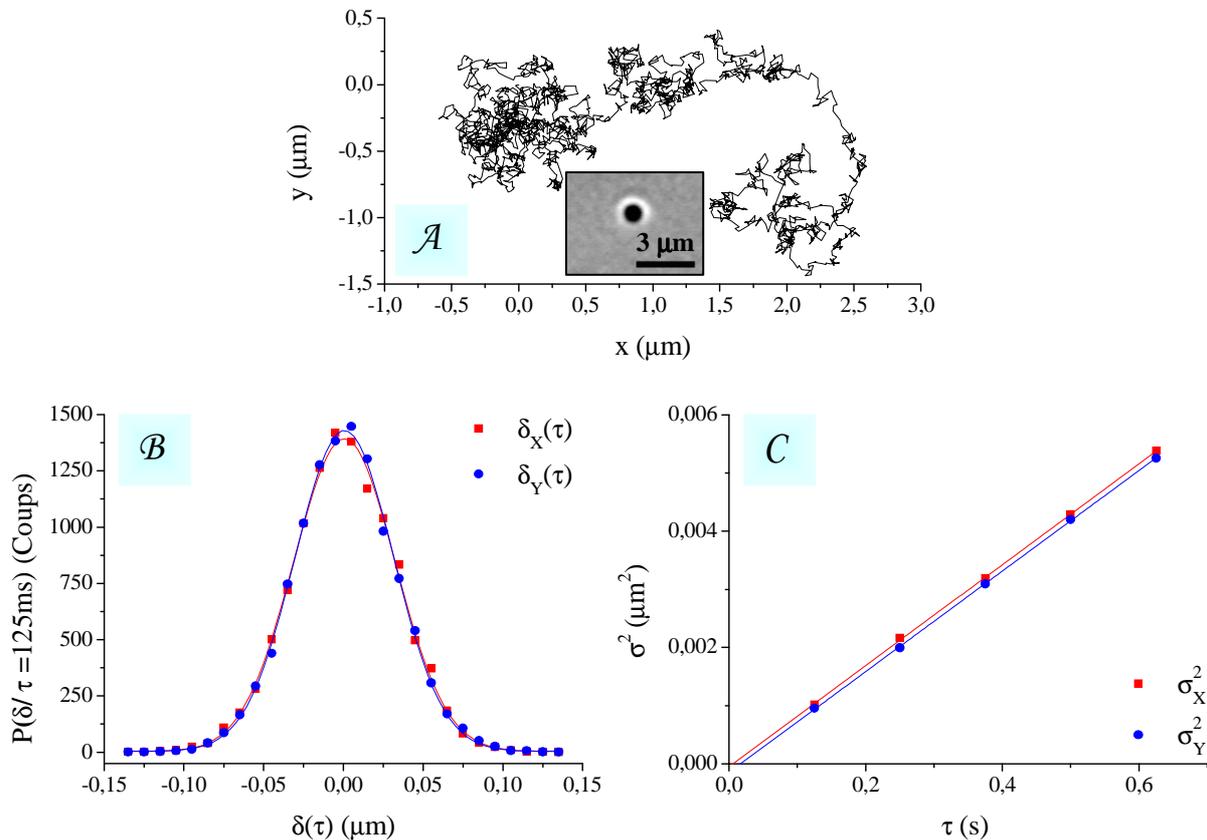
4.2.2. Test du programme dans un milieu isotrope

Note : Dans ce qui suit, le déplacement ne sera plus noté Δ mais δ , et la variance du déplacement σ^2 .

Afin de nous assurer du bon fonctionnement de notre programme, nous l'avons tout d'abord testé sur des billes de PS non-fluorescentes et fluorescentes, respectivement de diamètres $d = 780$ nm et $d = 520$ nm (Polysciences©), dispersées dans un mélange eau – glycérol (à 89,5 % en masse de glycérol) dont la viscosité η , déterminée à 24°C par rhéologie ($\eta_{24^\circ\text{C}} = 135$ mPa.s), est de l'ordre de grandeur de la viscosité des phases nématiques lyotropes étudiées. Ces suspensions colloïdales sont introduites dans des capillaires plats de 1 mm de largeur et de 100 μm de trajet optique, qui sont

ensuite scellés. Le mouvement brownien des sphères non-fluorescentes est enregistré à l'aide d'une caméra COHU montée sur un microscope optique droit NIKON ECLIPSE E600 équipé d'un objectif x100 à immersion dans l'huile, d'ouverture numérique 1,25. Grâce aux performances du programme, la précision sur la localisation du centre des objets sphériques à ce grossissement est d'environ 5 nm, soit 10 nm sur le déplacement. Un système Peltier ouvert, disposé sur la platine, permet de réguler la température à $T = 24,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ (vérifiée manuellement avec une sonde à température, FLUKA). Le mouvement brownien des sphères fluorescentes est quant à lui observé avec un microscope inversé de fluorescence LEICA, équipé d'un objectif x60 à immersion dans l'huile, d'ouverture numérique 1,4. La précision sur le déplacement est ici d'environ 15 nm. La régulation de la température est également assurée par un système Peltier ouvert. La température relevée pour l'expérience est $T = 24,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

À partir de l'acquisition à une fréquence τ^{-1} d'une séquence d'images retraçant les trajectoires browniennes des particules dans le plan xy de la caméra (Figures 4.8A,D), et de leur analyse à des fréquences τ^{-1} plus faibles, on construit les distributions des déplacements élémentaires $\delta_x(\tau)$ et $\delta_y(\tau)$ (Figures 4.8B,E), effectués respectivement parallèlement à l'axe (Ox) et parallèlement à l'axe (Oy), à différents pas de temps τ . Un ajustement gaussien de ces distributions, de la forme : $P(\delta_{x/y}, \tau) = P_0 \times \exp(-\delta_{x/y}^2 / 2\sigma_{x/y}^2)$, permet alors de déterminer la variance $\sigma_{x/y}^2(\tau)$ des déplacements pour chaque pas de temps τ , reliée au coefficient de diffusion $D_{x/y}$ par la relation 4.17. Sur les figures 4.8C et F sont reportées les valeurs de $\sigma_{x/y}^2(\tau)$ en fonction de τ .



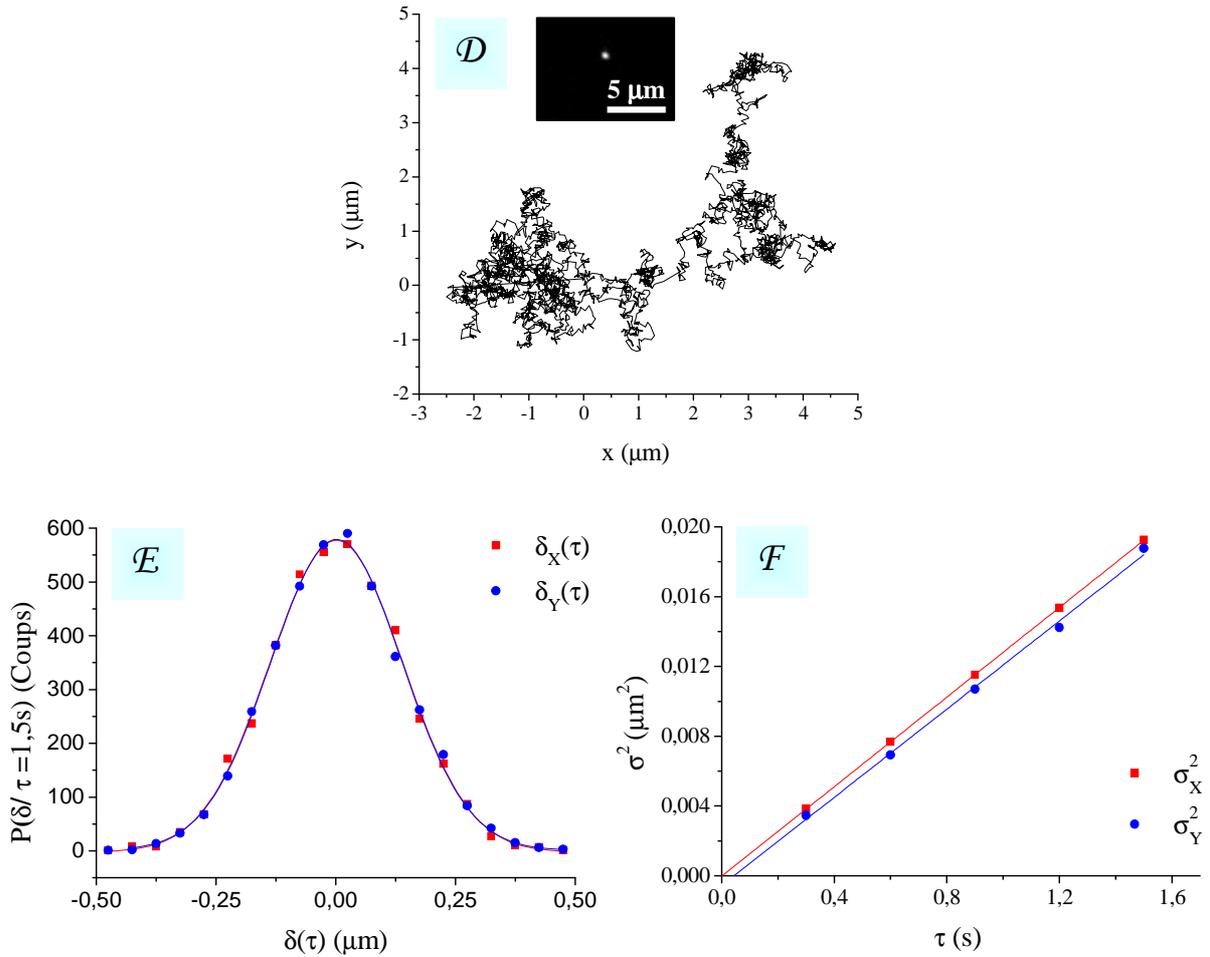


Figure 4.8 – (A,D) Trajectoires dans le plan xy respectivement d’une particule de PS de 780 nm de diamètre non-fluorescente (Insert A) et d’une particule de PS de 520 nm de diamètre fluorescente (Insert D), suspendues dans un mélange eau-glycérol de viscosité $\eta_{24^\circ C} = 135$ mPa.s. (B) Distributions des déplacements élémentaires δ_x ($\tau = 125$ ms) et δ_y ($\tau = 125$ ms), ajustées par des distributions gaussiennes, moyennées sur 12000 déplacements élémentaires d’une particule de 780 nm de diamètre. (C) Distributions des déplacements élémentaires δ_x ($\tau = 1,5$ s) et δ_y ($\tau = 1,5$ s), ajustées par des distributions gaussiennes, moyennées sur 6000 déplacements élémentaires d’une particule de 520 nm de diamètre. (E,F) Évolution de $\sigma_{XY}^2(\tau)$ en fonction du pas de temps τ respectivement pour les sphères de 780 nm de diamètre et de 520 nm de diamètre.

Comme le milieu est isotrope, les particules diffusent de la même manière dans les trois directions de l’espace (et a fortiori dans les deux directions (Ox) et (Oy) observables par microscopie), ce qui se traduit par la superposition des distributions gaussiennes $P(\delta_x, \tau)$ et $P(\delta_y, \tau)$ (Figures 4.8B,E). Sur les figures 4.8C et F, on remarque, après ajustement, que la variance $\sigma_{XY}^2(\tau)$ croît linéairement avec τ , comme la relation théorique 4.17 le prédit. Il existe cependant un léger décalage (ordonnée à l’origine quasiment nulle) de $\sigma_{XY}^2(\tau = 0)$. Expérimentalement, ceci peut provenir de plusieurs facteurs, comme des aberrations de mesures issues d’erreurs sur la localisation du centre des particules [Crocker, 1996].

À partir de la pente des ajustements linéaires des données des figures 4.8C et \mathcal{F} , on trouve respectivement $D(d = 780 \text{ nm}) = 4,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, et $D(d = 520 \text{ nm}) = 6,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Par ailleurs, à partir de la relation de Stokes-Einstein (Équation 4.13), une viscosité $\eta_{24^\circ\text{C}}$ de 135 mPa.s à $T = 24^\circ\text{C}$ donne $D(d = 780 \text{ nm}) = 4,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ et $D(d = 520 \text{ nm}) = 6,2 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces valeurs sont en très bon accord avec les valeurs expérimentales, l'écart entre les coefficients de diffusion pour une taille donnée étant au plus de 5%. On peut donc estimer que le programme de suivi permet de mesurer les coefficients de diffusion D avec une incertitude de l'ordre de 5 %.

4.3. Évolution des coefficients d'autodiffusion des particules sphériques de PS en fonction de leur taille dans les phases N_C et N_D

4.3.1. Préparation des échantillons

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé, d'une part, des particules sphériques de PS non-fluorescentes, de diamètres $d = 1,9 \mu\text{m}$, $d = 1 \mu\text{m}$ et $d = 780 \text{ nm}$, et, d'autre part, des particules sphériques fluorescentes de diamètres $d = 780 \text{ nm}$, $d = 520 \text{ nm}$, $d = 190 \text{ nm}$ (Polysciences©). Les échantillons ont été réalisés à des fractions massiques en particules inférieures à $5 \cdot 10^{-4} \%$ dans les phases N_C et N_D du système ternaire lyotrope eau/SDS/DeOH, toujours aux mêmes points de composition formulés jusqu'à présent. Les dispersions colloïdales sont introduites, comme précédemment, dans des capillaires plats de 1 mm de largeur et de $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur, qui sont par la suite scellés. Pour pouvoir repérer le directeur \mathbf{n} des phases N_C , celles-ci sont alignées sous champ magnétique (cf. Chap. III, §2.2.3.1). Rappelons que les phases N_D s'orientent spontanément perpendiculairement à la surface des capillaires (cf. Chap. III, §2.2.2).

4.3.2. Mesures

Elles ont été effectuées dans les phases N_C et N_D , respectivement thermostatées à $T = 23,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ et $T = 25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ à l'aide d'un système Peltier. Avant de débiter l'acquisition des trajectoires, nous attendons environ quatre heures, pour nous assurer que les phases sont bien à l'équilibre thermodynamique, et que tout écoulement susceptible d'être généré par des gradients thermiques initiaux soit estompé. Dans un souci de reproductibilité des mesures, dans la phase N_C notamment, celles-ci ont principalement été effectuées dans les douze heures qui suivent le retrait des capillaires du champ magnétique, temps sur lequel nous avons vu que la phase restait toujours alignée de façon homogène (cf. Chap III, §2.2.3.2). Par ailleurs, dans des domaines nématiques qui restaient uniformément orientés cinq jours après alignement sous champ (observation qualitative faite au microscope optique entre polariseur et analyseur croisés), nous avons retrouvé avec succès les valeurs obtenues cinq jours plus tôt. Enfin, dans un souci ultime de nous assurer qu'il n'y a pas

d'écoulement généré par un désalignement imperceptible de la phase N_C , nous avons réalisé des mesures sur des particules micrométriques de différents diamètres dispersées ensemble dans un même échantillon. Là encore nous avons retrouvé les mêmes résultats que ceux obtenus séparément sur d'autres échantillons.

4.3.3. Résultats et discussion

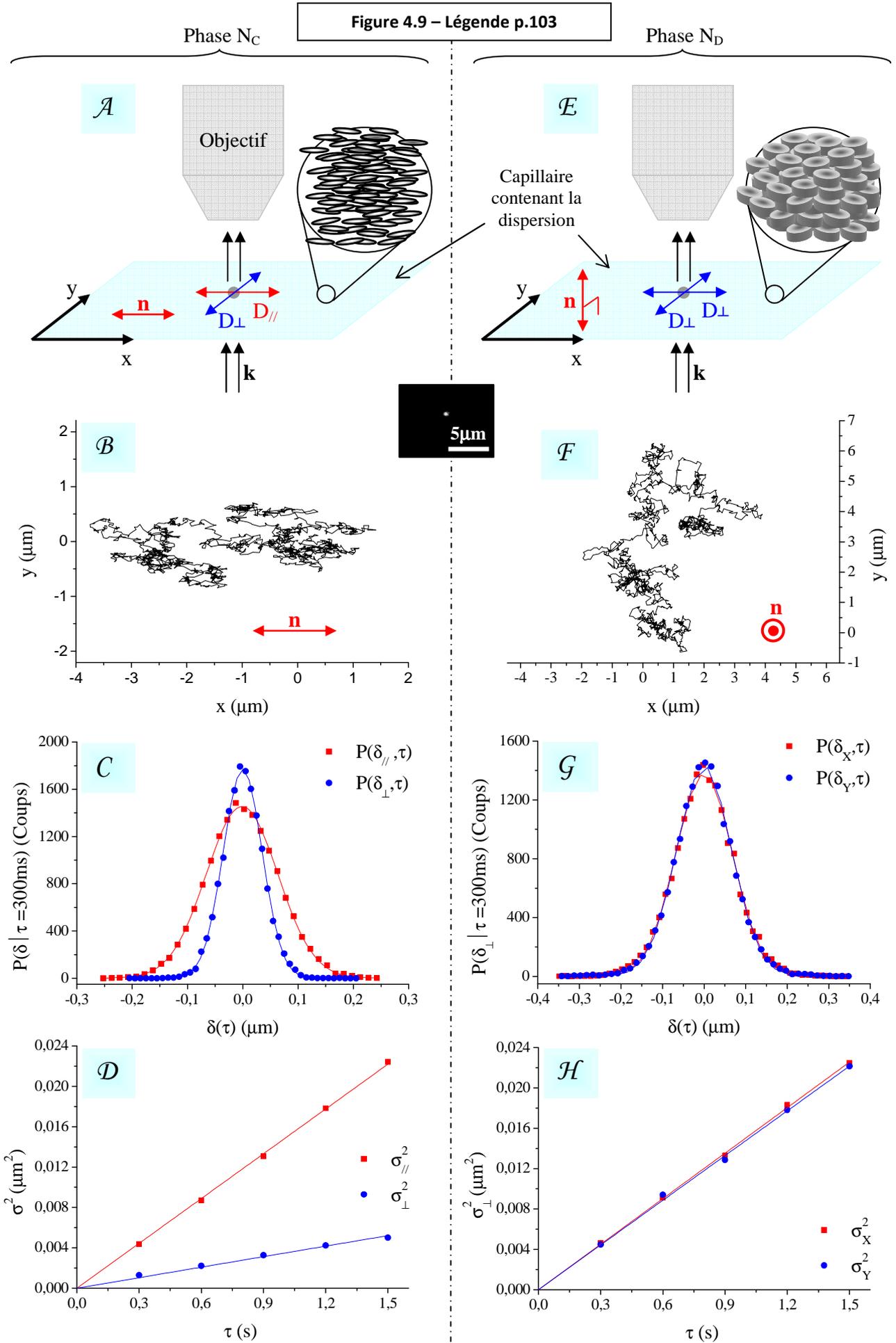
Les capillaires sont disposés de manière à ce que leur axe long soit parallèle à la direction (Ox) de la caméra. Dans de telles conditions d'observations, le mouvement brownien des sphères dans la phase N_D apparaît isotrope, les coefficients de diffusion suivant les axes (Ox) et (Oy), respectivement D_x et D_y , étant tous deux, par symétrie, égaux au coefficient de diffusion perpendiculaire au directeur nématique, D_{\perp} (Figure 4.9E). Dans cette phase, nous n'avons pas accès au coefficient de diffusion $D_{//}$. Il faudrait pour cela résoudre le déplacement suivant l'axe (Oz), ce qui serait possible avec un objectif asservi monté sur un tube piézoélectrique. Malheureusement, nous ne disposons pas d'un tel matériel. En revanche, dans la phase N_C , il est possible de remonter aux coefficients de diffusion parallèle $D_{//}$ et perpendiculaire D_{\perp} à l'axe nématique (Figure 4.9A).

Les figures 4.9B et F illustrent les trajectoires browniennes d'une particule fluorescente de 190 nm de diamètre respectivement dans la phase N_C et dans la phase N_D . La première apparaît anisotrope et déformée le long de l'axe nématique, tandis que la seconde semble davantage isotrope dans le plan (xy) perpendiculaire au directeur \mathbf{n} .

Dans la phase N_C , l'anisotropie se manifeste par la non-superposition des distributions gaussiennes $P(\delta_{//}, \tau)$ et $P(\delta_{\perp}, \tau)$ sur la figure 4.9C, ici obtenus à partir de 20 000 déplacements élémentaires de quatre nanoparticules différentes avec un pas de temps $\tau = 300$ ms. Les variances $\sigma_{//}^2$ et σ_{\perp}^2 des distributions gaussiennes des déplacements pour $\tau = 300$ ms, 600 ms, 900 ms, 1,2 s et 1,5 s sont reportées par ailleurs sur le graphe de la figure 4.9D. Après extraction des coefficients de diffusion des pentes des deux droites, on trouve $D_{//} = 7,4 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et $D_{\perp} = 1,7 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$, et donc un rapport $D_{//}/D_{\perp}$ très élevé, de l'ordre de 4.

Dans la phase N_D , la superposition des distributions gaussiennes $P(\delta_x, \tau)$ et $P(\delta_y, \tau)$ sur la figure 4.9G, ici obtenues à partir de 20 000 déplacements élémentaires de six nanoparticules différentes à un pas de temps $\tau = 300$ ms, et la superposition notamment des droites $\sigma_x^2(\tau)$ et $\sigma_y^2(\tau)$, sur le graphe de la figure 4.9H, reflètent l'isotropie du mouvement brownien dans le plan xy. En l'occurrence, on trouve $D_x = D_y = D_{\perp} = 7,5 \pm 0,4 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$.

Figure 4.9 – Légende p.103



Légende de la figure 4.9 – Expérience de suivi de particules de 190 nm de diamètre (photo en insert d'une particule) (\mathcal{A} - \mathcal{D}) suspendues dans la phase N_C et (\mathcal{E} - \mathcal{H}) dans la phase N_D . (\mathcal{A} , \mathcal{E}) Représentation schématique des conditions d'observation respectivement dans les phases N_C et N_D . Dans la phase N_C , on peut remonter aux coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} , mais uniquement à D_{\perp} dans la phase N_D . (\mathcal{B} , \mathcal{F}) Trajectoires browniennes respectivement observées dans les phases N_C et N_D . (\mathcal{B}) Dans la phase N_C , le mouvement de la particule est privilégié selon le directeur \mathbf{n} . Cette anisotropie est notamment révélée par (\mathcal{C}) les distributions gaussiennes des déplacements qui ne sont pas superposées. (\mathcal{D}) La pente de la droite $\sigma_{//}^2(\tau)$ plus importante que celle de la droite $\sigma_{\perp}^2(\tau)$ montre clairement que la diffusion est plus élevée suivant l'axe nématique. (\mathcal{F}) Dans la phase N_D , le mouvement de la particule ne semble pas avoir de direction privilégiée. Cette isotropie est notamment révélée par (\mathcal{G}) la superposition des distributions gaussiennes des déplacements. (\mathcal{H}) Les droites $\sigma_x^2(\tau)$ et $\sigma_y^2(\tau)$ sont confondues, la diffusion est identique dans les deux directions perpendiculaires au directeur \mathbf{n} .

Par ailleurs, comme des billes micrométriques non-fluorescentes et sub-micrométriques fluorescentes ont été utilisées, nous avons analysé l'effet éventuel d'une différence de chimie de surface sur le mouvement brownien des particules. Pour ce faire, nous avons mesuré les coefficients de diffusion de sphères de PS de 780 nm de diamètre fluorescentes et non-fluorescentes dans les phases N_C et N_D (à partir de 25000 déplacements dans chaque cas). Les figures 4.10 \mathcal{A} - \mathcal{B} présentent respectivement l'évolution, en fonction du temps τ , des variances $\sigma_{//}^2(\tau)$ et $\sigma_{\perp}^2(\tau)$ dans la phase N_C d'une part, et des variances $\sigma_x^2(\tau)$ et $\sigma_y^2(\tau)$ dans la phase N_D d'autre part, pour les deux types de particules.

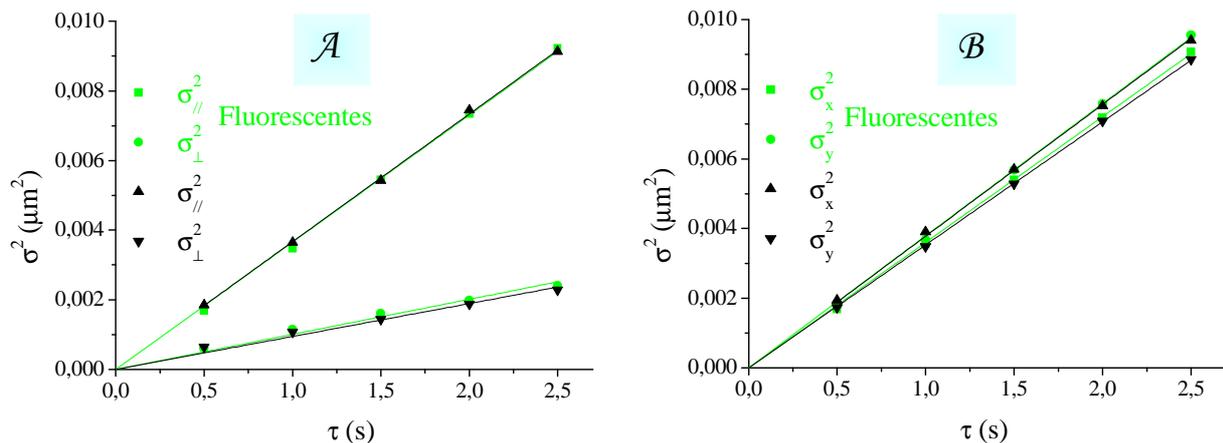


Figure 4.10 – (\mathcal{A}) Évolution en fonction du pas de temps τ des variances $\sigma_{//}^2(\tau)$ et $\sigma_{\perp}^2(\tau)$ de particules de 780 nm de diamètre fluorescentes et non-fluorescentes dans la phase N_C . Les droites se superposent deux-à-deux. (\mathcal{B}) Évolution en fonction du pas de temps τ des variances $\sigma_x^2(\tau)$ et $\sigma_y^2(\tau)$ de particules de 780 nm de diamètre fluorescentes et non-fluorescentes dans la phase N_D . Toutes les droites se superposent.

Sur ces graphes, on constate que les droites $\sigma_{//}^2(\tau)$ et $\sigma_{\perp}^2(\tau)$, et $\sigma_X^2(\tau)$ et $\sigma_Y^2(\tau)$ pour les particules fluorescentes et non-fluorescentes se superposent. Par conséquent, la différence de chimie de surface entre ces deux types de particules n'a aucune incidence sur leur diffusion dans notre cas (on rappelle que les particules de diamètre $d \leq 780$ nm fluorescentes et que les particules de diamètre $d \geq 780$ nm non-fluorescentes proviennent toutes du même fournisseur). En l'occurrence, on mesure dans la phase N_C $D_{//} = 1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et $D_{\perp} = 0,5 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$ et, dans la phase N_D , $D_{\perp} = 1,8 \pm 0,1 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2\text{s}^{-1}$.

Enfin, pour mesurer le plus précisément possible l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la taille des particules, les distributions gaussiennes des déplacements de particules de diamètre $d \geq 520$ nm ont également été obtenues à partir de statistiques importantes en moyennant sur 20 000 à 30 000 déplacements élémentaires.

Les coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} des sphères de PS dans la phase N_C , et D_{\perp} dans la phase N_D , sont respectivement reportés en fonction de l'inverse du diamètre de ces dernières sur les figures 4.11A et B.

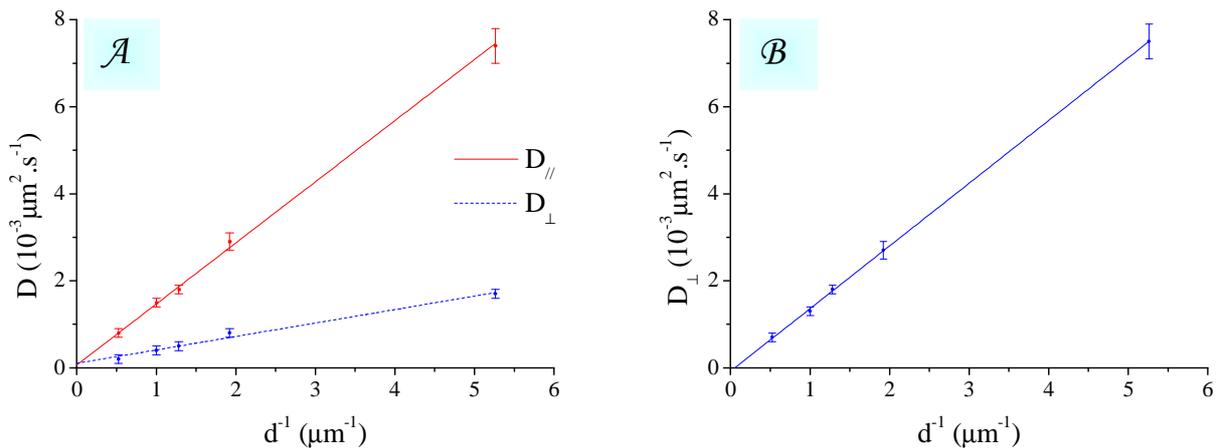


Figure 4.11 – Évolution, en fonction de l'inverse du diamètre des billes de PS, des coefficients d'autodiffusion (A) $D_{//}$ et D_{\perp} dans la phase N_C , et (B) D_{\perp} dans la phase N_D . L'évolution des coefficients d'autodiffusion suit dans les deux cas une loi de Stokes-Einstein (Éq. 4.13).

Deux conclusions se dégagent de cette étude.

Premièrement, les coefficients d'autodiffusion suivent une loi de Stokes-Einstein, c'est-à-dire qu'ils sont inversement proportionnels au diamètre des sphères, que l'ancrage du cristal liquide nématique soit planaire ou homéotrope à leur surface.

Deuxièmement, le rapport $D_{//}/D_{\perp}$ mesuré dans la phase N_C s'avère très élevé, de l'ordre de 4. Comme nous l'avons déjà constaté (figure 4.9B), le mouvement brownien des particules est très anisotrope et privilégié le long du directeur \mathbf{n} . Cette valeur se trouve être par ailleurs bien supérieure à celles déterminées auparavant dans des phases nématiques thermotropes [Loudet, 2004b ;

Škarabot, 2010]. Un rapport $D_{//}/D_{\perp}$ de 1,6 a en effet été rapporté pour une goutte d'huile de $1\ \mu\text{m}$ de diamètre ancré, en configuration anneau de saturne, dans un cristal liquide nématique thermotrope, le E7 [Loudet, 2004b], et, plus récemment, de 1,5 pour des particules de silice de diamètre $d \geq 500\ \text{nm}$ en configuration dipolaire, dans un cristal liquide nématique thermotrope, le 5CB [Škarabot, 2010].

En outre, nos résultats sont qualitativement très différents de ceux obtenus par Škarabot *et al.* Dans une étude similaire à la nôtre, mais dans du 5CB, ces auteurs ont également mesuré l'évolution des coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} en fonction de la taille des particules. De façon surprenante, ils observent une déviation significative des mesures par rapport à la relation de Stokes-Einstein lorsque le diamètre des particules devient inférieur à $500\ \text{nm}$. Dans cette gamme de taille, les coefficients de diffusion deviennent constants (Figure 4.12). Les auteurs expliquent leur observation par la présence de ce qu'ils appellent un « effet couronne ». Ils suggèrent ainsi que c'est la présence d'une assez large couronne de distorsion nématique située autour des particules qui ralentit leur mouvement brownien. La raison donnée par les auteurs pour expliquer un tel phénomène est que les nanoparticules, contrairement aux microparticules, ont un ancrage de surface W anormalement fort, ce qui indiquerait que les nanoparticules aient une surface chimiquement différente de celle des microparticules. Il serait du coup intéressant de mener des expériences similaires à celles de Škarabot *et al.* dans un cristal liquide nématique thermotrope, mais avec des colloïdes dont la chimie de surface serait indépendante de la taille. On pourrait par exemple s'inspirer du système binaire E7/Huile de silicone, dans lequel l'ancrage du cristal liquide à la surface des gouttes d'huile est naturellement homéotrope [Loudet, 2000]. En variant l'énergie mécanique d'émulsification et en ajustant la fraction volumique en huile, il serait alors possible d'obtenir des dispersions diluées de gouttes d'huile silicone de différents diamètres, suffisamment stables dans le temps pour pouvoir étudier le mouvement brownien en fonction de la taille et surtout, à chimie de surface constante.

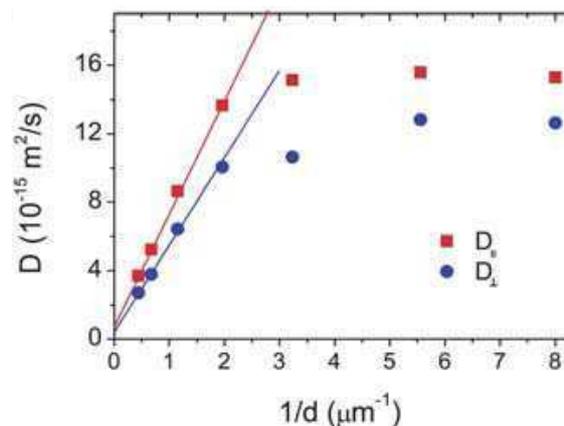


Figure 4.12 – Évolution des coefficients d'autodiffusion $D_{//}$ et D_{\perp} en fonction de l'inverse du diamètre de particules de silice suspendues dans du 5CB, un cristal liquide nématique thermotrope [Škarabot, 2010].

Comme nous l'avons décrit plus haut, tout porte à croire que, dans notre système, la force d'ancrage W reste constante quelle que soit la taille des colloïdes utilisés. Cette hypothèse est en bon accord avec nos observations qui se révèlent ainsi être les premières à décrire une évolution linéaire du coefficient de diffusion avec l'inverse de la taille des colloïdes dans des cristaux liquides nématiques.

5. Bilan et conclusion

À la lumière des résultats obtenus, nous pouvons à présent reprendre notre discussion concernant l'agrégation très rapide et anisotrope des nanoparticules de 190 nm dans la phase N_C , qui forment des longues chaînes parallèles au directeur nématique sur la même échelle de temps que les microparticules (Figure 4.2*F*).

Nous avons tout d'abord montré que le potentiel d'interaction élastique de paire de particules de 780 nm, qui forment des structures compatibles avec des interactions élastiques de symétrie quadripolaire, est de l'ordre de $10 k_B T$ dans la phase N_C . Nous en avons déduit que l'énergie d'interaction élastique pour des nanoparticules de 190 nm de diamètre doit être plus faible que $10 k_B T$, et que les forces élastiques ne peuvent donc plus être les seules forces motrices de la structuration observée à cette échelle. Cette déduction est par ailleurs totalement compatible avec le fait que, macroscopiquement, les nanoparticules ne forment plus d'agrégats compacts ou de chaînes inclinées par rapport à l'axe nématique, qui sont la signature typique d'une agrégation dirigée par l'élasticité de la phase N_C .

Suite à ces observations, nous avons montré que les interactions de déplétion étaient vraisemblablement responsables de l'agrégation à cette échelle, mais écarté l'hypothèse qu'elles puissent induire une structuration anisotrope aussi rapide.

Pour tenter d'expliquer ce comportement, nous avons alors émis l'hypothèse que la diffusion des nanoparticules, beaucoup plus rapide que celle des microparticules, et que l'éventuelle anisotropie de cette diffusion, pouvaient avoir un lien avec leur structuration anisotrope.

L'étude de la diffusion en fonction du diamètre de particules sphériques en phases nématiques lyotropes révèle effectivement que les coefficients de diffusion $D_{//}$ et D_{\perp} des nanoparticules de 190 nm de diamètre dans la phase N_C sont plus élevés que ceux des particules de taille micrométrique, en parfait accord avec la loi de Stokes-Einstein. D'autre part, les mesures ont également mis en évidence une très forte anisotropie de la diffusion, le coefficient $D_{//}$ étant quatre fois plus élevé que le coefficient D_{\perp} . Ainsi, il apparaît de manière probable que les nanoparticules de 190 nm, qui diffusent de manière plus intense que les particules plus grosses étudiées ($d \geq 520$ nm), parcourent des distances plus grandes que celles de taille micrométrique sur un intervalle de temps donné, et peuvent donc explorer plus rapidement des distances de séparation caractéristiques de la

portée des forces de déplétion attractives. Cela pourrait expliquer la cinétique d'agrégation observée à cette échelle.

En outre, on peut aussi penser que, la diffusion dans la phase N_C étant très anisotrope, la probabilité de rencontre entre particules doit être supérieure dans la direction parallèle au directeur \mathbf{n} . En conséquence, il est possible que l'agrégation des particules se fasse statistiquement plus facilement dans la direction de l'axe nématique que dans la direction perpendiculaire. Le système de particules browniennes dispersées initialement dans la phase nématique serait un analogue anisotrope des systèmes étudiés dans les expériences de « Diffusion Limited Aggregation » très développées dans les années 80-90 et encore récemment [Jullien, 1984 ; Couder, 1990 ; Popescu, 2004]. On pourrait alors imaginer aller plus loin dans la compréhension du mécanisme d'agrégation en effectuant des simulations de dynamique moléculaire couplant une diffusion brownienne anisotrope des particules avec une force de « collage » lorsque deux particules s'approchent d'une distance plus proche qu'une longueur de coupure fixée (ici la taille caractéristique des micelles).

6. Perspectives – Comportement de nanoellipsoïdes de PS dans la phase N_C

Tout au long de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'effet de taille de colloïdes sphériques sur leurs comportements individuel et collectif dans la phase N_C , et nous le terminons par des expériences préliminaires sur l'effet de forme à l'échelle nanométrique (ou plutôt l'effet de taille de colloïdes ellipsoïdaux).

Les nanoellipsoïdes ont été obtenus à partir de l'étirement de sphères de PS de 190 nm de diamètre, par la même méthode que celle adoptée pour fabriquer les microellipsoïdes (cf. Chap. III, §1.1). Cependant, comme on peut le constater sur le cliché MEB de la figure 4.13, les nanoellipsoïdes sont beaucoup moins homogènes que les ellipsoïdes micrométriques. L'axe long moyen est de 600 nm et l'axe court de 130 nm.

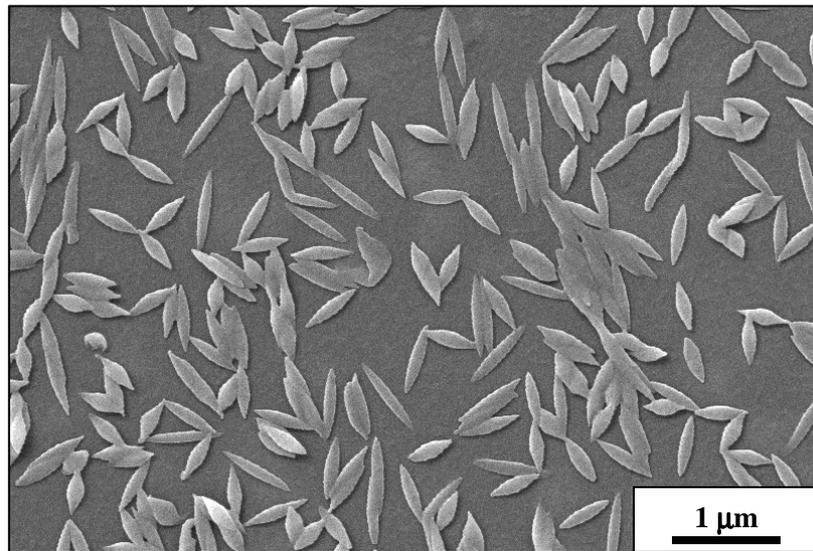


Figure 4.13 – Cliché MEB de nanoellipsoïdes obtenus après étirement de nanosphères de PS de 190 nm de diamètre.

Les nanoellipsoïdes sont dispersés dans la phase N_c à une fraction massique inférieure à 0,01% (inférieure à la fraction massique en nanoparticules sphériques). Comme précédemment, les suspensions colloïdales sont introduites dans des capillaires plats de 1 mm de largeur et de 100 μm d'épaisseur puis alignées sous champ magnétique pendant 14h. Sur la photo de la figure 4.14 ci-dessous, le système est observé 15h après la préparation de l'échantillon.

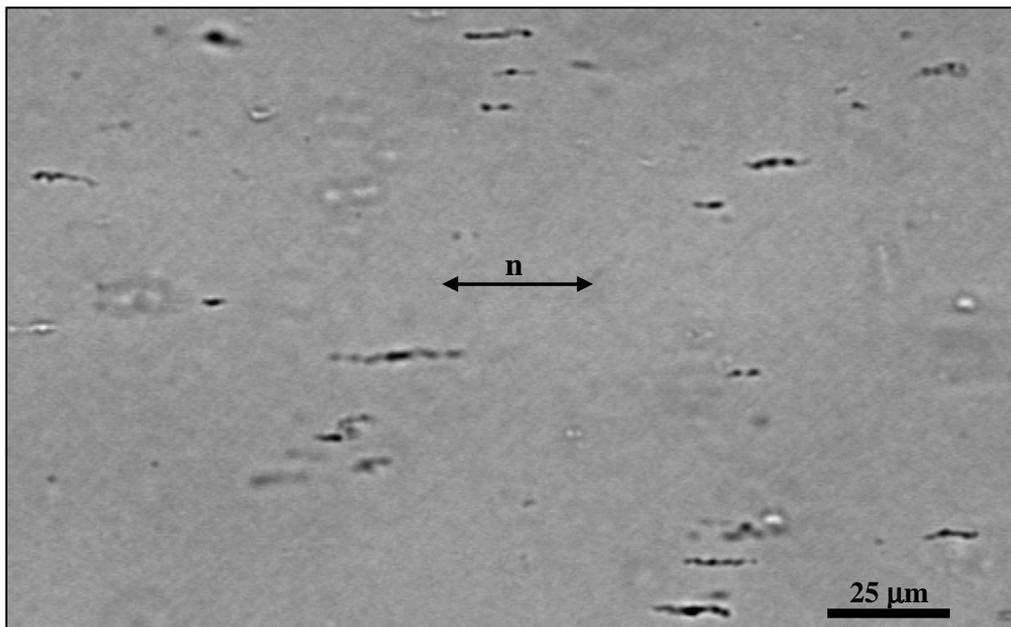


Figure 4.14 – Observation au microscope optique d'une dispersion de nanoellipsoïdes en phase N_c après alignement sous champ pendant 14h.

On constate que les nanoellipsoïdes s'agrègent sur la même échelle de temps que les nanoparticules sphériques et forment des structures similaires à celles formées par ces dernières, à savoir de longues chaînes en moyenne parallèles à l'axe nématique.

Les forces élastiques peuvent-elles être le moteur de l'agrégation ? Au vu des résultats précédents, il est fort peu probable que ce soit le cas. En effet, nous avons montré au chapitre III que la forme ellipsoïdale, combinée à des conditions d'ancrage longitudinal, induisait une localisation et une réduction des zones de distorsions localisées essentiellement aux pointes, ce qui diminuait le potentiel d'interaction élastique de paire. Ce dernier est par ailleurs inférieur à $10 k_B T$ pour des sphères nanométriques, on peut donc légitimement s'attendre à ce qu'il soit encore plus faible pour des nanoellipsoïdes. Sur la base de ce que nous venons de montrer dans ce chapitre, on pourrait donc toujours envisager les forces de déplétion. S'il existe bel et bien un lien fort entre la forte anisotropie des coefficients de diffusion et la formation de chaînes parallèles à l'axe nématique dans le cas des nanosphères, alors il faudrait décliner le même type d'étude avec les ellipsoïdes, à savoir étudier le mouvement brownien en phase nématique en fonction de la taille, mais aussi du rapport d'aspect de ces derniers. À notre connaissance, les seuls travaux à avoir étudié expérimentalement et théoriquement le mouvement brownien 2D d'un ellipsoïde, mais dans un fluide isotrope, sont ceux de Han *et al.* [Han, 2006, 2009]. Il faudrait donc étendre ces travaux à trois dimensions en milieu isotrope avant de s'attaquer au problème plus complexe du mouvement brownien d'un ellipsoïde en phase nématique. Une telle étude pourrait ainsi non seulement apporter des éléments de réponse sur la structuration colloïdale que l'on observe, mais aussi, d'un point de vue fondamental tout simplement, enrichir ce champ encore vierge théoriquement et expérimentalement.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a porté sur l'effet de la forme et de la taille de particules colloïdales sur leur comportement dans des cristaux liquides nématiques lyotropes. Les phases en question sont des solutions de micelles ellipsoïdales (phase N_C) ou discoïdes (phase N_D), qui ont jusqu'à présent fait l'objet de peu d'études dans le domaine des « colloïdes nématiques ».

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence de l'évolution du rapport d'aspect de particules ellipsoïdales sur leur état de dispersion dans des mésophases nématiques lyotropes. Grâce à une technique expérimentale permettant la synthèse de particules de rapport d'aspect k variable (de façon contrôlable et continue entre 1 et 10 [Ho, 1993]), nous avons pu mettre en évidence une transition de comportement des particules induite par l'augmentation de k . Contrairement à des résultats obtenus dans d'autres systèmes de particules anisotropes [Tkalec, 2008 ; Hung, 2009a ; Lapointe, 2009], nous avons en effet montré qu'au-delà d'une valeur critique k_C du rapport d'aspect (dépendant par ailleurs de la fraction massique d'objets introduits), les particules peuvent rester dispersées pendant un temps très long (plus de trois mois après la formulation du système) et de façon très homogène en phase nématique. Les observations montrent également que les particules s'orientent parallèlement à l'axe du directeur et que les distorsions induites sont localisées aux pointes des ellipsoïdes. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la forme ellipsoïdale, combinée à des conditions d'ancrage planaire, induit une localisation de l'essentiel des distorsions nématiques aux pointes des ellipsoïdes, dont les rayons de courbure diminuent avec le rapport d'aspect. Ces constatations ont été confirmées par un calcul 2D de l'énergie libre élastique qui permet de reproduire l'essentiel des observations [Mondiot, 2009].

La situation est malheureusement moins claire lorsque l'ancrage devient homéotrope (en phase N_D). En effet, dans ce cas, les ellipsoïdes de grand rapport d'aspect s'agrègent rapidement par les pointes et forment des chaînes perpendiculaires à l'axe nématique de la phase N_D . La topologie du directeur et de ses distorsions est malheureusement plus délicate à étudier pour des raisons de symétrie qui induisent la présence de lignes de défauts dont l'énergie ne peut être prise en compte par un calcul 2D. Seules des simulations 3D permettraient d'évaluer correctement ces énergies de ligne. De telles simulations devraient également être effectuées sur les suspensions de particules discoïdes en phase nématique avec des conditions d'ancrage homéotrope, afin de déterminer la configuration des distorsions autour de celles-ci. Il faudrait également mener des expériences plus poussées, en fabriquant des particules discoïdes beaucoup plus homogènes et de rapports d'aspect variés.

Dans un second temps, nous nous sommes focalisés sur l'influence d'une diminution de taille sur le comportement collectif et le mouvement brownien de particules en phases nématiques lyotropes. Nous observons ainsi la formation très rapide d'agrégats de particules dont les formes et l'orientation par rapport au directeur évoluent lorsque la taille diminue. Grâce à la mesure du potentiel d'interaction entre sphères micrométriques, nous montrons que les interactions élastiques sont d'intensité très faible et nous pouvons majorer l'interaction de paire entre particules nanométrique à $10 k_B T$ environ. Une analyse des forces en présence dans le système nous mène alors à formuler l'hypothèse que ce sont les interactions de déplétion qui dominent les phénomènes d'agrégation, au détriment des interactions élastiques qui, elles, sont prépondérantes à l'échelle micrométrique. Ainsi, nous pensons que l'évolution de la forme des agrégats est révélatrice d'une évolution des interactions dominantes entre particules. Par ailleurs, nous attribuons l'évolution de la cinétique d'agrégation, qui devient plus rapide lorsque la taille des objets diminue, à l'influence grandissante du mouvement brownien dans le domaine des faibles échelles de taille. À ce stade, notre interprétation est que les nanoparticules, diffusant de façon beaucoup plus rapide que les particules micrométriques, explorent plus rapidement le régime attractif qui apparaît aux faibles distances entre particules.

Cette supposition nous a alors naturellement amenés à mesurer les coefficients de diffusion des particules en phase nématique. Nous avons notamment montré que les coefficients de diffusion suivent une loi de Stokes-Einstein, quelles que soient les conditions d'ancrage planaire (N_C) ou homéotrope (N_D) à la surface des particules. Nos résultats, différents de ceux obtenus par Škarabot *et al.* [Škarabot, 2010], sont les premiers à décrire un tel comportement en phase nématique. De plus, dans le cas planaire, nous avons relevé une forte anisotropie des coefficients de diffusion parallèle ($D_{//}$) et perpendiculaire (D_{\perp}) à l'axe nématique, le rapport $D_{//}/D_{\perp}$ étant de l'ordre de 4. Une telle anisotropie est bien supérieure à la valeur de 1,6 rapportée dans des travaux antérieurs effectués dans des cristaux liquides thermotropes [Loudet, 2004b ; Škarabot, 2010]. Sur la base de cette valeur très grande du rapport $D_{//}/D_{\perp}$, nous avons alors formulé l'hypothèse que c'est cette anisotropie de diffusion qui est responsable de la formation d'agrégats de nanoparticules très anisotropes et orientés parallèlement au directeur.

Cependant, il serait bien entendu nécessaire de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse. Pour cela, nous pensons à des simulations de dynamique moléculaire couplant une diffusion brownienne anisotrope des particules avec une force de « collage » lorsque deux particules s'approchent à une distance inférieure à une certaine distance de coupure (ici la taille caractéristique des micelles). Le système serait alors l'analogue d'un agrégat de type DLA (« Diffusion Limited Aggregation ») anisotrope. Enfin, nous avons observé de manière très préliminaire que des

nanoellipsoïdes se structurent de la même façon en phase N_c que les nanoparticules dont ils sont issus.

Plusieurs perspectives peuvent être dégagées de ces travaux de thèse, tout d'abord du point de vue expérimental, puis du point de vue théorique ou numérique.

Expérimental :

1. Les travaux préliminaires effectués sur les particules discoïdes devraient faire l'objet d'une étude beaucoup plus systématique. Comment évoluent l'état et la cinétique d'agrégation du système en fonction du rapport d'aspect des disques ? Peut-on dégager certaines tendances sur les comportements observés dans les deux conditions d'ancrage réalisables en phases lyotropes ?
2. Nous avons vu que, à cause de leur faible biréfringence optique, les phases lyotropes ne permettaient pas une visualisation directe de la topologie des défauts. Ainsi, une transposition de nos particules dans les cristaux liquides nématiques thermotropes, qui nécessite un délicat travail de chimie, pourrait également être engagée. Enfin, suivant les travaux de Koenig *et al.*, une suspension de particules nanométriques, même sphériques, dans de tels systèmes pourrait mener à des comportements de phases originaux. Ces auteurs ont en effet récemment mesuré un potentiel d'interaction élastique de paire inférieur à $4 k_B T$ entre nanoparticules d'or de 169 nm de diamètre. L'existence de nouvelles phases hybrides colloïdes/cristal liquide thermodynamiquement stables est-il envisageable avec de tels systèmes ?
3. Dans le même esprit, un post-doctorant travaillant dans notre groupe, Dr. S. Prathap Chandran, a réussi à étendre le contrôle photonique des conditions d'ancrage à des microparticules sphériques de silice dispersées en phase nématique thermotrope [Prathap Chandran, 2011]. Des groupements chimiques de type azobenzène, greffés de manière covalente à la surface des particules, peuvent changer de conformation (isométrie *cis-trans*) par modulation photo-induite et modifier ainsi les conditions d'ancrage (nature et force). Il devient alors possible, *in situ*, de transiter par exemple d'un ancrage homéotrope (conformation *trans*) vers un ancrage planaire (conformation *cis*), et ce, en quelques secondes. Ce travail pourrait notamment être étendu à des nanoparticules ou des nanobâtonnets de silice bien calibrés obtenus récemment [Kuijk, 2011]. Il serait particulièrement intéressant de caractériser *in situ* le comportement dynamique de ces systèmes suite à des changements rapides (\sim s) des conditions limites (ancrage).

4. Il n'existe à notre connaissance aucune donnée expérimentale relative au mouvement brownien de particules anisotropes dans un solvant anisotrope. Des expériences récentes, menées sur des particules browniennes ellipsoïdales dispersées dans l'eau en géométrie confinée (quasi-2D), ont déjà révélé des comportements riches dus, entre autres, au couplage des mouvements de translation et de rotation [Han, 2006, 2009]. Les systèmes que nous avons formulés dans ce travail permettent de telles investigations dans les fluides anisotropes et des expériences systématiques (en fonction de la forme et de la taille des particules, des conditions d'ancrage, etc.) vont être effectuées dans un futur proche.

Théorique et numérique :

Comme nous l'avons discuté plus haut, l'apport de simulations 3D serait très précieux pour prédire les distorsions (statiques, dans un premier temps) du champ du directeur, et les éventuels défauts topologiques qui l'accompagnent, autour de particules de formes variées. À notre connaissance, seuls les cylindres et sphérocyndres ont été étudiés dans les simulations jusqu'à présent.

1. Toujours du point de vue numérique, il nous paraîtrait intéressant de prédire le comportement de billes nanométriques « collantes » dans une matrice anisotrope induisant une anisotropie de diffusion brownienne. Une telle simulation pourrait-elle expliquer la géométrie des agrégats observés ?
2. D'un point de vue théorique, il reste à comprendre quelles peuvent être les raisons sous-jacentes à la valeur beaucoup plus élevée du rapport d'anisotropie de diffusion dans un système lyotrope par rapport au cas thermotrope. Pourquoi la taille mésoscopique des nématogènes génère-t-elle une telle anisotropie ?

Enfin, de façon plus générale, il nous semble également pertinent de s'attaquer à la compréhension théorique des phénomènes dynamiques dans ces systèmes hybrides colloïdes/cristaux liquides. L'étude du mouvement brownien pour des particules de formes et de tailles variées est une première piste à explorer en détails. Comment diffusent des particules ellipsoïdales ou discoïdes dans une phase nématique ou même encore cholestérique ? En particulier, très peu d'études ont porté sur le couplage entre le champ du paramètre d'ordre et l'écoulement du fluide autour des inclusions et surtout des défauts topologiques. Une autre piste consisterait à étudier la réponse de ces systèmes à l'application de champs extérieurs (champ électrique ou magnétique). Des travaux antérieurs [Loudet, 2001] et très récents [Lavrentovich,

2010], menés sur des sphères micrométriques immergées dans une phase nématique thermotrope, ont déjà révélé des comportements beaucoup plus riches que leurs équivalents « isotropes ». Des investigations systématiques sur ces sujets n'existent pas à ce jour et doivent donc être menées.

BIBLIOGRAPHIE

A

Amaral L. Q., Pimentel C. A., Tavares M. R., and Vanin J. A., "Study of a Magnetically Oriented Lyotropic Mesophase", *J. Chem. Phys.* **71**, 2940 (1979).

Amaral L. Q., Helene M. E. M., Bittencourt D. R., Itri R., "New Nematic Lyomesophase of Sodium Dodecyl Sulfate", *J. Phys. Chem.* **91**, 5949 (1987).

Amaral L. Q., Marcondes Helene M.E., "Nematic Domain in the Sodium Lauryl Sulfate/Water/Decanol System", *J. Phys. Chem.* **92**, 6094 (1988).

Andrienko D., Allen M. P., Skačej G. and Žumer S., "Defect Structures and Torque on an Elongated Colloidal Particle Immersed in a Liquid Crystal Host", *Phys. Rev. E* **65**, 041702 (2002).

Andrienko D., Tasinkevych M., Patrício P., Allen M. P., and Telo da Gama M. M., "Forces between Elongated Particles in a Nematic Colloid", *Phys. Rev. E* **68**, 051702 (2003).

Araki T. and Tanaka H., "Colloidal Aggregation in a Nematic Liquid Crystal: Topological Arrest of Particles by a Single-Stroke Disclination Line", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 127801 (2006).

Asakura S. and Osawa F., "On Interactions between Two Bodies immersed in a Solution of Macromolecules", *J. Chem. Phys.* **22**, 1255 (1954).

Ashkin A., "Acceleration and Trapping of Particles by Radiation Pressure", *Phys. Rev. Lett.* **24**, 156 (1970).

Ashkin A., Dziedzic J. M., Bjorkholm J. E., and Chu S., "Observation of a Single-Beam Gradient Force Optical Trap for Dielectric Particles", *Opt. Lett.* **11**, 288 (1986).

B

Berejnov V., Bacri J.-C., Cabuil V., Perzynski R., and Raikher Yu., "Lyotropic Ferronematics: Magnetic Orientational Transition in the Discotic Phase", *Europhys. Lett.* **41**, 507 (1998).

Bibette J., Roux D., and Nallet F., "Depletion Interactions and Fluid-Solid Equilibrium in Emulsions", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2470 (1990).

Brochard F. and de Gennes P. G., "Theory of Magnetic Suspensions in Liquid Crystals", *J.Phys. France* **31**, 691 (1970).

Buchnev O., Dyadyusha A., Kaczmarek M., Reshetnyak V., and Reznikov Y., "Enhanced Two-Beam Coupling in Colloids of Ferroelectric Nanoparticles in Liquid Crystals", *J. Opt. Soc. Am. B* **24**, 1512 (2007).

Burylov S. V. and Raikher Y. L., "On the Orientation of an Anisometric Particle Suspended in a Bulk Uniform Nematic", *Phys. Rev. A* **149**, 279 (1990).

Burylov S. V. and Raikher Y. L., "Orientation of a Solid Particule Embedded in a Monodomain Nematic Liquid Nematic", *Phys. Rev. E* **50**, 358 (1994).

C

Cabane B. and Hénon S., "Liquides, Solutions, dispersions, émulsions, gels", Belin, Paris (2007).

Carnahan N.F. and Starling K. E., "Equation of State for Non Attracting Rigid Spheres", *J. Chem. Phys.* **51**, 635-6 (1969).

Chaikin P. and Lubensky T. C., in "Principles of Condensed Matter Physics", Cambridge University Press, Cambridge (1995).

Champion J. A., Katare Y. K., and Mitragotri S., "Making Polymeric Micro- and Nanoparticles of Complex Shapes", *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 11901 (2007).

Chen S. H. and Amer N. M., "Observation of Macroscopic Collective Behavior and New Texture in Magnetically Doped Liquid Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2298 (1983).

Cheung D. L. and Allen M. P., "Forces between Cylindrical Nanoparticles in a Liquid Crystal", *Langmuir* **24**, 1411 (2008).

Cladis P. E., Kleman M., and Pieranski P., "Sur une Nouvelle Méthode de Décoration de la Phase Mésomorphe du p, n-Méthoxybenzilidène p-Bétylaniline (MBBA)", *C. R. Acad. Sc. Paris*, t. **273**, 275 (1971).

Čopar S. and Žumer S., “Nematic Braids: Topological Invariants and Rewiring of Disclinations”, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 177801 (2011).

Couder Y., Argoul F., Arnéodo A., Maurer J. and Rabaud M., “Statistical Properties of Fractal Dendrites and Anisotropic Diffusion-Limited Aggregates”, *Phys. Rev. A* **42**, 3499 (1990).

Crocker J. C., Grier D. G., “Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies”, *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 298 (1996).

D

de Gennes P.G. and Prost J., “The Physics of Liquid Crystals”, 2nd ed. Clarendon, Oxford (1993).

De Melo Filho A. A., Laverde A., and Fujiwara F. Y., “Observation of Two Biaxial Nematic Mesophases in the Tetradecyltrimethylammonium Bromide/Decanol/Water System”, *Langmuir* **19**, 1127 (2003).

Dierking I., Scalia G., and Morales P., “Liquid Crystal – Carbon Nanotube Dispersions”, *J. of Appl. Phys.* **97**, 044309 (2005).

Drzaic P. S., “Reorientation Dynamics of Polymers Dispersed Nematic Liquid Crystal Films”, *Liq. Cryst.* **3**, 1543 (1988).

E

Einstein A., “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen”, *Ann. d. Phys.* **17**, 549 (1905).

F

Fabre P., Casagrande C., Veyssie M., Cabuil V., and Massart R., “Ferrosmelectics: A New Magnetic and Mesomorphic Phase”, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 539 (1990).

Figueiredo Neto A. M. and Saba M. M. F., “Determination of the Minimum Concentration of Ferrofluid Required to Orient Nematic Liquid Crystals”, *Phys. Rev. A* **34**, 3483 (1986).

Forrest B. J. and Reeves L. W., "New Lyotropic Liquid Crystals Composed of Finite Nonspherical Micelles", *Chem. Rev.* **81**, 1 (1981).

Frank F.C., "On the Theory of Liquid Crystals", *Faraday Soc. Disc.* **25**, 19 (1958).

Friedel G., "The Mesomorphic States of Matter", *Anns. Phys.* **18**, 273 (1922).

Fukuda J. and Yokoyama H., "Separation-Independent Attractive Force between Like Particles Mediated by Nematic-Liquid-Crystal Distortions" *Phys. Rev.Lett.* **94**, 148301 (2005).

G

Grollau S., Kim E. B., Guzmán O., Abbott N. L., and de Pablo J. J., "Monte Carlo Simulations and Dynamic Field Theory for Suspended Particles in Liquid Crystalline Systems", *J. Chem. Phys.* **119**, 2444 (2003).

Gu Y. and Abbott N. L., "Observation of Saturn-Ring Defects around Solid Microspheres in Nematic Liquid Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4719 (2000).

Guzmán O., Kim E. B., Grollau S., Abbott N. L., and de Pablo J. J., "Defect Structure around Two Colloids in a Liquid Crystal", *Phys. Rev. Lett.* **91**, 235507 (2003).

H

Han Y., Alsayed A. M., Nobili M., Zhang J., Lubensky T. C., and Yodh A. G., "Brownian Motion of an Ellipsoid", *Science* **314**, 626 (2006).

Han Y., Alsayed A. M., Nobili M., and Yodh A. G., "Quasi-Two-Dimensional Diffusion of Single Ellipsoids: Aspect Ratio and Confinement Effects", *Phys. Rev. E* **80**, 011403 (2009).

Hendriks V., Charvolin J., Rawiso M., Liébert L., Holmes M. C., "Anisotropic Aggregates of Amphiphilic Molecules in Lyotropic Nematic Phases", *J. Phys. Chem.* **87**, 3991 (1983).

Ho C. C., Keller A., Odell J. A., and Ottewill, R. H., "Preparation of Monodisperse Ellipsoidal Polystyrene Particles", *Colloid Polym. Sci.* **271**, 469 (1993).

Hung F. R., Guzmán O., Gettelfinger B. T., Abbott N. L., and de Pablo J. J., “Anisotropic Nanoparticles Immersed in a Nematic Liquid Crystal: Defect Structures and Potentials of Mean Force”, *Phys. Rev. E* **74**, 011711 (2006).

Hung F. R., “Quadrupolar Particles in a Nematic Liquid Crystal: Effects of Particle Size and Shape”, *Phys. Rev. E* **79**, 021705 (2009a).

Hung F. R. and Bale S., “Faceted Nanoparticles in a Nematic Liquid Crystal: Defect Structures and Potentials of Mean Force”, *Mol. Simul.* **35**, 822 (2009b).

I

Israelachvili J. N., “Intermolecular and Surface Forces”, Second edition, Academic Press, London (1991).

Iwashita Y. and Tanaka H., “Optical Manipulation of Defects in a Lyotropic Lamellar Phase”, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 045501 (2003).

J

Jullien R., Kolb M., and Botet R., “Diffusion Limited Aggregation with Directed and Anisotropic Diffusion”, *J. Physique* **45**, 395 (1984).

K

Khoo I. C., Werner D. H., Liang X., Diaz A., and Weiner B., “Nanosphere Dispersed Liquid Crystals for Tunable Negative–Zero–Positive Index of Refraction in the Optical and Terahertz Regimes”, *Opt. Lett.* **31**, 2592 (2006).

Kléman M., Michel L. and Toulouse G., “Classification of Topologically Stable Defects in Ordered Media”, *J. Phys. Lett. (Paris)* **38**, L-195 (1977).

Koenig G. M. J., de Pablo J. J., and Abbot N. L., “Characterization of the Reversible Interaction of Pairs of Nanoparticles Dispersed in Nematic Liquid Crystals”, *Langmuir* **25**, 13318 (2009).

Kreuzer M., Tschudi T., de Jeu W. H., and Eidenschink R., "New Liquid Crystal Display with Bistability and Selective Erasure using Scattering in Filled Nematics", *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1712 (1993).

Kuijk A., Van Blaaderen A., and Imhof A., "Synthesis of Monodisperse, Rodlike Silica Colloids with Tunable Aspect Ratio", *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2346 (2011).

\mathcal{L}

Lagerwall J., Scalia G., Haluska M., Dettlaff-Weglikowska U., Roth S., Giesselmann F., "Nanotube Alignment Using Lyotropic Liquid Crystals", *Adv. Mater.* **19**, 359 (2007).

Lapointe C., Hultgren A., Silevitch D. M., Felton E. J., Reich D. H., Leheny R. L., "Elastic Torque and the Levitation of Metal Wires by a Nematic Liquid Crystal", *Science* **303**, 652 (2004).

Lapointe C. P., Mason T. G., and Smalyukh I. I., "Shape-Controlled Colloidal Interactions in Nematic Liquid Crystals", *Science* **326**, 1083 (2009).

Lavrentovich O.D., Lazo I., and Pishnyak O.P., "Nonlinear Electrophoresis of Dielectric and Metal Spheres in a Nematic Liquid Crystal", *Nature* **467**, 947 (2010).

Li F., Buchnev O., Cheon C. Il, Glushchenko A., Reshetnyak V., Reznikov Y., Sluckin T. J., and West J. L., "Orientational Coupling Amplification in Ferroelectric Nematic Colloids", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 147801 (2006).

Li J. and Wu S.-T., "Extended Cauchy Equations for the Refractive Indices of Liquid Crystals", *J. Appl. Phys.* **95**, 896 (2004).

Liébert L. and Martinet A., "Coupling between Nematic Lyomesophases and Ferrofluids", *J. Phys. Lett. (Paris)* **40**, L-363 (1979).

Lopatina L. M. and Selinger J. V., "Theory of Ferroelectric Nanoparticles in Nematic Liquid Crystals", *Phys. Rev. Lett.* **102**, 197802 (2009).

Loudet J. C., Barois P., and Poulin P., "Colloidal Ordering from Phase Separation in a Liquid-Crystalline Continuous Phase", *Nature* **407**, 611 (2000).

Loudet J. C. and Poulin P., "Application of an Electric Field to Colloidal Particules Suspended in a Liquid Crystal Solvent", *Phys. Rev. Lett.* **87**, 165503 (2001).

Loudet J. C., Barois P., Auroy P., Keller P., Richard H., and Poulin P., "Colloidal Structures from Bulk Demixing in Liquid Crystals", *Langmuir* **20**, 11336 (2004a).

Loudet J. C., Hanusse P., and Poulin P., "Stokes Drag on a Sphere in a Nematic Liquid Crystal", *Science* **306**, 1525 (2004b).

Loudet J. C., Yodh A.G., and Pouligny B., "Wetting and Contact Lines of Micrometer-Sized Ellipsoids", *Phys. Rev. Lett.* **97**, 018304 (2006).

Loudet J. C. and Pouligny B., "Self-Assembled Capillary Arrows", *Europhys. Lett.* **85**, 28003 (2009).

Loudet J. C. and Pouligny B., "How do mosquito eggs self-assemble on the water surface", *Eur. Phys. J. E* **34**, 76 (2011).

Lubensky T. C., Petey D., Currier N., and Stark H., "Topological Defects and Interactions in Nematic Emulsions", *Phys. Rev. E* **57**, 610 (1998).

Lynch M. D. and Patrick D. L., "Organizing Carbon Nanotubes with Liquid Crystals", *Nano Lett.* **2**, 1197 (2002).

M

Mondain-Monval O., Philip J., Leal-Calderon F., and Bibette J., "Depletion Forces in the Presence of Electrostatic Double Layer Repulsion", *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3364 (1995).

Mondain-Monval O., Leal-Calderon F., and Bibette J., "Forces Between Emulsion Droplets: Role of Surface Charges and Excess Surfactant", *J. Phys. II France* **6**, 1313 (1996).

Mondain-Monval O., Dedieu J. C., Gulik-Krzywicki T., and Poulin P., "Weak Surface Energy in Nematic Dispersions: Saturn Ring Defects and Quadrupolar Interactions", *Eur. Phys. J. B* **12**, 167 (1999).

Mondiot F., Prathap Chandran S., Mondain-Monval O., and Loudet J.-C., "Shape-Induced Dispersion of Colloids in Anisotropic Fluids", *Phys. Rev. Lett.* **103**, 238303 (2009).

Muševič I., Škarabot M., Babič D., Osterman N., Poberaj I., Nazarenko V., and Nych A., "Laser Trapping of Small Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal: Clouds and Ghosts", *Phys. Rev. Lett.* **93**, 187801 (2004).

Mušević I., Škarabot M., Tkalec U., Ravnik M., and Žumer S., "Two-Dimensional Nematic Colloidal Crystals Self-Assembled by Topological Defects", *Science* **313**, 954 (2006).

N

Nesrullajev A., "Shape and Sizes of Micelles in Nematic-Calamitic and Nematic-Discotic Mesophases: Sodium Lauryl Sulphate/Water/Decanol Lyotropic System", *Mater. Chem. Phys.* **123**, 546 (2010).

Noël C. M., Bossis G., Chaze A.-M., Giulieri F., and Laciš S., "Measurement of Elastic Forces between Iron Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal", *Phys. Rev. Lett.* **96**, 217801 (2006).

O

Ognysta U., Nych A., Nazarenko V., Mušević I., Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Poberaj I., Babič D., "2D Interactions and Binary Crystals of Dipolar and Quadrupolar Nematic Colloids", *Phys. Rev. Lett.* **100**, 217803 (2008).

Oseen C.W., "The Theory of Liquid Crystals", *Trans. Faraday Soc.* **29**, 883 (1933).

Oswald P. and Pieranski P., "Les cristaux liquides. Concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences", Tomes 1 et 2, Gordon and Breach Science Publishers (2000).

P

Parsegian V. A. and Weiss G. H., "Spectroscopic Parameters for Computation of Van Der Waals Forces", *J. Colloid Interface Sci.* **81**, 285 (1981).

Pashley R.M. and Ninham B.W., "Double-Layer Forces in Ionic Micellar Solutions", *J. Phys. Chem* **91**, 2902 (1987).

Pérez J.P., "Optique Géométrique et Ondulatoire", Masson, Paris (1994).

Poniewierski A. and Holyst R., "Nematic Alignment at a Solid Substrate: The Model of Hard Spherocylinders near a Hard Wall", *Phys. Rev. A* **38**, 3721 (1988).

Popescu M. N., Hentschel H. G. E., and Family F., "Anisotropic Diffusion-Limited Aggregation", *Phys. Rev. E* **69**, 061403 (2004).

Poulin P., Raghunathan V. A., Richetti P., and Roux D., "On the Dispersion of Latex Particles in a Nematic Solution. Experimental Evidence and a Simple Model", *J. Phys. II France* **4**, 1557 (1994).

Poulin P., Stark H., Lubensky T. C., and Weitz D. A., "Novel Colloidal Interactions in Anisotropic Fluids", *Science* **275**, 1770 (1997a).

Poulin P., Cabuil V., and Weitz D. A., "Direct Measurement of Colloidal Forces in an Anisotropic Solvent", *Phys. Rev. Lett.* **79**, 4862 (1997b).

Poulin P. and Weitz D. A., "Inverted and Multiple Nematic Emulsions", *Phys. Rev. E* **57**, 626 (1998).

Poulin P., Francès N., and Mondain-Monval O., "Suspension of Spherical Particles in Nematic Solutions of Disks and Rods", *Phys. Rev. E* **59**, 4384 (1999).

Pozrikidis C., "Boundary Element Methods", Chapman & Hall / CRC (2002).

Prathap Chandran S., Mondiot F., Mondain-Monval O., and Loudet J.-C., "Photonic Control of Surface Anchoring on Solid Colloids Dispersed in Liquid Crystals", *Langmuir* (accepted).

Q

Quist P. O., Halle B., and Furó I., "Micelle Size and Order in Lyotropic Nematic Phases from Nuclear Spin Relaxation", *J. Chem. Phys.* **96**, 3875 (1992).

R

Raghunathan V. A., Richetti P., and Roux D., "Dispersion of Latex Particles in a Nematic Solution. Phase Diagram and Elastic Properties", *Langmuir* **12**, 3789 (1996).

Ramaswamy S., Nityananda R., Raghunathan V. A., and Prost J., "Power-Law Forces between Particles in a Nematic", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **288**, 175 (1996).

Ramos L., Fabre P., and Ober R., "Existence, Stability and Structure of a Hexagonal Phase Doped with Nanoparticles", *Eur. Phys. J. B* **1**, 319 (1998).

Rapini A. and Papoular M., "Distorsion d'une Lamelle Nématique sous Champ Magnétique Conditions d'Ancre aux Parois", *J. Phys. (Paris), colloq.* **30**, C4-54 (1969).

Rault J., "Sur une Méthode Nouvelle d'Étude de l'Orientation Moléculaire à la Surface d'un Cholestérique", *C.R. Acad. Sci. Serie B* **272**, 1275 (1971).

Ravnik M., Škarabot M., Žumer S., Tkalec U., Poberaj I., Babič D., Osterman N., and Mušević I., "Entangled Nematic Colloidal Dimers and Wires", *Phys. Rev. Lett.* **99**, 247801 (2007).

Reznikov Y., Buchnev O., Tereshchenko O., Reshetnyak V., Glushchenko A., and West J., "Ferroelectric Nematic Suspension", *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1917 (2003).

Richetti P. and Kékicheff P., "Direct Measurement of Depletion and Structural Forces in a Micellar System", *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1951 (1992).

Ruhwandl R. W. and Terentjev E. M., "Friction Drag on a Particule Moving in a Nematic Liquid Crystal", *Phys. Rev. E* **54**, 5204 (1996).

Ruhwandl R. W. and Terentjev E. M., "Long-Range Forces and Aggregation of Colloid Particles in a Nematic Liquid Crystal", *Phys. Rev. E* **55**, 2958 (1997a).

Ruhwandl R. W. and Terentjev E. M., "Monte Carlo Simulation of Topological Defects in the Nematic Liquid Crystal Matrix around a Spherical Particule", *Phys. Rev. E* **56**, 5561 (1997b).

S

Škarabot M., Ravnik M., Babič D., Osterman N., Poberaj I., Žumer S., and Mušević I., "Laser Trapping of Low Refractive Index Colloids in a Nematic Liquid Crystal", *Phys. Rev. E* **73**, 021705 (2006).

Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Tkalec U., Poberaj I., Babič D., Osterman N., and Mušević I., "Two-Dimensional Dipolar Nematic Colloidal Crystals", *Phys. Rev. E* **76**, 051406 (2007).

Škarabot M., Ravnik M., Žumer S., Tkalec U., Poberaj I., Babič D., Osterman N., and Mušević I., "Interactions of Quadrupolar Nematic Colloids", *Phys. Rev. E* **77**, 031705 (2008).

Škarabot M. and Mušević I., "Direct Observation of Interaction of Nanoparticles in a Nematic Liquid Crystal", *Soft Matter* **6**, 5476 (2010).

Smalyukh I. I., Lavrentovich O.D., Kuzmin A. N., Kachynski A.V., and Prasad P. N., "Elasticity-Mediated Self-Organization and Colloidal Interactions of Solid Spheres with Tangential Anchoring in a Nematic Liquid Crystal", *Phys. Rev. Lett.* **95**, 157801 (2005).

Smoluchowski M. V., "Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen", *Ann. d. Physik., Ser. A*, **21**, 756 (1906).

Stark H., "Director Field Configurations around a Spherical Particle in a Nematic Liquid Crystal", *Eur. Phys. J. B* **10**, 311 (1999).

Stark H., "Physics of Colloidal Dispersions in Nematic Liquid Crystals", *Phys. Rep.* **351**, 387 (2001).

\mathcal{T}

Takahashi K., Ichikawa M., and Kimura Y., "Force between Colloidal Particles in a Nematic Liquid Crystal studied by Optical Tweezers", *Phys. Rev. E* **77**, 020703(R) (2008).

Terentjev E. M., "Disclination Loops, Standing alone and around Solid Particles in Nematic Liquid Crystals", *Phys. Rev. E* **51**, 1330 (1995).

Thiele T., Berret J.-F., Mueller S., and Schmidt C., "Rheology and Nuclear Magnetic Resonance Measurements under Shear of Sodium Dodecyl Sulfate/Decanol/Water Nematics", *J. Rheol.* **45**, 29 (2001).

Tkalec U., Škarabot M., and Muševič I., "Interactions of Micro-Rods in a Thin Layer of a Nematic Liquid Crystal", *Soft Matter* **4**, 2402 (2008).

Tkalec U., Ravnik M., Čopar S., Žumer S., Muševič I., "Reconfigurable Knots and Links in Chiral Nematic Colloids", *Science* **333**, 62 (2011).

Toulouse G. and Kléman M., "Principles of a Classification of Defects in Ordered Media", *J. Phys. Lett. (Paris)* **37**, L-149 (1976).

\mathcal{V}

van der Schoot P., "Depletion Interactions in Lyotropic Nematics", *J. Chem. Phys.* **112**, 9132 (2000).

van der Schoot P., Popa-Nita V., and Kralj S., "Alignment of Carbon Nanotubes in Nematic Liquid Crystals", *J. Phys. Chem. B* **112**, 4512 (2008).

Vrij. A., "Polymers at Interfaces and the Interactions in Colloidal Dispersions", *Pure Appl. Chem.* **48**, 471 (1976).

γ

Yada M., Yamamoto J., and Yokoyama H., "Direct Observation of Anisotropic Interparticle Forces in Nematic Colloids with Optical Tweezers", *Phys. Rev. Lett.* **92**, 185501 (2004).

Yildiz T. and Kazanci N., "Investigation of Temperature Dependence of Mesomorphism and Refracting Index of Sodium Dodecylsulphate + Water + Decanol Lyotropic System", *J. Mol. Struct.* **886**, 158 (2008).

Comportement de particules colloïdales dans des solvants nématiques : influence de la forme et de la taille

Résumé

Ces travaux de thèse ont pour but d'étudier l'état de dispersion de particules colloïdales dans des cristaux liquides nématiques lyotropes. Ces solvants organisés sont constitués de micelles nanométriques anisotropes. Dans un premier temps, nous montrons qu'il est possible de réaliser des suspensions cinétiquement stables en jouant notamment sur la forme des inclusions micrométriques. Un modèle, développé dans le cadre de cette étude, permet de rendre compte de nos observations. Dans un second temps, nous nous intéressons à l'influence de la diminution de taille de particules sur l'état de dispersion du système. A l'échelle nanométrique, le mouvement brownien, anisotrope dans ce type de milieu, semble gouverner les phénomènes observés.

Mots-clés

Colloïdes ; Cristaux liquides ; Milieux dispersés ; Particules anisotropes ; Nanoparticules ; Mouvement brownien.

Behaviour of colloidal particles in nematic solvents: shape and size effects

Summary

The present PhD work aims at studying the dispersion state of colloidal particles in lyotropic nematic liquid crystals. These organized solvents are made of anisotropic nanometric micelles. Firstly, we show that kinetically stable suspensions may be achieved by playing on the shape of micrometric inclusions in particular. A model, which is developed for this study, can catch well our observations. Secondly, we are interested in the influence of a diminution of the particle size on the dispersion state of the system. At the nanometric scale, the Brownian motion, which is anisotropic in such media, seems to govern the observed phenomena.

Key words

Colloids; Liquid crystals; Dispersed media; Anisotropic media; Nanoparticles; Brownian motion.