

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE CHIMIE

par BRUNO ZAPPONE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la Matière Condensée

FILMS NANOMÉTRIQUES DE CRISTAUX LIQUIDES ÉTUDIÉS PAR MESURE
DE FORCE SFA ET AFM

Soutenue le : 26 Janvier 2004

Après avis de :

MM.	M. Nobili, M.d.C.	Rapporteurs
(Nom et titre)	I. Musevic, prof.	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	R. Bartolino, prof.	Président
(Nom et titre)	M. Nobili, M.d.C.	Rapporteur
	I. Musevic, prof.	Examineurs
	Ph. Barois, doc.	
	R. Barberi, prof.	
	Ph. Richetti, doc.	

Cotutelle de thèse

Cette thèse a été développée dans le cadre d'un accord de cotutelle franco-italienne entre l'Université de la Calabre et l'Université de Bordeaux I, financé par le Ministère Italien pour l'Instruction et la Recherche Universitaire ("Programme bilatéral pour le soutien à la mobilité des doctorands"). Le directeur de thèse italien était le prof. Roberto Bartolino de l'Université de la Calabre. Le directeur français était le doct. Philippe Richetti du Centre de Recherche "Paul Pascal" de Pessac, France. Suivant l'accord de cotutelle, la thèse est écrite en français. Un bref résumé en italien est donné ci-dessous.

Cotutela di tesi

Questa tesi di dottorato si è svolta nel quadro di un accordo di cotutela franco-italiana, sottoscritto dall'Università della Calabria e dall'Università di Bordeaux I e finanziato dal Ministero Italiano dell'Istruzione e della Ricerca Universitaria ("Programma congiunto di sostegno alla mobilità dei dottorandi"). Il direttore di tesi italiano è stato il prof. Roberto Bartolino, dell'Università della Calabria. Il direttore di tesi francese è stato il dott. Philippe Richetti, ricercatore presso il Centro "Paul Pascal" di Pessac, Francia. In conformità all'accordo di cotutela, la tesi è scritta in lingua francese. Un breve resoconto dei contenuti della tesi è dato qui di seguito in lingua italiana.

Sommario

La tesi si suddivide in sei capitoli.

Capitolo 1 : Descrizione del montaggio SFA, del modo di funzionamento, dei materiali impiegati (mica), dei limiti di risoluzione e delle possibilità d'applicazione.

Capitolo 2 : Si presentano i risultati ottenuti su di una soluzione acquosa di micelle biassiali, che danno origine a diverse fasi nematiche nel volume : calamitica, biassiale e discotica. Sotto l'azione delle pareti di mica, le micelle tendono a formare degli strati paralleli alle superfici. Le misure SFA hanno permesso di determinare le principali caratteristiche di questa struttura. Sono state messe altresì in risalto le deviazioni dal comportamento atteso in base alla teoria, che si manifestano in particolare nella fase discotica.

Capitolo 3 : Sono stati approfonditi alcuni aspetti teorici legati alla risonanza ottica in sistemi di strati birifrangenti. Questo ha permesso di sviluppare una serie di strumenti di calcolo e di simulazione, che consentono di identificare la configurazione di un mezzo birifrangente tra due superfici di mica. Con l'ausilio di matrici, è stato simulato il comportamento ottico di un nematico soggetto ad una deformazione di torsione (twist).

Capitolo 4 : Misure di forza in gocce di nematico termotropico, soggetto a delle condizioni d'ancoraggio planari simmetriche. Le direzioni d'ancoraggio sono incrociate tra loro in modo da creare una distorsione di twist nello spessore di confinamento. Questo tipo di configurazione è confermato dal comportamento ottico dei campioni, grazie al metodo delle matrici ed alle misure di forza. Le curve di forza sono qualitativamente in accordo con un semplice modello elastico di distorsione del direttore, in cui si tiene conto anche del valore finito della forza d'ancoraggio. Questo valore risulta essere dell'ordine del nanometro o inferiore e corrisponde ad un'energia d'ancoraggio particolarmente forte. È stata rilevata una tendenza alla degradazione delle condizioni d'ancoraggio, verso una configurazione planare uniforme. Pensiamo che questo sia dovuto alla contaminazione progressiva delle superfici di mica da parte delle impurezze presenti nei campioni. Questo sembra essere confermato da alcune esperienze in cui le superfici sono coperte da un monostrato di surfattante. In questo caso l'ancoraggio può essere considerato degenerare sulla scala di separazioni delle superfici considerate. Si osservano inoltre delle forze a lunga portata non ancora identificate, la cui origine è sicuramente di tipo non-elastico.

Capitolo 5 : Misure di forza in gocce di nematico termotropico, soggetto a delle condizioni d'ancoraggio ibride planari/omeotropiche. Una delle due superfici di mica è ricoperta da un monostrato di surfattante, che induce l'ancoraggio omeotropico. Abbiamo verificato grazie al metodo delle matrici che la configurazione dei campioni è effettivamente ibrida tra le situazioni uniformi planare e omeotropica. Il confronto dei profili di forza con un modello elastico di transizione d'ancoraggio permette di identificare qualitativamente un contributo elastico alla forza, repulsivo e di lunga portata. Sorprendentemente, si osserva una forte attrazione molto ben riproducibile per spessori di confinamento inferiori a 1 nm. Questa attrazione non è di tipo elastico né di Van der Waals e la sua origine non è ancora chiara.

Capitolo 6 : Misure di forza preliminari in cristalli liquidi SmA e SmC*, effettuate con la tecnica AFM di "Spettroscopia di Forza". Lo spessore e la compressibilità degli strati smettici sono misurati e comparati ai valori riportati in letteratura. I profili di forza sono paragonati ad un modello teorico, sviluppato per una scala di confinamento molto maggiore. L'accordo globale è buono e permette di trarre alcune conclusioni interessanti sul comportamento degli smettici nano-confinati. Sebbene meno precisa di altre tecniche più specifiche, la misura AFM combina due misure ottenute in genere separatamente (spessore+compressibilità). Inoltre la tecnica AFM è molto semplice e rapida e richiede una quantità esigua di prodotto.

Table des matières

1	Surface Force Apparatus - SFA	11
1.1	Géométrie de confinement	13
1.1.1	Approximation pour la géométrie locale	13
1.2	Mesure interférométrique de l'épaisseur	14
1.2.1	Propriétés du mica et manipulation des feuillets	16
1.2.2	Déphasage par réflexion sur la couche d'Ag	19
1.3	Mesure "standard" de l'épaisseur	19
1.3.1	Mica au contact	21
1.3.2	Épaisseur finie	22
1.4	Mesure de force	23
1.4.1	Instabilité mécanique	25
1.4.2	Procédure de calibration	25
2	Structuration dans un nématique lyotrope	29
2.1	Système étudié	30
2.1.1	Matériaux	30
2.1.2	Profils de force	33
2.2	Théorie	35
2.2.1	Modèle de champ moyen	35
2.2.2	Conditions aux parois symétriques et fixes	36
2.2.3	Conditions aux parois symétriques et auto-cohérentes	41
2.3	Discussion des résultats expérimentaux	42
2.3.1	Phase calamitique N_c	44
2.3.2	Phase discotique N_d	46
2.4	Conclusions	53
3	Interférométrie FECO dans les milieux biréfringents	55
3.1	Méthode des matrices	56
3.1.1	Configuration planaire uniforme	56
3.1.2	Propagation	57
3.1.3	Réflexion à l'interface CL/mica	58
3.1.4	Condition de résonance	59
3.1.5	Interferomètre scalaire	60
3.2	Applications	61
3.2.1	Contact mica/mica	62
3.2.2	Cartes de conversion $D(\lambda)$	63
3.2.3	Courbe de dédoublement $\delta\lambda$	64
3.2.4	Distance inter-franges I_f	64

3.3	Résonance dans un nématique torsadé	68
3.3.1	Configuration planaire torsadée	68
3.3.2	Modes propres de propagation	69
3.3.3	Matrice de Propagation	70
3.3.4	Matrice de résonance	71
3.3.5	Applications	72
3.4	Réflexion sur une interface multi-couche	72
3.5	Courbes d'indice et de biréfringence	77
3.6	Conclusions	80
4	Forces à longue portée dans un nématique planaire	81
4.1	Matériaux	81
4.2	Élasticité et ancrage	83
4.3	Torsion imposée par les surfaces de mica	85
4.4	Modèle élastique	87
4.5	Résultats expérimentaux 5CB	90
4.6	Résultats expérimentaux ME10.5	98
4.7	Ancrage planaire avec $L_\phi \gg D$	103
4.8	Discussion	107
4.9	Conclusions	110
5	Forces à longue portée dans un nématique hybride	113
5.1	Modèle élastique	113
5.2	Ancrage homéotrope	117
5.3	Résultats expérimentaux HTAB/5CB/mica	120
5.4	Résultats expérimentaux HTAB ₂ /ME10.5/mica	127
5.5	Discussion	132
5.6	Conclusions	138
5.7	Développements	139
6	Mesure AFM des forces structurales dans les smectiques	141
6.1	Partie expérimentale	142
6.1.1	Matériaux	142
6.1.2	La Spectroscopie de Force AFM	143
6.1.3	Géométrie de confinement	145
6.2	Partie théorique	146
6.2.1	Parois planes et parallèles	146
6.2.2	Géométrie sphère-plan	148
6.3	Discussion des résultats expérimentaux	149
6.4	Conclusions	153

Introduction

Les cristaux liquides (CL) combinent la fluidité typique des liquides avec un certain degré d'ordre, typique des solides cristallins. Les molécules qui les constituent ont une forme anisotrope et tendent à garder leur *orientation* et parfois leur *position* relative sur des grandes distances.

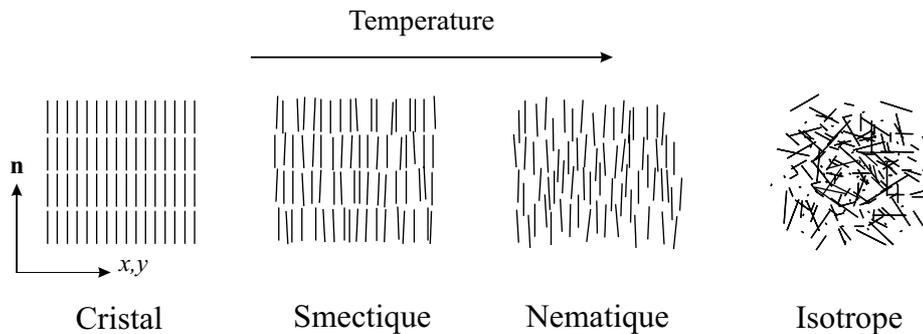


FIG. 1 – Séquence de phases typique des CL constitués par des molécules calamitiques (“bâtonnets”). Phase cristalline : ordre de position et d’orientation dans les trois directions x, y et \mathbf{n} . Phase smectique : ordre de position et d’orientation suivant le directeur \mathbf{n} seulement. Phase nématique : ordre d’orientation suivant \mathbf{n} , aucun ordre de position. Phase isotrope : aucun ordre à longue portée. Dans toutes les phases il peut y avoir un faible ordre locale à courte portée.

Il existe plusieurs phases liquido-cristallines, classifiées selon leur symétrie [1]. La phase nématique est la plus simple : les molécules tendent à s’aligner parallèlement entre elles, suivant une direction appelée *directeur moléculaire* et indiquée normalement avec \mathbf{n} (Fig. 1). Dans la plus part des cas, un *paramètre d’ordre* scalaire, opportunément choisi, est suffisant pour caractériser le degré d’alignement des molécules avec \mathbf{n} .

La structure ainsi formée présente une certaine résistance aux contraintes externes qui tendent à déformer la distribution de \mathbf{n} de une configuration uniforme. Il en résulte des forces à *longue portée*, qui sont l’analogie des forces *élastiques* pour les solides.

Les propriétés élastiques de volume des CL sont assez bien connues depuis les travaux de Frank et Oseen [1, 2]. Il a été montré aussi depuis longtemps [3] que

les nématiques s'alignent suivant des directions préférentielles sur des substrats anisotropes, tels que le mica ou des lames de verre spécifiquement traitées. Cet effet, appelé *ancrage*, permet de fixer la direction de \mathbf{n} dans le volume, autrement arbitraire. Lorsque le directeur de surface dévie de la direction d'ancrage, il subit une force de rappel, dite *force d'ancrage*.

Les nématiques sont employés pour fabriquer la plus part des afficheurs et des dispositifs électro-optiques à CL aujourd'hui sur le marché. Une couche mince de produit est confinée entre deux électrodes transparents, traités pour induire un ancrage particulier. Un champ électrique, appliqué suivant une direction différente de la direction d'ancrage, déforme la configuration du directeur dans l'épaisseur et change les propriétés de transmission ou de réflexion optique de la cellule. Une fois placée entre deux polariseurs, la cellule peut devenir noire ou complètement transparente sous l'effet du champ appliqué.

Le contrôle précis des propriétés d'ancrage est crucial pour ce type d'application et plusieurs études ont été menées sur le sujet ces dernières années [4]. Les techniques utilisées pour caractériser l'ancrage prévoient souvent l'application d'un champ extérieur.

Dans cette thèse on a essayé de mesurer les propriétés de surface des nématiques suivant un approche différent, sans champ extérieur. La structure d'un CL confiné en une couche nanométrique est identifiée à l'aide d'une technique interférométrique et par la mesure des forces structurales, qu'il exerce sur les parois de confinement. Ces forces dépendent à la fois de la déformation dans le volume et de la déviation du directeur aux surfaces. Les paramètres relatifs à l'ancrage peuvent être évalués par l'interprétation des courbes de force et par la comparaison avec la situation limite d'un ancrage infiniment fort.

Cette méthode permet en même temps de mesurer aussi des force non-élastiques, dues à l'*ordre induit* par les surfaces. Par exemple, dans un nématique il n'y a pas d'ordre de position a longue portée. Ceci plutôt spécifique de la phase smectique, qu'on rencontre à des températures inférieures (Fig. 1). Dans le volume d'un nématique il y a seulement un faible ordre positionnel local, c.a.d. à très courte portée.

En revanche, la présence d'une paroi peut créer un excès d'ordre de position sur une distance (dite de *corrélation*) de quelques dizaine de nanomètres. Lorsque on approche deux surfaces et on crée une confinement nanométrique, les régions avec de l'ordre en excès se recouvrent et interagissent entre elles. Il en résulte des forces oscillantes, directement imputables à la compressibilité des couches "presmectiques" aux parois [5, 6, 7]. Ce forces se superposent à une composante non oscillante, qui est toujours attractive pour des conditions aux parois symétriques [8].

On cite enfin les forces de *fluctuation*, dites aussi de "pseudo-Casimir", générées par la suppression des modes de fluctuations du directeur et/ou du paramètre d'ordre associée au confinement. Ces forces sont ainsi appelées par analogie avec les forces de Casimir [9, 10, 11] entre deux parois de métal non chargées. La présence de forces de pseudo-Casimir dans les CL a été longuement

débuttée et les évidences expérimentales sont rares pour l'instant [12].

Sommaire

Cette thèse se divise en six chapitres.

Le chap. 1 est une description du montage SFA, de son mode de fonctionnement et de ses performances.

Au chap. 2 nous présentons les résultats obtenus pour une solution aqueuse de micelles biaxes, qui forment des phases nématiques différentes dans le volume selon la température : calamitiques, biaxe et discotique. Sous l'effet des parois de confinement, les micelles s'organisent en couches près des surfaces (structuration). À l'aide du SFA nous avons déterminé l'épaisseur des couches, la longueur de corrélation et d'autres propriétés de la structure stratifiée soit dans la phase calamitique que dans la phase discotique. Nous avons également observé des déviations du comportement théorique, qui sont plus marquées dans la phase discotique, malgré que celle-ci soit a priori plus compatible avec les conditions aux parois.

Dans le chap. 3 on développe les outils numériques nécessaires pour interpréter correctement les mesures interférométriques obtenues pour des films biréfringents de CL. Les longueurs d'ondes de résonance sont simulées par des matrices et non pas par des équations scalaires, comme on le fait couramment pour des liquides isotropes.

Au chap. 4 nous présentons des mesures de force obtenues pour des nématiques thermotropes, confinés entre deux surfaces de mica induisant un ancrage planaire. Les directions d'ancrage sont croisées entre elles, afin de créer une configuration du directeur torsadée ("twisted") dans l'épaisseur de confinement. Le comportement optique des échantillons, analysé par la méthode des matrices développée au chap. 3, confirme le type de configuration réalisée. Les profils de force sont en accord avec un simple modèle élastique, qui considère à la fois l'élasticité de volume de Frank et la valeur finie de l'énergie d'ancrage. De la comparaison entre les données et la théorie nous pouvons déduire l'ordre de grandeur de l'énergie d'ancrage planaire sur le mica, qui s'avère être particulièrement fort. Nous avons remarqué parfois une évolution des conditions d'ancrage, qui amène l'échantillon vers une configuration planaire uniforme. On pense que ceci est dû à la contamination progressive des surfaces par les impuretés présentes dans l'échantillon. Ceci semble être confirmé par des expériences, dans lesquelles on a recouvert les surfaces par une mono-couche de surfactant. L'ancrage se comporte alors comme s'il était planaire dégénéré sur l'échelle des séparations considérées. Nous observons aussi des forces à longue portée, dont l'origine n'a pas encore été identifiée, qui ne sont certainement pas de type élastique.

Dans le chap. 5 nous montrons des nouvelles mesures de force dans des nématiques hybrides. Une des deux parois de mica est couverte par une mono-

couche de surfactant, qui produit un ancrage homéotrope. Pour vérifier que la configuration du directeur dans l'épaisseur est bien hybride, nous avons mesuré la biréfringence des échantillons, qui est intermédiaire entre la valeur mesurée dans le cas homéotrope et celle du cas planaire uniforme. La comparaison des profils de force avec un modèle de transition d'ancrage induite par confinement nous permet d'identifier la répulsion mesurée à longue portée comme une force de type élastique. Nous observons systématiquement une attraction aux faibles séparations, de portée ~ 10 nm, dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Nous proposons une origine de type structurale, liée aux gradients et aux fluctuations d'ordre dans le confinement nanométrique, qui est à confirmer par des études théoriques plus complets.

Le chap. 6 est un résumé des mesures de force sur des cristaux liquides SmA et SmC*, effectuées avec un AFM en mode 'Spectroscopie de Force'. L'épaisseur et la compressibilité des couches smectiques sont mesurées et comparées aux valeurs trouvées par d'autres techniques. Bien que moins précises que les techniques spécifiques pour la mesure de l'un ou de l'autre paramètre, la technique AFM est plus simple et plus rapide. De plus, elle demande une quantité inférieure de produit par rapport à d'autres techniques plus spécifiques et elle mesure la compressibilité et l'épaisseur de couches au même temps.

Chapitre 1

Surface Force Apparatus - SFA

L'appareil pour la mesure des forces de surface ("Surface Forces Apparatus - SFA") a été inventé dans les années '70 par Israelachvili et Tabor [13]. Il permet de mesurer les forces qui s'exercent entre deux surfaces, séparées par une épaisseur de liquide ou de gas allant de quelques micromètres jusqu'à quelques ångstroms. Les mesures de force réalisées avec la techniques SFA ont donnée les premières évidences expérimentales directes de la théorie des forces de Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) [14].

Dans les années suivantes le SFA s'est montré un outil fondamental pour étudier les forces qui interviennent dans les solutions organiques et colloïdales (force hydrophobes, force de structuration aux surfaces), dans les polymères (force de déplétion) [14], ou, plus récemment, les forces de friction et de lubrification à l'échelle du nanomètre [15].

La technique SFA a été appliquée à l'études des CL nano-confinés, surtout lyotropes (solutions de tensioactifs et de micelles) et thermotropes (cyanobiphenyls et similaires) en phase smectique ou nématique. Particulièrement important a été l'étude SFA de la stratification dans les smectiques [16] ou induite par le confinement dans la phase nématique [6, 7]. Les effets liés à l'ordre d'orientation sont moins bien caractérisés [17, 18, 19, 20, 21] et feront l'objet des chapitres 4 et 5. Les propriétés de friction ont été considérés aussi pour des CL cyanobiphenyls [18, 19, 21, 22, 23].

La technique SFA est basée sur trois principes, qui seront détaillés dans la suite du chapitre. Le liquide est confiné entre deux surfaces de mica courbes, partiellement réfléchissantes, qui constituent les parois d'une *cellule de confinement*. La cellule est illuminée par un faisceau de lumière blanche et la séparation mica/mica est mesurée par une *technique interférométrique*, à partir des longueurs d'onde transmises. La *mesure de force* est faite en déplaçant les surfaces à l'aide d'un tube piezo-électrique et en mesurant en même temps la flexion d'un ressort de constante élastique connue.

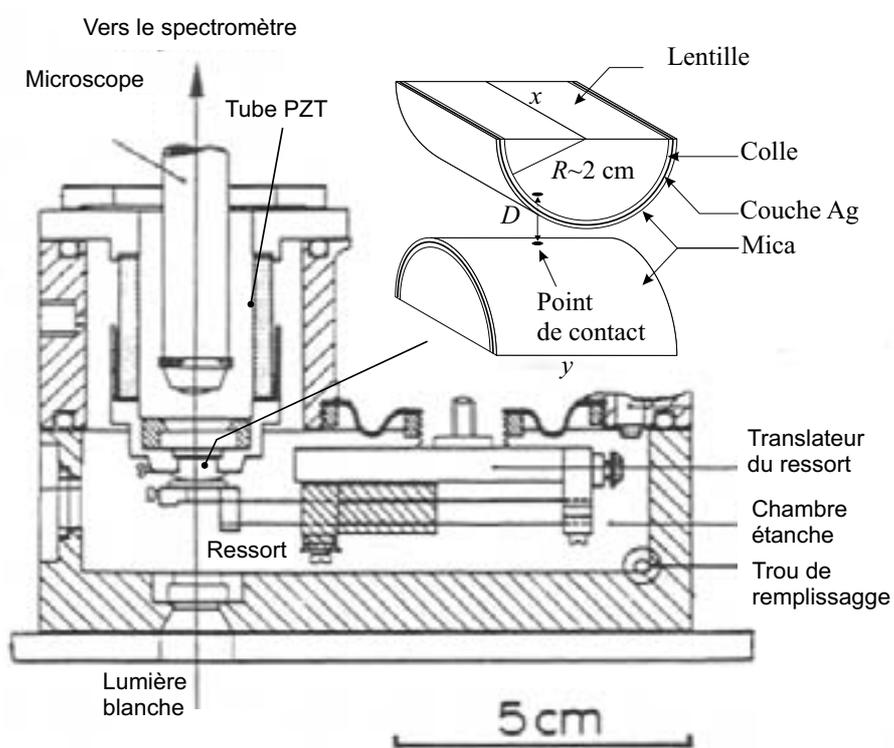


FIG. 1.1 – Montage SFA et géométrie de confinement.

La Fig. 1 schématise le montage expérimental. Les surfaces, le ressort et la partie terminale du tube piezoélectrique se trouvent à l'intérieur d'une chambre étanche, qu'on peut remplir de l'extérieur une fois celle-ci fermée.

Un système de micro-translateurs verticaux et de moteurs permet de positionner grossièrement le ressort par rapport au tube piezoélectrique. Les supports des lentilles, le ressort et la chambre étanche sont fabriqués en inox et sont nettoyés systématiquement par différents solvants entre deux expériences successives.

1.1 Géométrie de confinement

Au cœur du montage SFA on trouve une cellule de confinement courbée, délimitée par deux lentilles en verre de forme demi-cylindrique et de rayon $R \sim 1.5 \div 2$ cm (Fig. 1). Les génératrices des lentilles sont perpendiculaires entre elles et forment une géométrie de confinement dite “de cylindres croisés” (“crossed-cylinders geometry”).

Les lentilles sont complètement recouvertes par deux minces feuillets de mica muscovite, découpés à partir d'une même feuille de mica d'épaisseur uniforme ($2 \div 5 \mu\text{m}$). Un côté des feuillets est recouvert par une couche semi-réfléchissante d'Ag d'épaisseur $400 \div 500 \text{ \AA}$.

Les feuillets sont très flexibles et s'adaptent à la surface courbée des lentilles, sur lesquelles ils sont collés, par le côté argenté, à l'aide d'une colle thermique solide et transparente à température ambiante. Le côté non argenté se trouve donc à l'intérieur de la cellule de confinement, en contact direct avec le liquide ou le gaz à étudier (Fig. 1).

Le mica muscovite est un cristal qui peut être clivé en feuillets minces d'épaisseur uniforme et assez larges pour couvrir complètement la surface des lentilles ($\sim 1 \text{ cm}^2$). Une surface de mica fraîchement clivée possède une rugosité négligeable à l'échelle moléculaire. En plus elle est pure chimiquement, quoique facilement contaminable par la vapeur d'eau et par d'autres molécules organiques présentes dans l'ambient [19, 24].

D'autres matériaux ont été proposés utilisés pour des études de SFA : la silice [25], des films de métal [26, 27], de matériau diélectrique [28] ou de polymère [29]. Néanmoins le mica reste pour l'instant le matériau le plus simple à manipuler et le mieux adapté aux études nanométriques.

1.1.1 Approximation pour la géométrie locale

L'avantage principal de la géométrie de cylindres croisées est de pouvoir amener les surfaces au contact en un seul *point de contact*, défini comme le point de *séparation minimale* D entre les deux surfaces de mica (Fig. 1). Si on appelle x et y les génératrices des cylindres, de rayon R_x et R_y , et r est la

distance dans le plan xy à partir du point de contact, la distance h entre les surfaces croît avec r de la façon suivante [30] :

$$h(x, y) = D + \sqrt{R_x^2 - x^2} + \sqrt{R_y^2 - x^2} \sim D + \frac{r^2}{2R}, \quad r \ll R = \sqrt{R_x R_y} \quad (1.1)$$

Près du point de contact la séparation entre cylindres croisés est donc équivalente à la séparation entre un plan et une sphère de rayon R , ou entre deux sphères identiques de rayon $2R$. Les effets de la symétrie $\pi/4$ de la géométrie de cylindres croisés ne sont importants que pour les points très distants du point de contact.

1.2 Mesure interférométrique de l'épaisseur

La mesure de la distance D entre les surfaces de mica est calculée par une technique interférométrique dite des “franges d'égal ordre chromatique” (“Fringes of equal chromatic order - FECO”). La méthode consiste à mesurer le déplacement vers le rouge des longueurs d'ondes de résonance, à partir de la valeur au contact mica/mica dans l'air [31, 32, 33]. On introduira ici les équations fondamentales, utilisées pour des situations standard, comme celle présentée au chap. 2. Une présentation plus spécifique, incluant les propriétés optiques des cristaux liquides, sera donnée dans le chap. 3.

La cellule de confinement, composée par les feuillets de mica argentés, est placée dans un faisceau de lumière blanche, collimaté et perpendiculaire aux génératrices des cylindres (Fig. 1.2). Les composantes infrarouges de la lumière sont filtrées, pour éviter le réchauffement du liquide.

Les couches d'argent déposées sur les lentilles constituent les parois semi-réfléchissantes d'un interféromètre courbé à trois couches : mica/liquide/mica. Lorsque le faisceau traverse l'interféromètre, seules les composantes spectrales en résonance avec la “cavité” sont transmises.

La partie centrale du faisceau transmis traverse la cellule de confinement près du point de contact. Elle est collectée par l'oculaire d'un microscope et dirigée par deux prismes vers la fente d'entrée d'un spectromètre (Fig. 1.2). La fente sélectionne la lumière provenant d'une coupe longitudinale du faisceau suivant une direction x . Le spectrogramme qui se forme dans le spectromètre est composé par une succession de franges courbées $\lambda_q(x)$ (Fig. 1.2), chacune correspondant à un ordre de résonance q différent.

Les franges sont courbées, car la lumière qui traverse l'interféromètre pour des points x différents parcourt des chemins optiques différents. A chaque point x correspond donc un spectre de $\lambda_q(x)$ différent, ce qui explique la forme courbée des franges. La plus petite valeur de λ pour une frange correspond à la plus petite séparation entre micas suivant la direction x . En jouant sur l'orientation des deux prismes il est possible de balayer x sur toute la zone de contact, pour

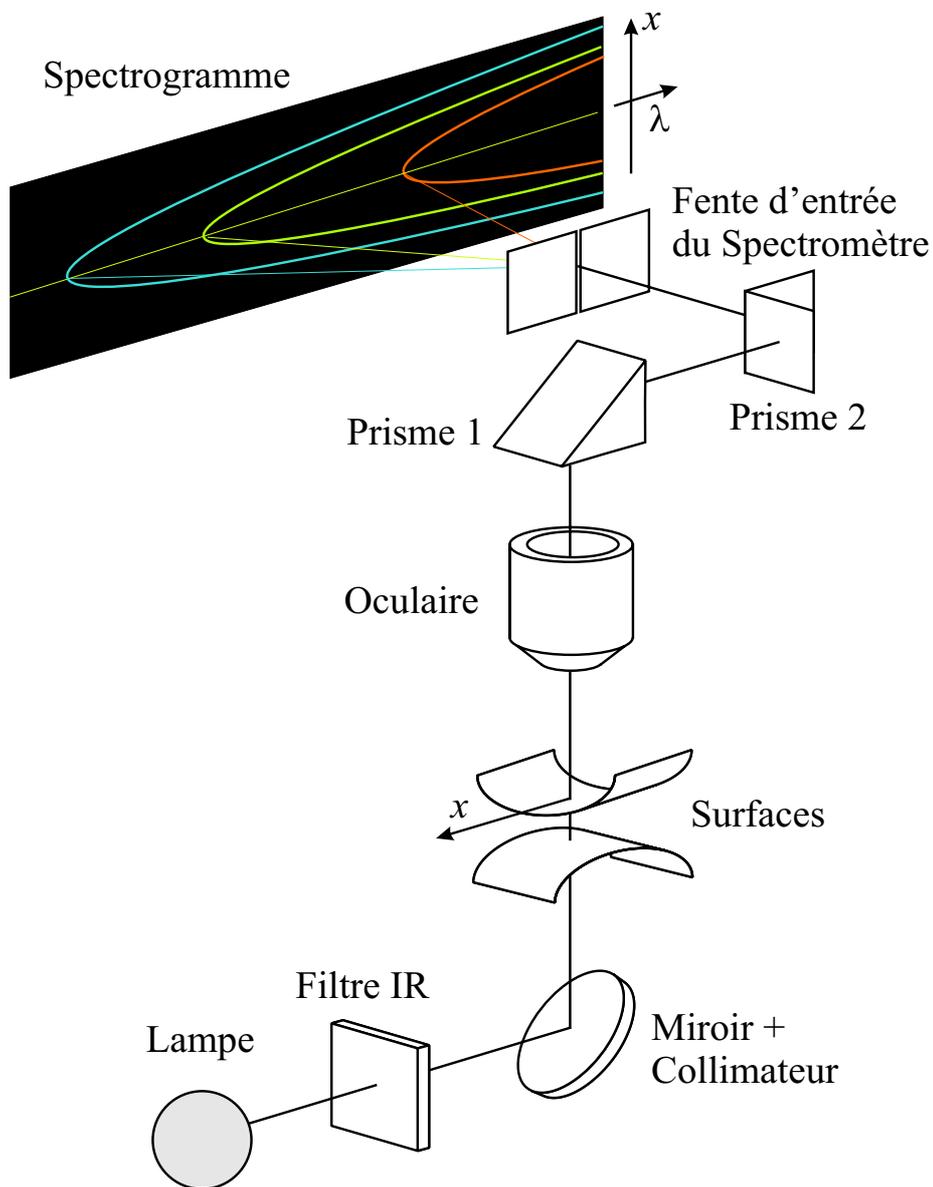


FIG. 1.2 – Montage interférométrique et spectrogramme typique.

vérifier rapidement la géométrie de confinement. Le point de contact est uniquement identifié par la plus petite valeur de λ trouvée pendant le balayage, car elle correspond à la plus petite distance entre surfaces. Un exemple de déformation de la géométrie est donné plus loin en Fig. 1.5, pour l’adhésion entre deux surface de mica au contact dans l’air.

La *résolution en λ* du spectromètre est typiquement de 0.2 Å. La calibration du spectromètre est faite avant chaque mesure, en prenant comme référence les raies d’une lampe de Hg ($\lambda_{Hg}=5460.75, 5769.6, 5790.7$ Å) et d’une lampe de Ar ($\lambda_{Ar}=5570.3, 5871.0$ Å).

La *résolution latérale* (en x) est limitée par l’agrandissement de l’oculaire optique à environ 10 μm . La longueur d’onde de résonance au point de contact, qu’on appellera simplement “frange de résonance” dans la suite de la thèse, représente donc la réponse optique d’une petite région autour du point contact, dont l’extension ne dépasse pas quelques dizaines de micromètres.

A partir de la courbure des franges et au moyen des équations de résonance (données plus loin), il est possible d’évaluer le rayon de courbure locale R de la géométrie de confinement autour du point de contact.

Les équations de résonance, qui permettent de calculer l’épaisseur D en fonction de λ_q , dépendent des propriétés optiques du mica. Puisque celles-ci sont prises comme référence pour calculer les propriétés du liquide confiné, elle seront détaillées dans le paragraphe suivant. En particulier la biréfringence du mica jouera un rôle déterminant dans la dérivation des équations pour les cristaux liquides (chap. 3).

1.2.1 Propriétés du mica et manipulation des feuillets

Le mica muscovite est un cristal appartenant à la classe des alumino-silicates. La structure cristalline est constituée par des couches de $\text{Al}_2^{3+}(\text{Al Si}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ d’épaisseur ~ 10 Å, intercalées par des plans de ions K^+ , qui correspondent aux plans de clivage (Fig. 1.3). Le clivage laisse une distribution aléatoire de ions sur les deux faces du clivage, qui rend les surfaces de mica très hydrophiles.

Le mica est un cristal monocline biaxe (Fig. 1.3). Les directions principales de polarisation aux fréquences optiques (“axes optiques”) sont appelées α, β et γ , par ordre croissant d’indice optique. L’axe γ est parallèle au plan de clivage, alors que β , perpendiculaire à γ , forme un angle d’environ 5° avec le plan de clivage.

Sous incidence normale de la lumière, les feuilles de clivage sont assimilable à des couches biréfringentes uniaxe homogènes, les indices optiques n_γ et n_β jouant le rôle respectivement d’indice “extraordinaire” et “ordinaire”. Le tableau 1.1 montre les valeurs de n_γ et n_β pour les variétés “marron” et “verte” du mica muscovite, différant par le type et la concentrations des impuretés cristallines.

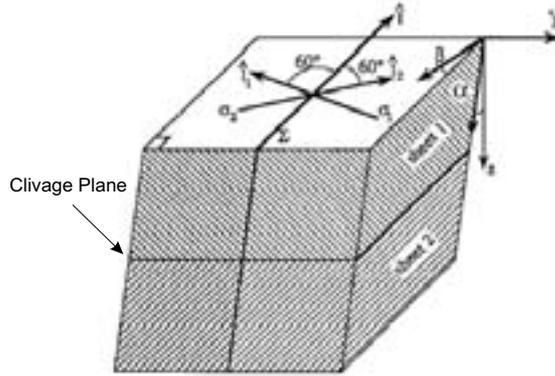


FIG. 1.3 – Structure cristalline et axes optiques du mica.

TAB. 1.1 – Indices optique et dispersion du mica muscovite.

Mica marron	Mica vert
$n_\gamma = 1.5846 + a/\lambda^2$	$n_\gamma = 1.5953 + a/\lambda^2$
$n_\beta = 1.5794 + a/\lambda^2$	$n_\beta = 1.5907 + a/\lambda^2$
$a = 4.76 \times 10^{-7} \text{Å}^2$	$a = 4.76 \times 10^{-7} \text{Å}^2$

Les feuillets qui recouvrent les lentilles cylindriques sont découpés en rectangle à partir d’une même feuille, à l’aide d’un fil de Pt incandescent (Fig. 1.4). Le découpage est fait sous une hotte à flux laminaire et à bas taux d’humidité, pour protéger le côté fraîchement clivé de la feuille, plus propre et très hydrophile, des poussières et de l’absorption des vapeurs d’eau ambiantes.

Pendant le découpage la feuille est gardée presque horizontale, avec le côté propre légèrement incliné vers le flux. Il a été montré que les vapeurs montantes du fil de Pt incandescent vers le côté inférieur peuvent le contaminer avec des petites particules de métal [34]. C’est donc ce côté qui sera recouvert par une couche semi-réfléchissante d’Ag et collé sur les lentilles.

Le feuillets sont enfin posés avec la face propre sur la surface propre d’une autre feuille fraîchement clivée, large, épaisse et rigide (“backsheet”), sur laquelle ils adhèrent fortement. Le backsheet sert de support pour le stockage (sous vide) et pour l’évaporation des feuillets.

La Fig. 1.4 montre la manipulation effectuée pour couper, coller et assembler les feuillets sur les cylindres croisés. Si le découpage n’est pas fait parallèlement ou perpendiculairement à l’axe γ , les axes γ des deux feuillets formeront un angle ψ au point de contact.

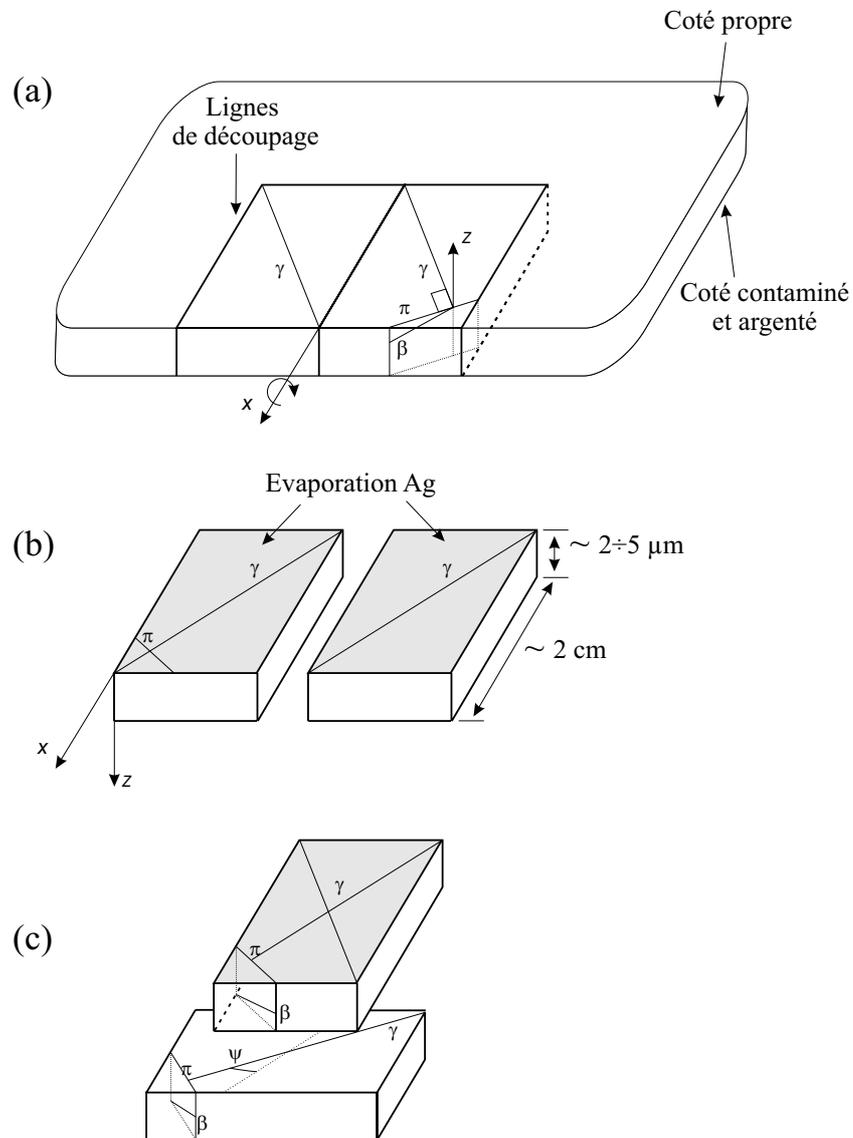


FIG. 1.4 – Découpage des feuillets de mica et orientation finale des axes optiques.
 (a) Deux feuillets sont découpés d'une même feuille de mica fraîchement clivée.
 (b) Les cotés contaminés sont recouverts d'une couche semi-réfléchissante d'Ag.
 (c) Après le collage sur les lentilles et l'assemblage des cylindres croisés, les axes optiques γ des feuillets forment un angle ψ .

1.2.2 Déphasage par réflexion sur la couche d'Ag

La couche d'Ag est déposée sur les feuilles de mica par évaporation dans le vide. L'épaisseur de $400 \div 500 \text{ \AA}$ n'est pas suffisante pour donner une réflexion parfaite à l'interface mica/Ag et le coefficient de réflexion $R_\alpha = \alpha e^{i\phi_\alpha}$ est généralement complexe. Le coefficient R_α dépend de l'épaisseur de la couche, de la longueur d'onde λ et de l'indice du mica considéré (n_γ pour les ondes extraordinaires et n_β pour les ondes ordinaires).

Le coefficient α est tel que $|\alpha| < 1$ et détermine l'intensité de la lumière réfléchie ou transmise. Pour les mesures interférométriques, seul le déphasage par réflexion ϕ_α est relevant, car il modifie le chemin optique dans l'interféromètre. On détaillera cet effet au chap. 3, en considérant la résonance dans un cristal liquide.

On peut tenir compte de $\phi_\alpha \neq 0$ par une petite modification de l'épaisseur apparente des micas [31, 32, 33]. Si on a deux feuillets d'épaisseur réelle Y , il faut considérer une épaisseur apparent $Y + Y_\alpha$ pour pouvoir retrouver les longueurs d'ondes de résonance réelles. Les valeurs de Y_α utilisées dans cette thèse sont prises de la ref. [32] pour une épaisseur de 500 \AA d'Ag :

$$Y_\alpha = b_0 + b_1\lambda + b_2\lambda^2 + b_3\lambda^3 \quad (1.2)$$

paramètre	γ	β
$b_0(nm)$	80.21	80.38
b_1	-0.4102	-0.4120
$b_2(10^{-4}/nm)$	3.811	3.840
$b_3(10^{-7}/nm^2)$	-1.943	-1.960

On remarque que dans l'intervalle spectrale typique du SFA ($\lambda = 5300 \div 6000 \text{ \AA}$), l'épaisseur apparente est toujours plus petite que l'épaisseur réelle [32].

1.3 Mesure “standard” de l'épaisseur

On appellera “analyse standard” la méthode dérivée dans les refs. [31, 32, 33, 35] pour calculer l'épaisseur D d'un liquide isotrope à partir des longueurs d'onde de résonance λ . Les formules utilisées sont valables en toute rigueur seulement si les axes optiques γ des feuillets sont parallèles ($\psi = 0$). Quoique la méthode puisse être appliquée à l'étude d'un cristal liquide uniforme pour des alignement particuliers, elle n'est en générale pas appropriée à analyser la résonance dans un cristal liquide, comme ceci sera discuté dans le chap. 3.

La méthode standard considère comme référence les valeur λ_q^0 , mesurées pour la frange d'ordre q au contact mica/mica dans l'air. Lorsqu'on introduit une épaisseur de liquide D (au point de contact) les franges de résonance se déplacent vers le rouge d'une quantité $\Delta\lambda_q(D) = \lambda_q(D) - \lambda_q^0$ (Fig. 1.5).

A partir des équations de résonance liant D à $\Delta_q\lambda(D)$, on calcule D en fonction de $\Delta\lambda(D)$ par une expression analytique, moyennant la connaissance des

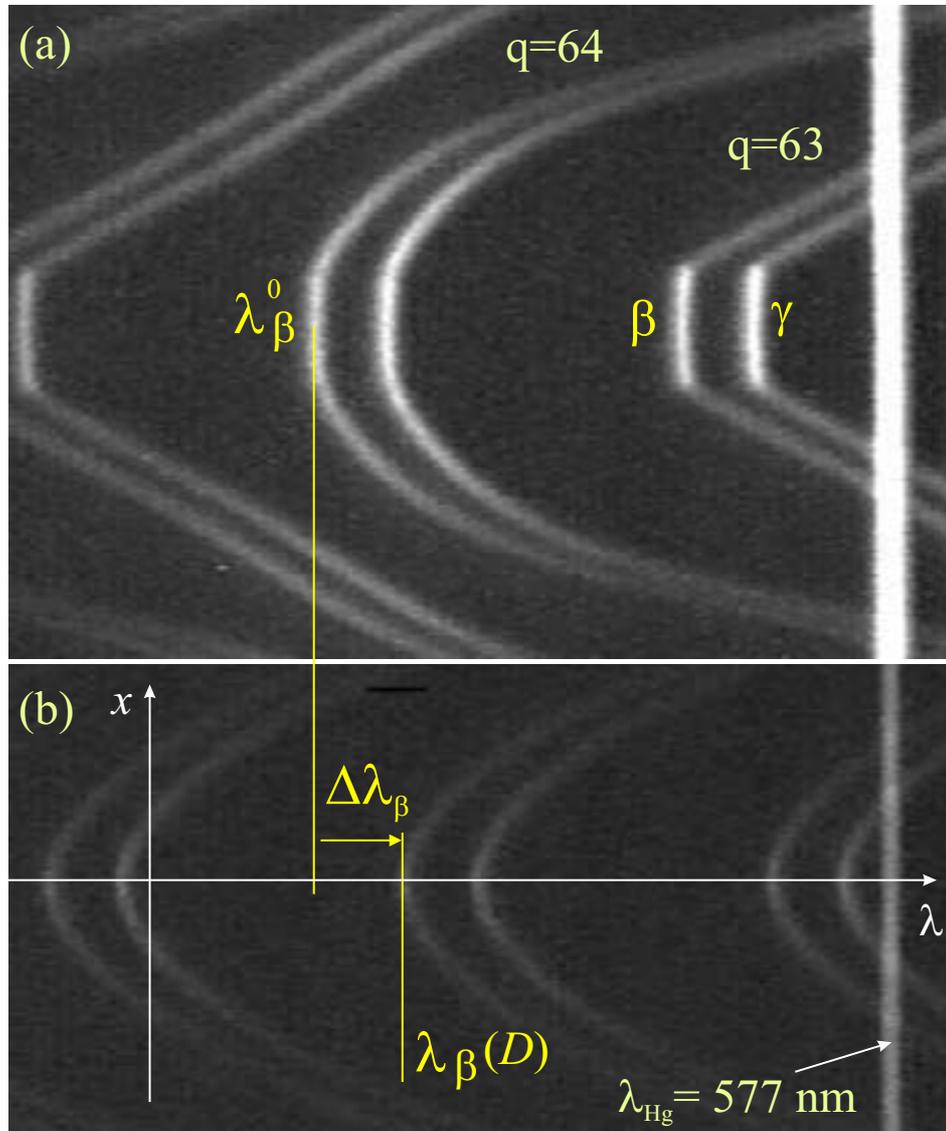


FIG. 1.5 – Mesure “standard” de l’épaisseur D . (a) Spectrogramme pour des micas au contact dans l’air : les franges sont aplaties au point de contact à cause de la forte adhésion, qui déforme la couche de colle. À cause du faible indice de l’air ($n \sim 1.03$), la forme des franges $\lambda(x)$ dépend beaucoup de la parité de l’ordre de résonance q . (b) Déplacement des franges de résonance pour une épaisseur D de liquide entre les micas.

propriétés optiques du mica et de la couche d'Ag [31, 32, 33, 35].

1.3.1 Mica au contact

La biréfringence du mica est responsable du dédoublement des franges observé sur les spectrogrammes de la Fig. 1.5. Les ondes polarisées suivant la direction γ "voient" en effet un chemin optique plus grand que les ondes polarisées dans la direction perpendiculaire (approximativement parallèle à l'axe β), parce que $n_\gamma > n_\beta$. La frange du doublet avec la valeur de λ plus grande correspond donc à la polarisation γ et l'autre à la polarisation β .

Le dédoublement des franges est maximal lorsque les axes γ des deux feuillets sont parallèles ($\psi = 0$) et nul lorsque les axes sont perpendiculaires (croisés de $\psi = 90^\circ$). Dans la limite de résolution du spectromètre, le dédoublement $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ suit une loi empirique en $\cos(\psi)$, alors que la valeur moyenne $\langle \lambda \rangle = (\lambda_\gamma + \lambda_\beta)/2$ reste constante [35]. Ceci a été vérifié expérimentalement dans la Fig. 1.6, où un des deux micas a été tourné d'un angle ψ par rapport à l'autre surface.

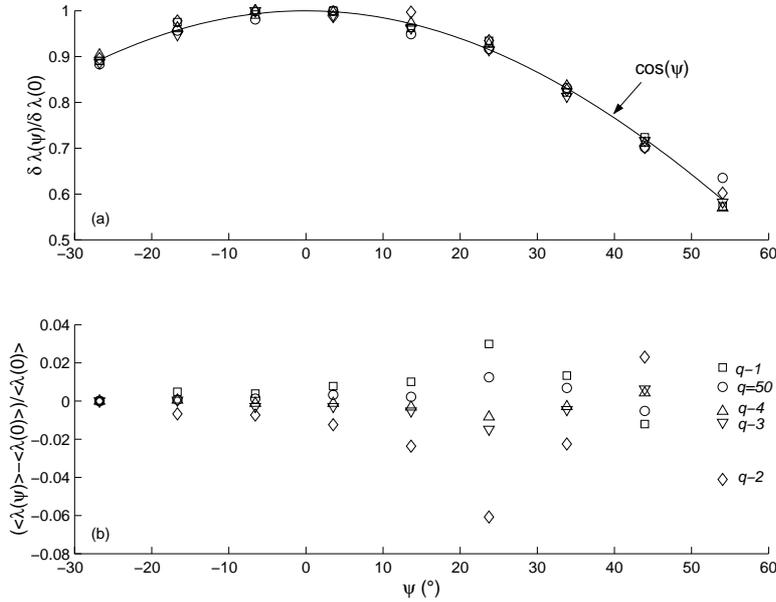


FIG. 1.6 – Doublets au contact mica/mica pour plusieurs ordres de résonance q . (a) Variation en ψ du dédoublement $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ par rapport à la valeur en $\psi = 0$. (b) Constance de la valeur moyenne $\langle \lambda \rangle = (\lambda_\gamma + \lambda_\beta)/2$.

Lorsque les axes du mica sont parallèles ($\psi = 0$), on appelle Y l'épaisseur des feuillets de mica et l'équation de résonance au contact est la suivante [31] :

$$4 \frac{2\pi}{\lambda} \psi_m(\lambda) = 2q\pi \quad (1.3)$$

$$\psi_m(\lambda) = n_m(\lambda)(Y + Y_m^\alpha(\lambda)), \quad m = \gamma, \beta \quad (1.4)$$

La quantité $\psi_m(\lambda)$ est l'épaisseur optique des feuilles de mica à la longueur d'onde λ , corrigée par le déphasage de réflexion sur la couche de Ag. La formule est satisfaite par les valeurs de contact λ_q^0 , qui seront utilisés comme référence par la suite.

En mesurant deux franges successives d'ordre q et $q - 1$, on peut calculer q par la formule suivante :

$$qF = \frac{\lambda_{q-1}^0}{\lambda_{q-1}^0 - \lambda_q^0} \quad (1.5)$$

Le facteur de correction F est du à la variation (linéaire) des indices n_m et de Y_m^α avec λ . Dans l'intervalle spectrale du spectromètre on a :

$$F = 1 - \frac{\lambda}{n_m} \frac{\partial n_m}{\partial \lambda} - \frac{\lambda}{Y + Y_m^\alpha} \frac{\partial(Y + Y_m^\alpha)}{\partial \lambda} \sim 1.024 + 1/q \quad (1.6)$$

On remarque enfin que pour retrouver la dépendance empirique en $\cos(\psi)$ du dédoublement $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ il suffit de substituer les indices n_m avec des indices "efficaces" μ_m , ainsi définis :

$$\mu_\beta = \langle n \rangle \left(1 - \frac{\delta\lambda}{\langle \lambda \rangle}\right) \sim \langle n \rangle - \delta n \cos \psi \quad (1.7)$$

$$\mu_\gamma = \langle n \rangle \left(1 + \frac{\delta\lambda}{\langle \lambda \rangle}\right) \sim \langle n \rangle + \delta n \cos \psi$$

$$\langle n \rangle = (n_\gamma + n_\beta)/2 \quad (\text{Indice moyen})$$

$$\delta n = n_\gamma - n_\beta \quad (\text{Biréfringence})$$

1.3.2 Épaisseur finie

Lorsqu'on introduit une épaisseur D de liquide, les franges de résonance se déplacent vers le rouge d'une quantité $\Delta\lambda_q(D) = \lambda_q(D) - \lambda_q^0$ (Fig. 1.5). Le déplacement dépend de l'indice du milieu n , de l'ordre de la frange q , de la polarisation m et de l'alignement des feuilles de micas. Pour $\psi = 0$ on a [31] :

$$\tan \frac{2\pi n D}{\lambda} = \frac{-(1 - r^2) \sin 2\psi_m}{2r_m + (1 + r_m^2) \cos 2\psi_m} \quad (1.8)$$

$$r = \frac{n}{n_m}, \quad m = \gamma, \beta$$

En utilisant l'equ. 1.3, on peut réécrire cette formule sous la forme suivante, due à Israelachvili [31] :

$$\begin{aligned}
\psi_m(\lambda) &= 2\psi_m(\lambda^0) - 2\Delta\psi_m(\lambda) \\
2\Delta\psi_m(\lambda) &= \pi q F \frac{\Delta\lambda_m}{\lambda_m} \\
\tan \frac{2\pi n D}{\lambda} &= \frac{2r_m \sin 2\Delta\psi_m(\lambda)}{(1 + r_m^2) \cos 2\Delta\psi_m(\lambda) \pm (r_m^2 - 1)} \\
&\quad +/ - : \text{impaire/paire}
\end{aligned} \tag{1.9}$$

Cette formule constitue la méthode “standard” pour calculer la distance D à partir de la mesure directe du déplacement $\Delta\lambda_m/\lambda_m$. Les indices du mica sont considérés connus, ainsi que les propriétés optiques de la couche d’Ag. La résolution typique dans la mesure de D est de quelques Å et on remarque qu’il s’agit d’une mesure de distance *absolue* entre les surfaces, et non pas relative comme dans le cas de l’AFM (voir chap. 6).

Si on mesure les déplacements avec D de deux ou plusieurs franges, on obtient un système d’équations non-linéaires en n et D , qu’on peut résoudre numériquement en fonction des quantités connues. La solution donne la courbe $n(D)$ d’indice du liquide. La précision typique pour n est ± 0.005 , mais la mesure montre des instabilités pour des valeurs particuliers de D , comme on le montrera dans le chap. 3.

Dans la limite de $nD \ll \lambda/2\pi$ l’equ. 1.9 devient particulièrement simple :

$$\begin{cases} 2\mu_m D = q F_q \Delta\lambda_m, & q \text{ impaire;} \\ 2n^2 D = q F_q \mu_m \Delta\lambda_m, & q \text{ paire.} \end{cases} \tag{1.10}$$

Les équations montrées dans ce paragraphe ne sont plus valables si les feuillets de mica ne sont pas alignés ($\psi \neq 0$). Néanmoins, comme on montrera dans le chap. 3, on obtient une bonne approximation si on remplace les indices du mica n_m par les indices efficaces $\mu_m(\psi)$, introduit dans le paragraphe précédent [35].

Dans cette approximation, la valeur moyenne $\langle \Delta\lambda_m \rangle$ aux petits D (equ. 1.10) ne dépend pas de l’angle ψ entre les axes optiques des micas, puisque ni $\langle \lambda^0 \rangle$ au contact ni $\langle \mu_m \rangle = \langle n \rangle$ en dépendent.

Toutes ces équations ne sont pas valables pour un cristal liquide biréfringent, à moins qu’il soit uniforme et que son axe optique soit parallèle ou normal aux axes γ alignés de deux feuillets. La situation est particulièrement compliquée dans le cas général à cause de la biréfringence du mica, et sera considérée en détail dans le chap. 3.

1.4 Mesure de force

La force qui s’exerce entre les deux surfaces de confinement du SFA est mesurée par la combinaison d’un tube piezoélectrique et d’un ressort métallique

double en poutre, dit “double cantilever” (Fig. 1.7). Le montage rappelle celui utilisé dans le mode “Spectroscopie de force” de l’AFM, dont on parlera au chap. 6 [36, 37].

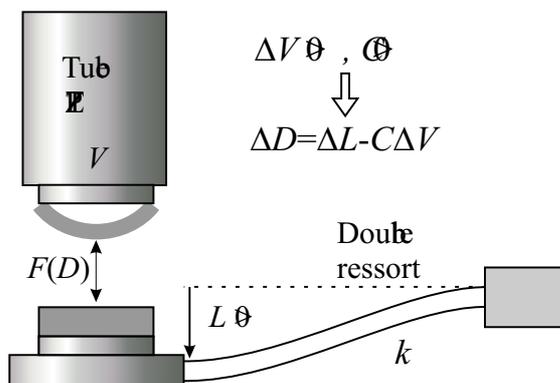


FIG. 1.7 – Schéma pour la mesure de force, avec un tube piezoélectrique (PZT) et un double ressort.

Une des deux surfaces est attachée au tube piezoélectrique, qui peut s’allonger ou se rétrécir d’une quantité $\Delta D_{pzt} = C_0\Delta V$ en réponse à une tension appliquée ΔV .

On appellera C_0 la *calibration nominale* du tube piezoélectrique, à distinguer de la calibration effective des courbes de force définie plus loin. Pour la plus part des mesures présentées dans cette thèse $C_0 \simeq 13 \text{ \AA}/\text{V}$. Puisque pendant l’acquisition d’une courbe de force on a imposé des variations de ΔV comprises entre 5 V et 20 V, les déplacements du tube piezoélectrique étaient typiquement de 60-130 \AA .

On a aussi utilisé un tube piezoélectrique à déplacement contrôlé par un système à rétroaction. Les déplacements imposés étaient exprimé en micromètres, donnant un calibration nominale $C'_0 = 10000 \text{ \AA}/\mu\text{m}$.

L’autre surface est attachée au double ressort de constante élastique connue k . La flexion du ressort L est due à la présence d’une force $F(D)$ entre les deux surfaces, donc $F(D) = kL(D)$. Grâce à son mode de flexion particulier, le double ressort permet de déplacer verticalement sans rotation, préservant ainsi le point de contact.

La constante élastique du ressort k est mesurée avec une incertitude typique de 10% à la fin de chaque expérience, par la mesure des flexions microscopiques imposées par des poids calibrés (1-10 g). Les valeurs typiques sont $k = 10^2 \div 10^3 \text{ N}$, selon les ressorts choisis.

Une *courbe de force* $F(D)$ est acquise par déplacements successifs du tube piezoélectrique vers le ressort (courbe d’approche ou “run-in”) ou dans la direc-

tion opposée (courbe de séparation ou “run-out”).

A partir d’une séparation initiale D d’équilibre entre les surfaces on déplace le tube piézoélectrique d’une distance ΔD_{pzt} et on attend qu’une nouvelle séparation d’équilibre soit atteinte. Comme expliqué précédemment, la variation de D est signalée par le déplacement des franges de résonance λ , observé au spectromètre. La variation de la flexion du ressort ΔL et de la force ΔF sont calculées par l’équation suivante (Fig. 1.7) :

$$\Delta L = \Delta F/k = \Delta D + \Delta D_{pzt} = \Delta D + C_0 \Delta V \quad (1.11)$$

Le temps nécessaire à atteindre la nouvelle séparation d’équilibre dépend de D , de la viscosité du liquide, de la friction aux parois et éventuellement d’autres paramètres, décrivant le re-arrangement structurale du liquide confiné. L’acquisition d’une courbe de force complète (run in/out) prend typiquement entre 1/2 heure et 1 heure, pour un total d’environ 100 points d’acquisition.

Il est clair que l’equ. 1.11 permet de mesurer la flexion à une constante L près, qui normalement est choisie de façon à avoir une force nulle ($L = 0$) à très longue portée (typiquement $D > 1000 \text{ \AA}$ pour les cristaux liquides). Une force répulsive (resp. attractive) produit des valeurs de L positifs (resp. négatifs), dans la convention de signe indiquée en Fig. 1.7.

1.4.1 Instabilité mécanique

Il est connu en outre que le système tube piézoélectrique/ressort est sujet à une *instabilité mécanique*, qui se produit pour des valeurs de D telles que $\partial F/\partial D > k$ [30]. L’instabilité produit des “sauts” entre les domaines de stabilité, qui apparaissent comme des espaces vides dans les courbes de force. On appelle “jump-in” les sauts observés dans les courbes d’approche et “jump-out” les sauts en séparation. Ce comportement est illustré dans la Fig. 1.8.

1.4.2 Procédure de calibration

La méthode de mesure de force décrite dans le paragraphe précédant doit être modifiée pour éviter les artefacts dûs à la présence de dérives thermiques ou mécaniques du montage SFA. Celles-ci tendent à approcher ou à séparer les surfaces avec le temps, indépendamment du voltage appliqué au tube piézoélectrique.

Pour réduire ces effets, tout le montage SFA (surfaces, chambre interne, tube piézoélectrique et ressort) est gardé sous une cloche transparente, à l’intérieur de laquelle on contrôle la température avec une précision de 0.05°C dans l’intervalle $15\text{-}40^\circ\text{C}$. Pour mieux stabiliser le contrôle, la cloche est placée dans une pièce thermostatée à moins de 0.1°C . Les dérives qui restent, après plusieurs heures de stabilisation, sont de l’ordre de quelques $\text{\AA}/\text{min}$ et elle sont stationnaires pendant l’acquisition d’une courbe de force.

Pour éliminer les effets des dérives dans les profils de force, on considère un intervalle de séparation ΔD dans lequel on suppose la force négligeable. Ceci

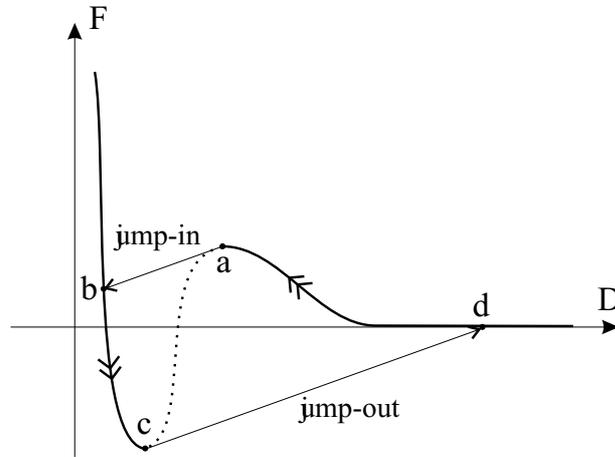


FIG. 1.8 – Instabilité mécanique du montage SFA. Les points de la courbe de force $F(D)$ correspondant à la condition $\partial F/\partial D > k$ sont mécaniquement instables et ne sont pas observables (ligne en pointillé). Lorsque on rencontre un point d’instabilité pendant l’approche des deux surfaces (point a) ou pendant la séparation (point c), on observe un saut (“jump-in” ou “jump-out”) vers une séparation stable (points b et d), qui est déterminée par l’intersection entre la courbe de force et la droite de pente $\partial F/\partial D = k$ (flèches). La portion de courbe $a - d$ est observée seulement pendant l’approche des surfaces et la portion $b - c$ seulement pendant la séparation.

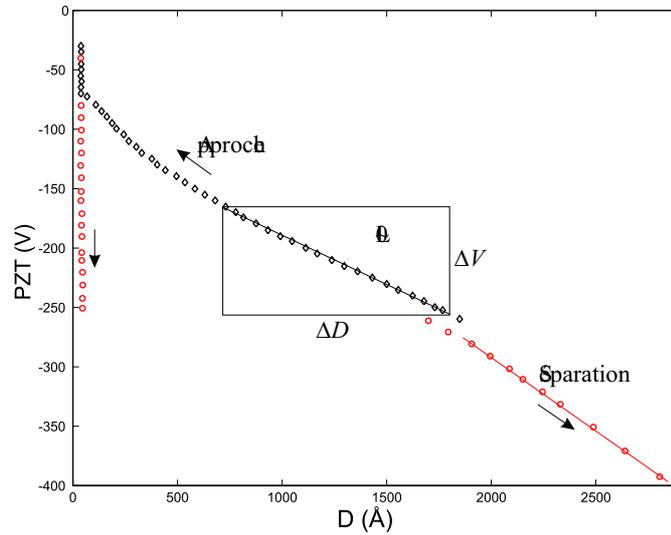


FIG. 1.9 – Procédure de calibration pour une courbe d’approche (\diamond) et de séparation (\circ).

est généralement vérifié pour $D > 1000 \text{ \AA}$. Si ΔV est la gamme de voltage appliquée au tube piezoélectrique pour parcourir l'intervalle ΔD , mais ΔD ne correspond pas au déplacement nominale du tube $C_0\Delta V$, alors on suppose que cette différence est la conséquence d'une dérive et non pas d'une vraie force. En effet, il n'y pas de flexion du ressort comme supposé dans l'équation (1.11). Si la dérive est stationnaire pendant le temps Δt nécessaire à parcourir ΔD , alors on appelle $\Delta S = v\Delta t$ la variation de séparation entre les surfaces due à la dérive, où v est la vitesse de dérive.

La différence entre ΔD et $C_0\Delta V$ pourrait être mal interprétée comme une force F_d , à partir de l'équation (1.11) (voir aussi Fig. 1.7) :

$$\begin{aligned}\Delta D &= -C_0\Delta V + \Delta S & (1.12) \\ F_d &= \Delta D + C_0\Delta V = \Delta S\end{aligned}$$

Cette force fictive est linéaire avec D et avec V , car on peut réécrire l'équation précédente dans la forme suivante :

$$\Delta D = -\left(C_0 - \frac{v}{\Delta V/\Delta t}\right)\Delta V = -(C_0\Delta V/\Delta t) - v)\Delta t \quad (1.13)$$

On appelle *calibration effective* du profil de force la quantité $C = \Delta D/\Delta V = C_0 - \frac{v}{\Delta V/\Delta t}$. Les valeurs de C ne diffèrent pas de plus de 10% de C_0 , si le montage est correctement thermostaté et stabilisé pendant l'acquisition. Le calcul de la force, fait à partir de l'équation (1.11) en substituant C_0 par C , n'est plus affecté par la dérive et donne une force $F = 0$ dans l'intervalle ΔD considéré.

Cette méthode permet de vérifier la calibration du tube piezoélectrique si les dérives sont négligeables. Au contraire, si les dérives thermiques et mécaniques ne sont pas négligeables, cette procédure permet de mesurer la force à moins de la petite composante linéaire F_d , attribuée aux dérives.

La précision dans la mesure de L dépend de la mesure interférométrique de D (equ. 1.11). Si la conversion $\lambda \rightarrow D$ est correcte (bon choix des équations de résonance, paramètres optiques du mica et de l'argent appropriés, etc.), on peut atteindre une résolution de quelques \AA , jusqu'à des épaisseurs comparables. Si au contraire les valeurs de λ sont mal interprétées, il peut y avoir une erreur significative sur la mesure de D et des artefacts dans la courbe de force.

C'est la raison pour la quelle dans le chap. 3 on développera des nouvelles équations pour la résonance optique dans un cristal liquide, où la biréfringence rend inutilisable les équations d'Israelachvili (equ. 1.9).

Chapitre 2

Structuration dans un nématique lyotrope

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus avec un nématique lyotrope, qui présente trois phases distinctes, deux uniaxes et une biaxe, se manifestant à des températures différentes autour de l'ambiante.

Ces phases correspondent à des phases micellaires, dont les micelles ont des formes anisotropes. Dans les premiers travaux sur ces systèmes [38, 39, 40, 41] les transitions de phase étaient attribuées à des variations d'aspect des micelles : d'une forme de sphéroïde prolata dans la phase uniaxe dite "calamitique", à une forme de sphéroïde oblate dans la phase uniaxe "discotique", en passant par une forme biaxe.

Des études successifs [42, 43] ont montré qu'en réalité les micelles préservent une forme de "plaquettes" biaxes sur une gamme conséquente de température, pouvant couvrir les trois phases nématiques. Les transitions entre phases s'expliquent par des modes différents de fluctuation d'orientation des micelles [42, 44, 45].

Initialement notre objectif était de contraindre sous fort confinement un tel système en espérant ainsi détecter à l'aide du SFA des forces dites de pseudo-Casimir dues à une restriction des fluctuations spatiales [9, 11]. Cet objectif n'a pas été atteint, mais les résultats obtenus, bien que nécessitant une analyse plus fine, sont tout de même d'intérêt.

Nous avons observé que quelque soit la phase nématique, les micelles interagissent fortement avec les parois du confinement, via un potentiel "ordonnant", qui induit une mise en couche des micelles. L'ordre induit par une paroi pénètre le fluide sur une profondeur comparable à une longueur de corrélation smectique et forme ainsi un film dit *pré-smectique*. Lorsque les deux films pré-ordonnés mouillant chaque surface se recouvrent par confinement, alors les surfaces interagissent via des forces oscillantes oscillants, périodiques et amorties à courte portée.

De tels profils de force pré-smectiques ont déjà été mesurés avec le SFA dans des solutions micellaires près d’une transition de phase smectique [6, 7]. Il a été montré que les conditions aux limites sont importantes pour la forme moyenne du profil de force, puisque celui-ci peut être soit globalement attractif ou répulsif, sous des conditions aux parois symétriques respectivement faiblement ou fortement structurantes, ou attractif puis répulsif sous des conditions asymétriques. Dans l’étude rapportée ici les surfaces de mica du SFA n’ont subi aucun traitement particulier et on s’attend que les conditions aux parois soient symétriques.

Nous allons présenter les courbes de force mesurées dans les deux phases uniaxes. Nous présenterons en suite le modèle champ moyen, initialement développé par de Gennes [5], concernant les films pré-smectique. Les données seront enfin comparé au modèle théorique.

2.1 Système étudié

2.1.1 Matériaux

Comme système d’étude expérimentale, nous avons choisi une solution ternaire lyotrope d’eau et de deux tensioactifs, le potassium de laurate (KL) et le chlorure de décylamonium (DaCl). Cette formulation est plus stable dans le temps et chimiquement plus inertes que d’autres mélanges [43], notamment ceux avec des alcools (KL-Decanol [42]).

Les composés non-commerciaux nous ont été fournis par E. Andreoli de Oliveira de l’université de São Paulo au Brésil, qui a aussi établi le diagramme de phase de Fig. 2.1. A forte concentration en tensioactifs il se forment des micelles anisotropes, qui s’organisent en mésophases. Pour un rapport de concentration fixé $[DaCl]/[KL]$ différentes phases peuvent être observées selon la température.

A basse température on trouve une phase hexagonale H_α , qui transite en trois phases nématiques différentes à plus hautes températures. On rencontre d’abord une phase nématique calamitique N_c , puis une phase biaxe N_{bx} , s’étendant sur un étroit domaine de température, puis encore une phase discotique N_d (voir Fig. 2.1). Cette dernière phase transite en une phase isotrope à haute température.

Il est admis que dans les phases nématiques et biaxe les micelles ont une forme anisotrope de plaquettes arrondies (typiquement dans un rapport d’aspect de 1x2x3), avec des axes principaux de symétrie 1,2 et 3, fluctuant de façon différente d’une phase à l’autre [42, 43, 45]. La Fig. 2.2 schématise la *forme* des micelles, à ne pas confondre avec le *volume moyen* occupé par un micelle, qui comprend la solution d’eau et de molécules non agrégées de tensioactif entourant la micelle.

Dans la phase calamitique N_c les micelles subissent des fluctuations de grande amplitude autour de l’axe plus long 1 (rotation libre autour de 1), et seulement des oscillations de petite amplitude autour des deux autres axes orthogonaux 2

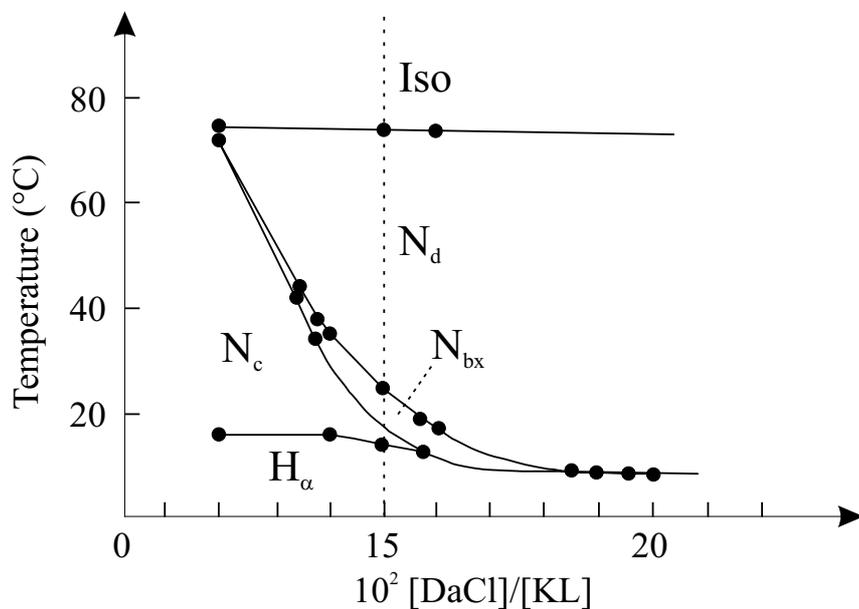


FIG. 2.1 – Diagramme de phase dans le système H₂O-DaCl-LK. La concentration d'eau est fixe : $[\text{DaCl}+\text{KL}]/[\text{H}_2\text{O}] \sim 5 \times 10^{-2}$. Pour un rapport de concentration fixé $[\text{DaCl}]/[\text{KL}]$, on rencontre différentes mésophases suivant une ligne en température (en pointillé).

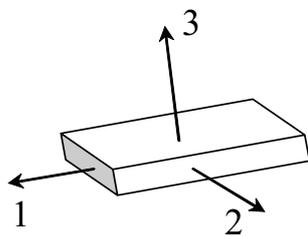


FIG. 2.2 – Forme des micelles en solution (“plaquettes”).

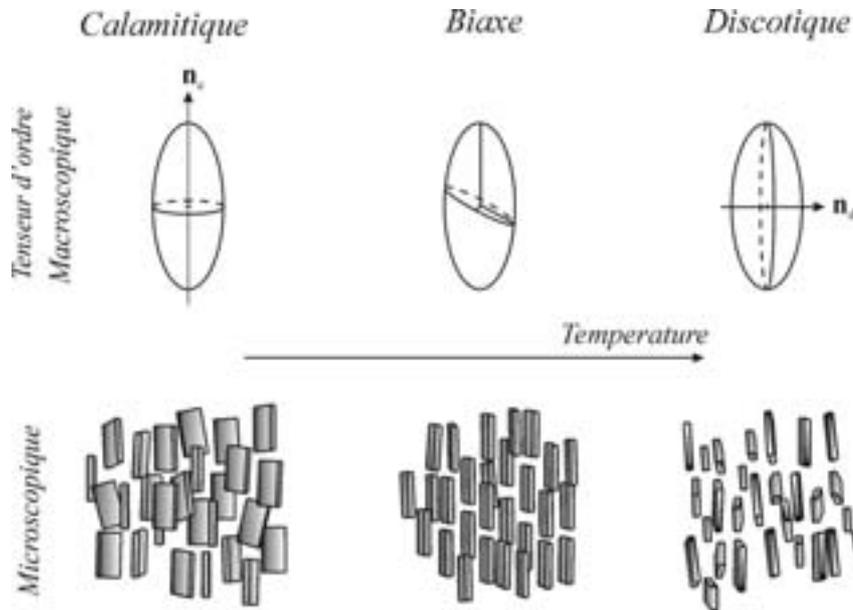


FIG. 2.3 – Transitions de phase à concentration fixée. Les micelles ne changent pas de forme, mais de mode de fluctuation. Vecteurs \mathbf{n}_c et \mathbf{n}_d : directeurs dans la phase calamitique et discotique.

et 3. Ainsi la distribution de probabilité de l'axe 1 est maximum selon la direction \mathbf{n}_c , montrée en Fig. 2.3.

Inversement, dans la phase discotique N_d l'amplitude des rotations est grande autour de l'axe 3 et seulement faible autour des deux autres axes. Ainsi, la distribution de probabilité le l'axe 1 est délocalisée sur une sphère tronquée, mais celle de l'axe plus court 3 est maximum dans la direction \mathbf{n}_d (Fig. 2.3). Pour la phase biaxe N_{bx} l'amplitude des rotations autour des axes 1 et 3 est comparable, ainsi la distribution spatiale de probabilité pour un des axes 1 et 3 a deux extrema dans deux directions perpendiculaires. Dans la phase isotrope à haute température le désordre est total et les trois axes ont des distributions complètement délocalisées sur une sphère.

Pour le système que nous avons étudié, LK-DaCl-H₂O, il existe une étude structurale par diffraction X qui semble indiquer que le modèle de lyonématique présenté ci-dessus est pertinent [43]. La dimension du volume moyen par micelle dans la direction 3 varie de seulement 1 Å (de 42 à 43 Å) pour la transition N_c - N_{bx} , sur une plage de température de 16 °C . Ces observations sont confirmée par l'étude d'un système très similaire, Decanol-KL [42], où l'épaisseur des micelles était légèrement plus grande (48.5 ± 0.05 Å).

Il a été montré [42, 43] que la solution de micelles possède un ordre locale à courte portée. Les micelles dans le volume ont la tendance à s'aligner les unes sur les autres, avec une longueur de corrélation (dans la direction 3) d'environ 100 Å, faiblement variable entre une phase et l'autre. La corrélation de position

et d'orientation dans les autres deux direction est beaucoup plus faible.

2.1.2 Profils de force

Afin de pouvoir étudier facilement les trois phases nématiques nous avons choisi une composition du système, telle que les trois phases nématiques soient autour de la température ambiante. La fraction massique en H_2O a été fixée à 0.58 et le rapport molaire $[\text{DaCl}]/[\text{LK}]$ choisi tel que la température de transition entre les phases N_{bx} et N_c soit autour de 28 °C.

Les surfaces de mica, qui sont très hydrophiles (§1.2), sont asséchées avant d'introduire la solution en faisant circuler un flux de N_2 dans la chambre étanche du SFA pendant plus que 1h. En suite on remplit entièrement la chambre avec la solution de tensioactifs et on attends longtemps (12h) que la température se stabilise pour éviter des dérives thermique. A l'équilibre le contrôle de température est précis à moins de 0.05°C et les dérives sont de quelques Å/min.

Nous ne montrons ici que les résultats obtenus dans les phases discotique et calamitique. La phase biaxe à toujours un domaine étroit en température, entre 2 et 3 °C. Pour établir des profils de force oscillants les mesures se font sur plusieurs jours. Avant et après chaque série d'acquisition, nous avons mesuré les températures de transition entre les différentes phases et nous avons constaté une diminution systématique de 1 ou 2 degrés, voire plus pour les campagnes de mesure les plus longues. N'étant pas sur que les profils mesurés aux températures correspondant initialement au domaine biaxe N_{bx} soient réellement caractéristiques de cette phase, nous ne les présenterons pas. Nous ne savons pas réellement expliquer cette dérive en température. Des efforts particuliers ont été faits pour éviter toute évaporation lors des manipulations des solutions et pendant des mesures.

Dans la Fig. 2.4 nous présentons deux profils de force mesurés dans la phase discotique et dans la phase calamitique, à des températures suffisamment éloignées des transitions pour pouvoir affirmer qu'ils sont caractéristiques de ces deux mésophases. Ces profils sont la superposition de plusieurs mesures successives de compression/decompression et montrent une force oscillante, avec une période quasi constante, et amortie sur une distance d'environ 100 Å.

A cause de l'instabilité mécanique typique du SFA (chap. 1, §4) seule la parties des oscillations qui satisfait la condition $\partial F/\partial D < k$ est observable (partie décroissante des oscillations). La ligne de base des oscillations est attractive, tandis que les maxima décrivent une fonction décroissant avec la séparation.

Une première comparaison qualitative entre les profils mesurés dans les deux phases ne fait pas apparaître des différences significatives. La période des oscillations semble la même dans les deux phases ainsi que la portée des interactions.

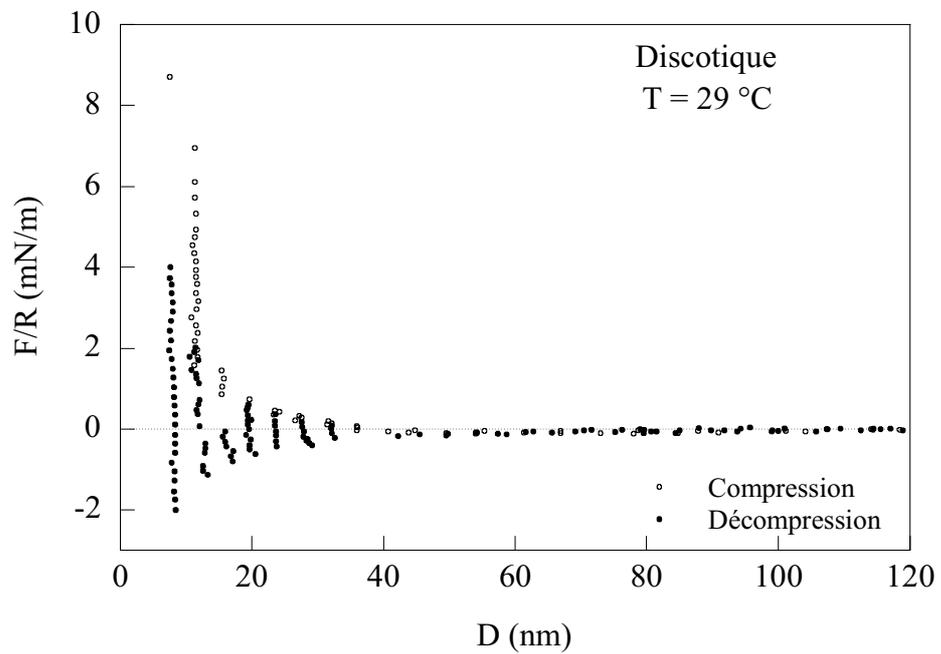
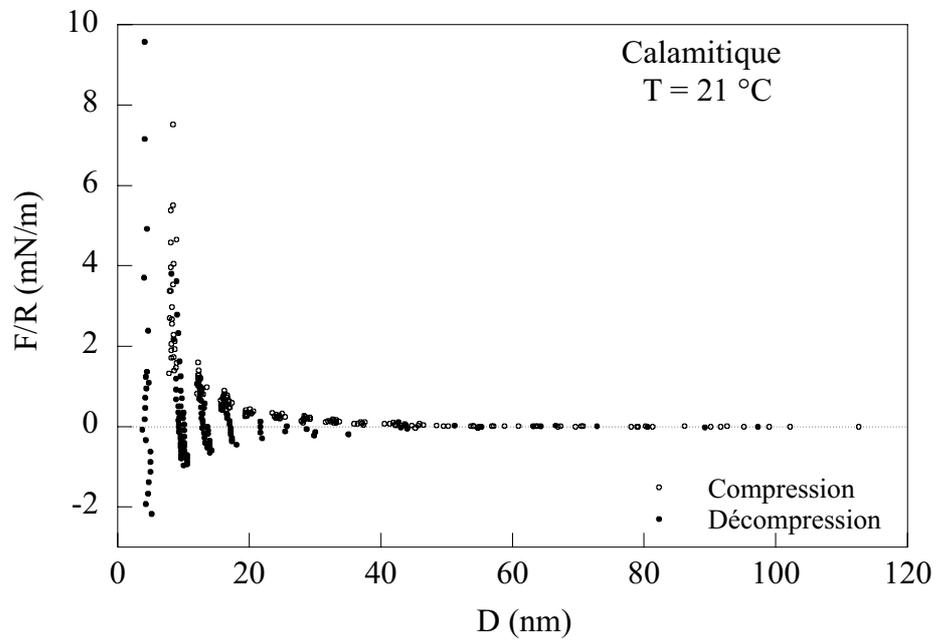


FIG. 2.4 – Force oscillante, périodique et amortie à courte portée dans la phase calamitique (a) et discotique (b). Les oscillation se superposent à une ligne des base attractive (ligne des minima).

2.2 Théorie

Les oscillations des profils de forces expérimentaux suggèrent fortement qu'un ordre positionnel est induit par les surfaces avec une mise en couche des micelles anisotropes parallèlement aux surfaces et ce quelque soit la phase.

Les interactions entre deux murs parallèles, induisant une mise en couche smectique parallèle aux surfaces alors que la phase en volume n'est pas smectique, ont été étudiées initialement par de Gennes [5]. Une approche semblable avec des conditions limites différentes a été également considérées par Moreau *et al.* [7] pour rendre compte des expériences de mesures de force. Nous rappelons ci-dessous la physique et les prédictions de ces approches champ-moyen.

2.2.1 Modèle de champ moyen

Nous considérons deux plaques parallèles confinant un film *présmectique*, c'est-à-dire qu'un ordre smectique s'est développé près des murs via un potentiel dit "ordonnant" entre les plaques et le fluide, alors que ce dernier n'est pas dans un état smectique en volume. Plus on s'éloigne des murs et plus l'ordre induit est faible.

Une approche naturelle consiste à décrire l'ordre local induit par un paramètre d'ordre et d'évaluer le potentiel d'interaction entre les plaques en développant une énergie libre de type Landau-Ginzburg. Le paramètre d'ordre décrivant le film présmectique est choisi comme le paramètre d'ordre habituel de l'ordre smectique $\Psi = \psi e^{\phi}$, où ψ mesure l'amplitude de la modulation de la densité smectique. La phase $\phi(x)$ est liée au déplacement des couches smectiques $u(x)$ par rapport à la position à l'équilibre : $\phi(x) = 2\pi u(x)/d$, où d est l'épaisseur d'une couche smectique non déformée [2]. La phase $\phi(x)$ décrit la déformation élastique locale subie par le film pour une séparation D entre les parois. En effet celle-ci n'est généralement pas égal à un nombre entier d'épaisseurs de couche smectique, $D \neq nd$.

Dans une théorie de type champ moyen, au voisinage d'une transition de phase du second ordre, l'excès d'énergie libre dû à deux plaques planes et parallèles générant un ordre en couches peut être écrit comme un développement de Landau de la densité d'énergie libre par unité de surface [2] :

$$E(D) = \int_{-D/2}^{D/2} dx \left[\frac{\alpha}{2} \Psi^2 + \frac{\beta}{4} \Psi^4 + \dots + \frac{L}{2} \left(\frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)^2 + \frac{K}{4} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} \right)^4 + \dots \right] + E_{int} \quad (2.1)$$

Les dérivées par rapport à x correspondent aux gradients d'ordre dans la direction normale aux parois et le terme E_{int} correspond au potentiel ordonnant. Le paramètre $\xi = \sqrt{L/\alpha}$ est appelé *longueur de corrélation* de l'ordre smectique induit par la parois ($L, \alpha > 0$ au dessus de la transition smectique-nématique).

En suivant de Gennes [5], on se limite à un développement au seconde ordre. L'énergie libre s'écrit alors :

$$E(D) = \frac{\alpha}{2} \int_{-D/2}^{D/2} dx \left[\psi^2 + \xi^2 \left(\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)^2 + \xi^2 \psi^2 \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 \right] + E_{int} \quad (2.2)$$

L'énergie libre est la somme de deux contributions. La première contribution (premiers deux termes) dépend uniquement de l'amplitude ψ de la densité smectique. Elle rend compte de la distribution non uniforme de l'ordre induit entre les deux murs (Fig. 2.5a). Cette première contribution est assez générale [8], et vaut quelque soit l'ordre induit par les surfaces. En particulier, la même contribution apparaît dans le cas où les parois induisent un ordre nématique dans la phase isotrope [46, 36] ou renforcent localement l'ordre orientationnel dans le nématique [10]. On reviendra sur ce point au paragraphe §2.3.

La seconde contribution (troisième terme) est un terme de couplage entre la phase et l'amplitude. On peut reconnaître une énergie élastique, qui est le produit d'une déformation $d\phi/dx$ par une tension $\alpha\xi^2\psi^2 d\phi/dx$. Le facteur $\alpha\xi^2\psi^2$ représente la raideur locale du film : elle augmente près des parois et diminue au centre du confinement (Fig. 2.5b). Cette seconde contribution est le coût élastique dû à la déformation imposée par le confinement et elle est intrinsèque au type d'ordre induit : l'ordre smectique.

Par comparaison, dans la Fig. 2.5 on a tracé aussi l'évolution de ψ et de ϕ dans un smectique pleinement développé dans le volume. L'amplitude ψ et la déformation $d\phi/dx$ sont uniformes, parce les couches sont toutes également déformables. Au contraire, dans un présmectique les couches centrales sont moins "raides" et plus déformables : la déformation $d\phi/dx$ est maximale au centre du confinement. On reviendra sur ce point au chap. 6, §2, pour expliquer les mesures de force obtenues avec l'AFM dans des smectiques thermotropes.

2.2.2 Conditions aux parois symétriques et fixes

Pour obtenir le potentiel d'interaction entre les plaques, nous devons déterminer les distributions spatiales de la densité smectique et de la phase. Ainsi les conditions aux limites pour ψ et ϕ doivent être définies. La phase est reliée à la contrainte appliquée aux n couches présmectiques lorsque la séparation entre les murs d n'est pas égale à un nombre entier d'épaisseurs smectiques d . Ceci impose une différence de phase [5] :

$$\phi(D/2) - \phi(-D/2) = \frac{2\pi}{d}(D - nd) = [\phi] \quad (2.3)$$

Pour l'amplitude, nous supposons que les parois imposent des valeurs constantes et identiques des densités smectiques aux surfaces, indépendamment de la distance D entre celles-ci :

$$\psi(D/2) = \psi(-D/2) = \psi_0 \quad \forall D \quad (2.4)$$

L'étude expérimentale du système suggère ce choix. En effet comme nous le discuterons plus tard, nous avons observé qu'une couche de tensioactif est absorbée sur chaque surface, correspondant à une monocouche de micelles ou à une

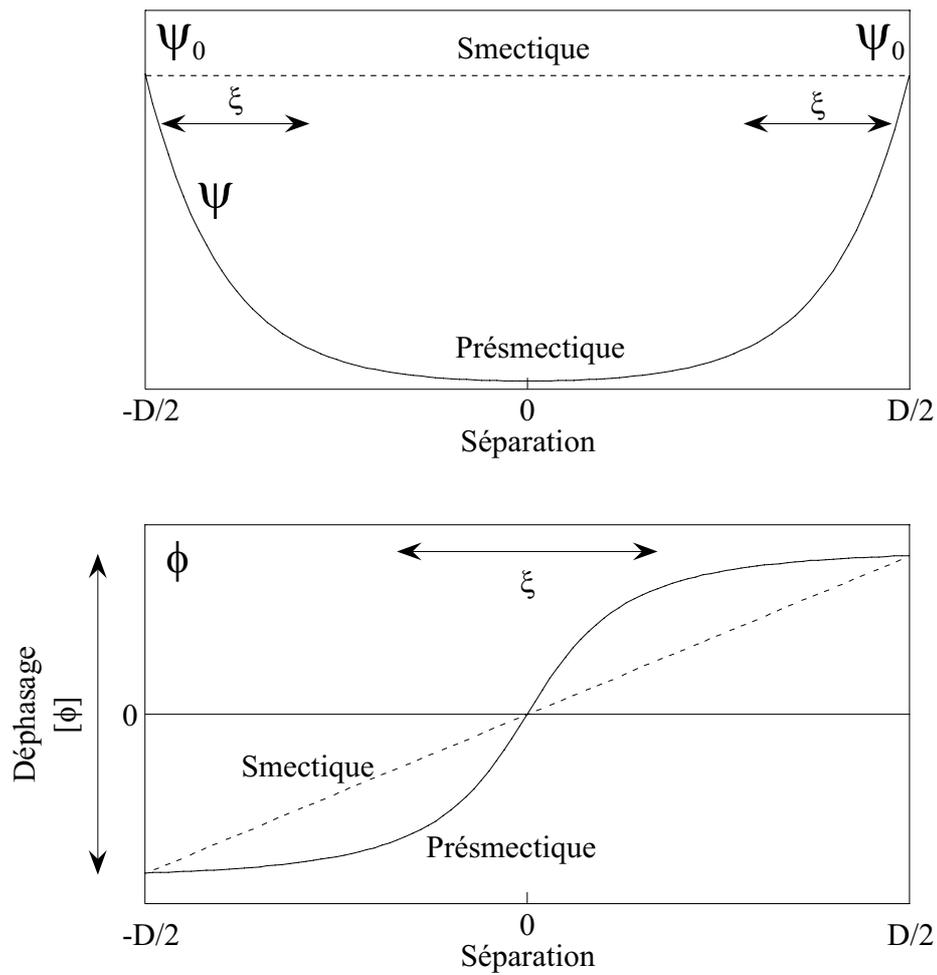


FIG. 2.5 – Évolution du paramètre d'ordre Ψ dans l'épaisseur de confinement. En haut : l'ordre est plus développé près des surfaces qu'au centre et l'amplitude ψ a un maximum ψ_0 aux parois. En bas : évolution non uniforme de la phase ϕ dans l'épaisseur dans le cas d'un film présmectique. Les lignes en pointillé se réfèrent à un smectique, pleinement développé dans le volume.

bicouche de tensioactif. Ces couches absorbées peuvent être considérées comme les premières couches ordonnées aux deux extrémités du film présmectique.

En définissant ainsi les conditions aux limites, on choisit implicitement que le terme d'interaction de surface, E_{int} , est indépendant de la séparation D entre les surfaces et que sa portée est nulle. C'est un *potentiel de contact* et E_{int} est une constante.

Les profils de l'amplitude ψ et de la phase ϕ sont obtenus suite à la minimisation de l'énergie libre. La minimisation par rapport à l'amplitude smectique ψ conduit à l'équation suivante [6] :

$$\psi \left[1 + \xi^2 \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 \right] = \xi^2 \frac{d^2\psi}{dx^2} \quad (2.5)$$

La minimisation par rapport à la phase ϕ donne :

$$\frac{d}{dx} \left(\psi^2 \frac{d\phi}{dx} \right) = 0 \quad (2.6)$$

Cette dernière expression devient, après une première intégration :

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{\Gamma}{\rho(x)} \quad (2.7)$$

où $\rho = |\psi|^2$ est la "densité smectique" et Γ une constante d'intégration. Puisque la déformation locale $d\phi/dx$ varie en ψ^{-2} (equ. 2.7), la distorsion de couche en couche n'est pas uniforme le long du film présmectique. Elle est maximale pour les couches centrales, éloignées des murs induisant l'ordre (ρ minimum), alors qu'elle est plus faible pour les couches situées près des murs (ρ maximum). La Fig. 2.5 illustre ce mécanisme par comparaison avec le comportement d'un smectique pleinement développé dans le volume.

D'un point de vue élastique, un film présmectique induit par des surfaces peut être pensé comme une série de ressorts, chacun ayant une constante de raideur différente. Les plus mous sont dans une zone centrale alors que les plus raides sont près des parois. En comparaison, un film smectique confiné et aligné parallèlement aux surfaces devrait être vu comme une série de ressorts de même raideur. Ainsi la déformation à travers l'empilement smectique est uniforme de couche en couche (Fig. 2.5).

On ne répétera pas ici les passages mathématiques nécessaires à dériver $\rho(x)$, $\phi(x)$ et l'énergie d'interaction $E(D)$ entre les parois en fonction de leur distance D . Ces calculs sont développés dans les refs. [6, 7, 5].

Un point remarquable du modèle est comment le minimum ρ_m de la densité smectique varie avec la séparation D . A cause de la symétrie des conditions aux parois, le minimum se trouve au centre du confinement ($x = 0$). Si on appelle ρ_0 l'intensité des deux maxima aux parois, fixes et identiques, le minimum centrale varie comme :

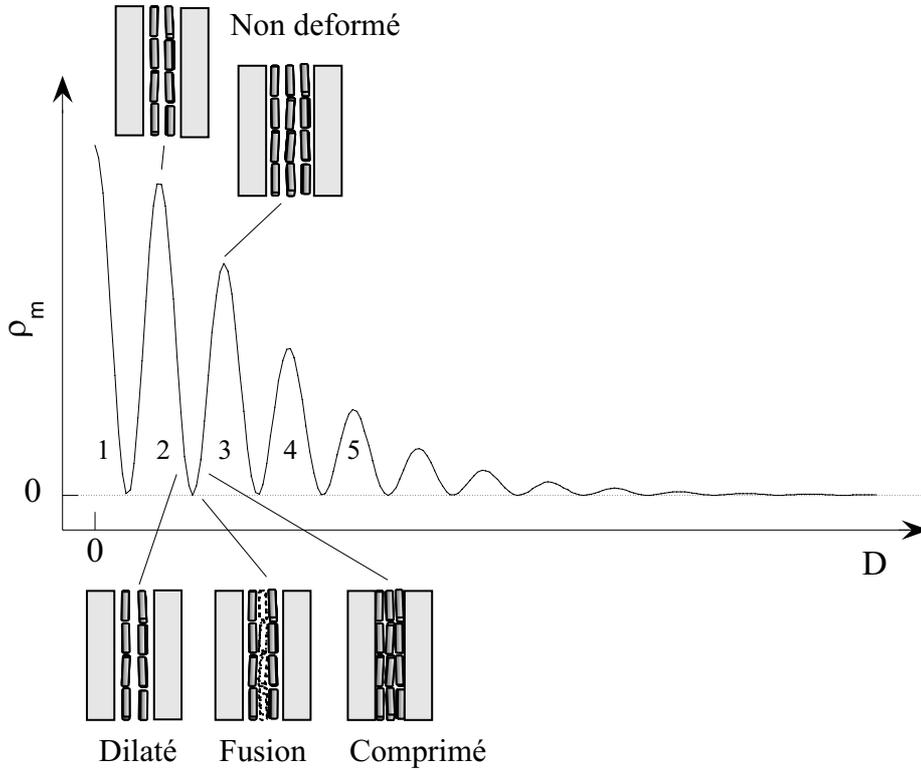


FIG. 2.6 – Valeur du minimum centrale ρ_m de la densité smectique ρ . Les illustrations montrent le passage de trois à deux couches confinées par fusion de la couche centrale.

$$\rho_m = \rho_0 \frac{1 + \cos[\phi]}{2 \cosh^2(D/2\xi)} \quad (2.8)$$

Nous notons que lorsque $[\phi]$ augmente de 0 à π , ρ_m passe d'un maximum à $\rho_m = 0$ (Fig. 2.6) à un zéro. Le maximum est atteint pour $D = nd$, lorsque les couches ne sont pas ni comprimées ni dilatées par le confinement (contrainte nulle, $[\phi] = 0$) et vaut :

$$b = \frac{\rho_0}{2} \left(\frac{\cos^2([\phi]/2)}{\cosh^2(D/2\xi)} + \frac{\sin^2([\phi]/2)}{\sinh^2(D/2\xi)} \right) \quad (2.9)$$

Après une compression ou un étirement d'une demi-couche, $[\phi] = \pi$ et l'amplitude ρ_m tombe à zéro (Fig. 2.6) ; l'ordre smectique local est perdu au centre du film, même pour les très petites séparations D . Ce mécanisme de *fusion* permet au film présmectique de relâcher la tension supportée en ajustant le nombre de couches de l'empilement de n à $n \pm 1$.

Comme on le montrera dans le chap. 6, le mécanisme de relaxation dans un vrai film smectique est très différent. Un réseau de boucles de dislocation permet de relâcher la tension en ajustant le nombre de couches dans le confinement [16].

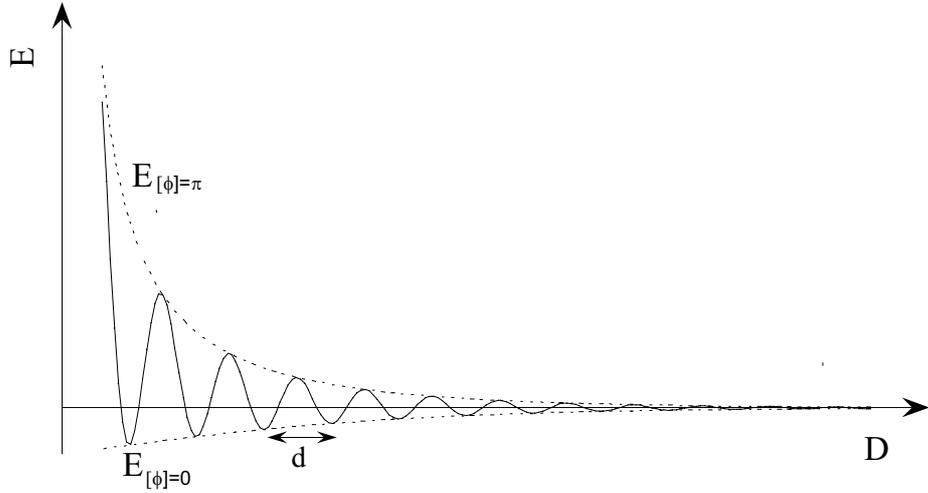


FIG. 2.7 – Énergie d’interaction entre deux surfaces parallèles pour des conditions symétriques fixes aux parois (ancrage positionnel fort).

Le potentiel d’interaction entre deux surfaces planes et identiques induisant un ordre smectique sous des conditions aux limites fixes et symétriques s’exprime enfin comme [6] :

$$E(D) = \alpha\xi\rho_0 \left(\tanh(D/2\xi) + \frac{1 - \cos[\phi]}{\sinh(D/\xi)} \right) \quad (2.10)$$

Nous retrouvons les deux contributions précédemment mentionnées (equ. 2.2). Le premier terme, qui est très général et indépendant de la nature de l’ordre induit, est la contribution des termes d’amplitude dans l’equ. 2.2, provenant de la distribution non uniforme du paramètre d’ordre entre les parois. Comme plusieurs auteurs l’ont calculé pour différents types d’ordres induits [8, 46, 10], sous des conditions aux limites symétriques, cette contribution donne une attraction entre les surfaces. Le second terme est la contribution élastique du système contraint, une fonction oscillante amortie de période d . Contrairement au premier terme, cette contribution est dépendante de la phase et elle est spécifique de l’ordre smectique.

En conclusion, nous trouvons que la distribution symétrique de l’ordre smectique entre deux murs conduit à une enveloppe attractive sur laquelle se superposent des oscillations quasi-sinusoidales provenant de la réponse élastique des couches déformées par le confinement. Le profil théorique est représenté dans la Fig. 2.7.

L’enveloppe attractive, qui passe par les minima d’énergie (“ligne de base”), est défini par la relation suivante :

$$E_{[\phi]=0} = \alpha\xi\rho_0 \tanh(D/2\xi) \quad (2.11)$$

La ligne qui passe par les maxima est l’enveloppe définie comme :

$$E_{[\phi]=\pi} = \alpha\xi\rho_0 \coth(D/2\xi) \quad (2.12)$$

Lorsque $D \gg \xi$ les deux enveloppes tendent vers la même loi asymptotique exponentielle :

$$E_{[\phi]=0,\pi} = \alpha\xi\rho_0 e^{-D/\xi} \quad (2.13)$$

A la transition de deuxième ordre nématique-smectique la longueur de corrélation ξ diverge. La ligne de base tends alors vers une valeur nulle pour toute séparation et l'enveloppe des maxima suit une loi de puissance en D^{-1} [16]. On retrouvera ce comportement dans le chap. 6, où l'on considérera un smectique régulier, confiné sous un alignement homéotrope.

2.2.3 Conditions aux parois symétriques et auto-cohérentes

Initialement de Gennes [5] a considéré un type différent d'interaction E_{int} entre les parois et le fluide anisotrope. L'interaction est représentée également par un potentiel de contact, mais exprimée maintenant par un terme de couplage linéaire entre l'amplitude du paramètre d'ordre aux surfaces et un champ conjugué :

$$E_{int} = -h_s [\Psi(-D/2) + \Psi(+D/2)] \quad (2.14)$$

Ces conditions auto-cohérentes sont certainement plus pertinentes pour des interactions faibles (“ancrage” positionnel faible). En fait, ce potentiel de surface fixe le gradient de l'amplitude aux surfaces, donc la force de l'ancrage, $\nabla\Psi(-D/2) = -\nabla\Psi(D/2)$, et non plus les amplitudes comme précédemment.

Sous l'effet du confinement, quand il y a recouvrement des couches présmectiques dues à chaque surfaces, l'amplitude locale du paramètre d'ordre augmente. Cette approche sera physiquement acceptable jusqu'à une certaine séparation correspondant à la saturation du paramètre d'ordre.

Le potentiel d'interaction se dérive par la même démarche expliquée précédemment et s'écrit :

$$E_{int} = -\frac{h_s^2}{\alpha\xi} \coth \frac{D}{2\xi} \left(1 - \frac{1 - \cos[\phi]}{\cosh(D/\xi) - \cos[\phi]} \right) \quad (2.15)$$

On retrouve qualitativement les résultats obtenus pour des conditions aux parois fixes : le terme élastique produit des oscillations quasi-sinusoidales de période d , s'amortissant pour des séparations supérieures à ξ . Les oscillations sont toujours superposées à une ligne de base attractive.

La différence principale avec le potentiel d'interaction trouvé pour des conditions aux parois fixes est que aux faibles séparations les oscillations sont en moyenne attractives, une plus grande partie du profil étant négatif. Nous montrons cet effet dans la Fig. 2.8, à comparer à la Fig 2.7, obtenue pour des conditions aux parois fixes, où les oscillations sont en moyenne répulsives. Aux plus grandes distance la différence entre les deux courbes est moins importante

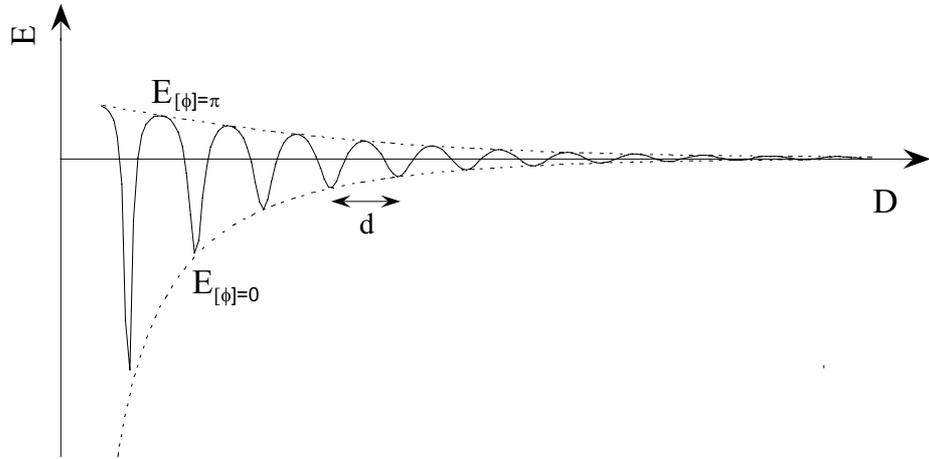


FIG. 2.8 – Énergie d'interaction entre deux surface parallèles pour des conditions symétriques auto-cohérentes (énergie d'ancrage positionnel finie, [5]).

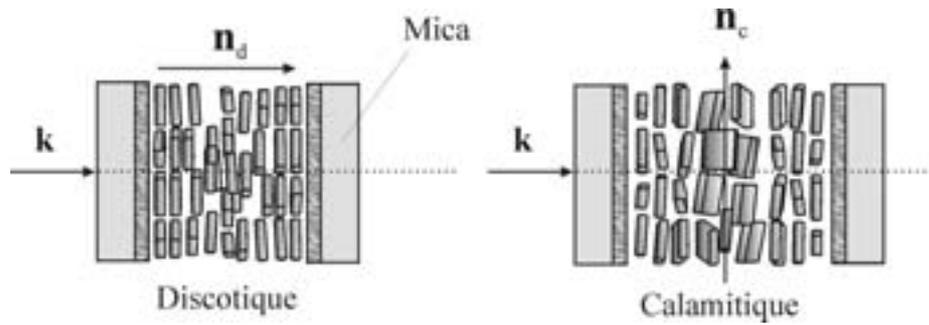


FIG. 2.9 – Conditions d'ancrage dans la phase discotique (a) et calamitique (b).

et tend à disparaître pour $D \gg \xi$.

2.3 Discussion des résultats expérimentaux

Nous allons comparer les résultats expérimentaux avec le modèle présenté précédemment. Nous allons supposer que les courbes de force mesurées dans la phase calamitique et dans la phase discotique sont dues la mise en couche (stratification) des micelles anisotropes aux surfaces, avec l'axe 3 normale aux parois (Fig. 2.9).

Dans la phase discotique on a constaté que l'échantillon apparaît sombre entre polariseur croisés, lorsque l'analyseur est parallèle aux axes optiques des micas. Ceci correspond à un configuration du directeur \mathbf{n}_d normale aux deux parois (Fig. 2.9a). Dans la terminologie des nématiques (chap. 4 §2) on dit que l'ancrage est *homéotrope*.

Lorsqu'on passe dans la phase calamitique, l'échantillon devient lumineux parce le directeur \mathbf{n}_c n'est plus normale aux parois, mais *planaire* (Fig. 2.9b). Puisque le nématique est biréfringent, il y a transmission de la lumière. On remarque que la direction de l'ancrage dans le plan de la surface (direction d'ancrage "azimutale") n'est pas fixée par la stratification. Il a été montré qu'on peut faire glisser \mathbf{n}_c sur la surface en imposant une torsion par un champ magnétique relativement faible [47, 48]. L'ancrage azimutal des lyo-nématiques généralement beaucoup plus faible que celui des nématiques thermotropes, considérés dans les chapitres 4 et 5.

La biréfringence des lyo-nématiques est généralement très faible aussi ($\delta n \sim 10^{-3}$, [39, 47]) et on peut les considérer isotropes dans la limite de résolution de la technique interférométrique FECO. Ceci nous permet d'utiliser sans souci l'équation d'Israelachvili donné au paragraphe §1.3.

Pour appliquer le modèle théorique, développé pour la géométrie plan-plan, aux courbes de force expérimentales correspondant à un confinement à cylindres croisés, on applique l'approximation de Derjaguin [14], $F(D)/R = 2\pi E(D)$. Elle relie la force $F(D)$ entre deux cylindres croisés de rayon moyen R et le potentiel d'interaction $E(D)$ entre deux surfaces planes et parallèles. Pour que l'approximation de Derjaguin soit applicable il faut que l'interaction soit à courte portée et que cette portée soit très inférieure aux rayons de courbure des surfaces.

Ces deux conditions sont remplies dans le cas des interactions présmectiques mesurées avec un SFA. Les forces présmectiques sont attendues pour des séparations de quelques longueurs de corrélation, c'est-à-dire de quelques centaines de ångstroms, alors que le rayon est typiquement $R \sim 2$ cm. De plus, selon le modèle les interactions suivent une loi décroissante exponentiellement avec la séparation. Elles diminuent donc rapidement avec D , ce qui satisfait la seconde condition.

Cependant la courbure des surfaces introduit des contributions supplémentaires à la force qui n'existent pas entre deux plaques parallèles. Comme on le montrera en détail pour le nématiques thermotropes (chap. 4 et 5), des forces élastiques répulsives pourraient apparaître, dues à la déformation imposée au directeur par les conditions d'ancrage et le confinement courbé. De même, une courbure des couches présmectiques aux parois pourrait également apporter une contribution supplémentaire. Cependant les constantes élastiques du nématique et les coefficients de courbure pour des phases lamellaires sont généralement trop petites [39, 40, 49] pour générer des forces mesurables au SFA (sensibilité typique $20 \mu\text{N/m}$).

A partir des caractéristiques générales de profils expérimentaux présentés dans la Fig. 2.4, il apparaît que les bonnes conditions aux parois à considérer sont celles fortes et symétriques, pour lesquelles l'amplitude de l'ordre induit à la surface est fixée, indépendamment de la séparation entre les deux surfaces (equ. 2.4 et Fig. 2.7). Comme le modèle le prévoit sous ces conditions, loin du contact entre les surfaces, la moyenne de la force sur une oscillation est nulle, alors que aux petites séparations une plus grande partie des oscillations se place au-dessus du zéro (Fig. 2.4). Par comparaison, si on avait un ancrage positionnel

faible (auto-cohérent, [5]), la moyenne sur une oscillation aux petites séparations aurait été attractive (voir Fig. 2.8).

En utilisant l'approximation de Derjaguin pour l'expression (2.10), le modèle prévoit la force suivante entre deux cylindres croisés :

$$F/R = 2\pi\alpha\xi\rho_0 \left(\tanh \frac{D-d_a}{2\xi} + \frac{1 - \cos[\phi]}{\sinh \frac{D-d_a}{\xi}} - 1 \right) \quad (2.16)$$

où D est la séparation entre surfaces au point de contact et ξ est la longueur de corrélation. La quantité d_a est la séparation correspondant à l'épaisseur d'une éventuelle couche absorbée sur la mica, telle qu'à contrainte nulle la séparation $D - d_a$ soit égale à un nombre entier de fois l'épaisseur d une couche smectique non déformée. Le troisième terme est une constante d'intégration due à la géométrie, assurant une force nulle aux grandes séparations.

Dans l'equ. (2.16) il y a quatre paramètres indépendants d, d_a, ξ et $A = \alpha\xi\rho_0$. L'épaisseur à l'équilibre des couches d et l'épaisseur résiduelle d_a peuvent être extraits dans les profils de force à partir de la position des extrema des oscillations. Les paramètres ξ et A demandent une interpolation directe sur la courbe de force.

Selon le modèle champ moyen, le minimum de chaque oscillation arrive à une séparation égale à un nombre entier n d'épaisseurs de couches smectiques non déformées $D_{min} = nd + d_a$. De même, le maximum de chaque oscillation correspond à une déformation d'une demi-couche ($[\phi] = \pi$) et sa position est donnée par $D_{max} = (n + 1/2)d + d_a$. En traçant la position des extrema des profils de forces expérimentaux en fonction de leur rang (n ou $n + 1/2$) on peut facilement obtenir la valeur de d et du décalage d'origine d_a .

2.3.1 Phase calamitique N_c

Nous allons d'abord comparer le modèle aux profils de force obtenus en phase calamitique à baisse température. Nous présentons dans la Fig. 2.10 la position des extrema en fonction de leur rang, n et $n + 1/2$ respectivement pour les minima et les maxima, extraite de la Fig. 2.4. Les points expérimentaux se mettent bien sur une même droite comme le prédit le modèle. Nous obtenons une pente égale à $d = (41.5 \pm 1.0) \text{Å}$ et un intercepte à l'origine égale à $d_a = (56 \pm 2) \text{Å}$.

La valeur d correspond à 1Å près à l'épaisseur d'une couche (micelle+solution) mesuré par rayons X [43] et elle est comparable à la valeur obtenue pour le système Decanol-LK (48Å).

La valeur de l'intercepte $d_a \sim 56 \text{Å}$ est à comparer à la valeur d'écrasement, que nous avons effectuée en comprimant les deux surfaces l'une sur l'autre à l'aide des moteurs de translation du SFA (voir chap. 1). Nous avons constaté qu'il existe une couche adsorbée de tensioactif non-expulsable sur chaque surface et que l'épaisseur totale du film comprimé est $(38 \pm 20) \text{Å}$. Une couche de 19

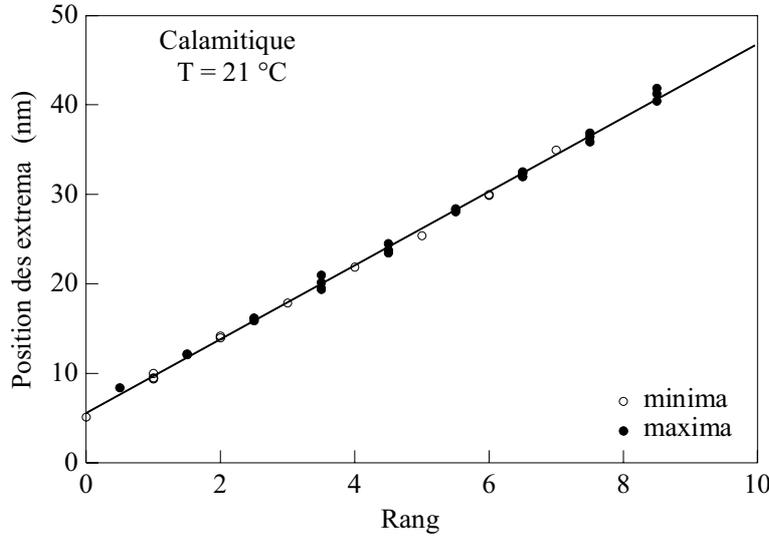


FIG. 2.10 – Position des minima (o) et des maxima (•) en fonction de leur rang n et $n + 1/2$.

Å est alors adsorbée sur chaque surface.

Cette dernière valeur est à comparer avec l'épaisseur non-déformée d'une bicouche de tensioactif de type laurate qui est de l'ordre de 22Å , variant légèrement selon la tête polaire du tensioactif [14]. La dimension des micelles suivant l'axe 3 a été estimée aussi dans le système Decanol-LK, où on trouve 26Å [42]. On peut en déduire qu'une couche de micelles ou une bicouche de tensioactif est définitivement adsorbée sur chaque surfaces une fois que celles-ci sont immergées dans la solution lyotrope.

L'absorption de monocouches ou de bi-couches de tensioactifs chargés, tels que le DaCl ou le KL, sur le mica muscovite est un effet connu [50, 51, 52], utilisé pour rendre les surfaces hydrophobes [53, 54]. On reviendra sur ce point au chap. 4, où montrera comment obtenir un ancrage homéotrope d'un nématique thermotrope sur une monocouche adsorbée de tensioactif [17, 18].

Dans la Fig. 2.11 nous comparons le profil de force mesuré dans la phase calamitique et la force pré-smectique théorique (equ. 2.16). Le modèle est en remarquable accord avec le profil mesuré, excepté pour le premier minimum, près du contact.

La longueur de corrélation smectique, extraite de l'interpolation de la courbe de force complète (Fig. 2.11), est $\xi = 95 \pm 5\text{Å}$. Cette valeur est entre deux et trois fois l'épaisseur d'une couche smectique d . Bien que ξ n'ait pas été préalablement mesurée dans l'étude de caractérisation par diffraction de rayon X pour le même système [43], la valeur trouvée ici est comparable à celle trouvée dans le système LK-Decanol [42].

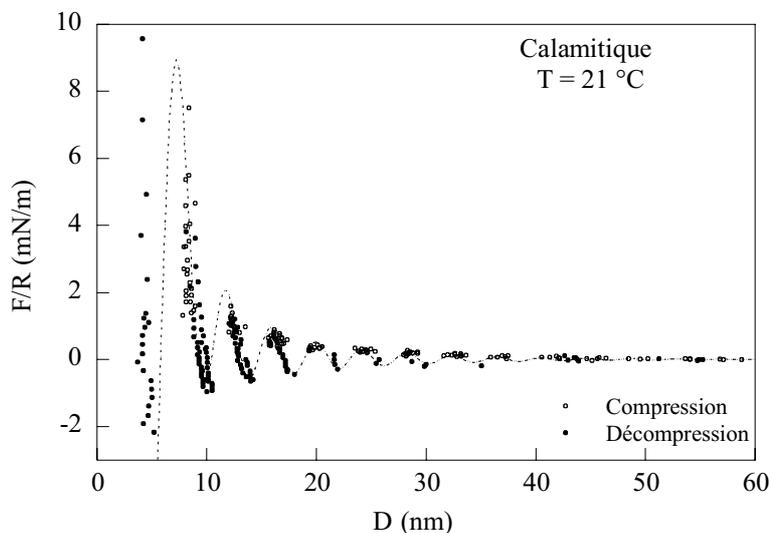


FIG. 2.11 – Interpolation du le profil de force dans la phase calamitique par la courbe modèle.

En conclusion, nous avons montré que le profil de force oscillant à courte portée, mesuré dans la phase calamitique, peut s’interpréter comme une force pré-smectique, due à la stratification près des surfaces de mica. Le très bon accord entre la théorie et l’expérience nous permet de déduire les longueur caractéristique du système dans cette mésophase : l’épaisseur des couches d , c’est-à-dire la séparation moyenne entre micelles suivant l’axe 3, et la longueur de corrélation ξ selon la même direction.

2.3.2 Phase discotique N_d

Nous nous intéressons maintenant au profil de force obtenu dans la phase discotique à haute température (Fig. 2.4b). Nous allons constater que, bien que le profil de force dans cette phase apparaît très similaire à celui mesuré dans la phase N_c , il existe des différences qui sont suffisamment significatives pour rendre l’analyse plus délicate et qui soulèvent quelques questions quant à leurs origines physiques.

Dans la Fig. 2.12 nous représentons le profil de force de la Fig. 2.4, élargie pour mettre en évidence les oscillations à grandes séparations. Nous constatons que les oscillations sont précédées d’un régime attractif, de portée comparable à celle des forces pré-smectiques. Bien que l’intensité de cette attraction soit faible et à peine d’un ordre de grandeur au-dessus de la sensibilité du SFA ($\sim 20 \mu\text{N/m}$), cette attraction est hautement reproductible : la Fig. 2.12 est une accumulation de plus d’une demi-douzaine de mesures indépendantes. Une telle attraction n’était pas présente dans la phase basse température N_c . Cette attraction se fait sentir surtout sur les premières oscillations, qui sont complètement négatives.

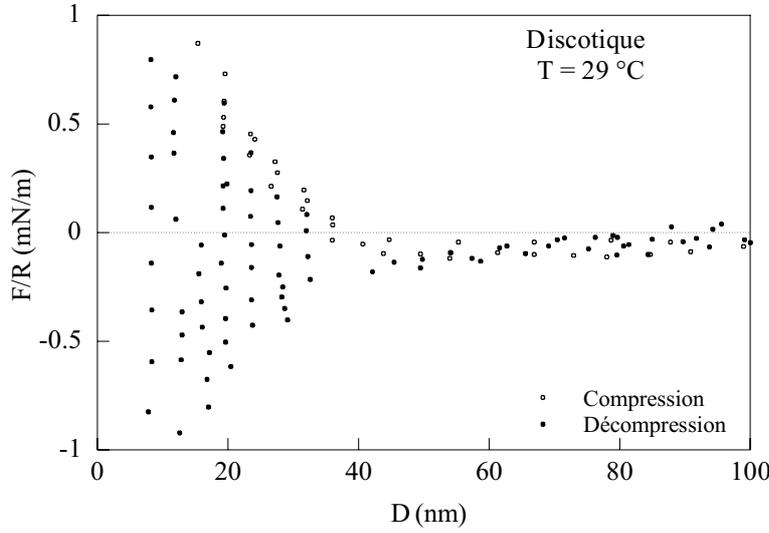


FIG. 2.12 – Zoom du profil de force aux grandes séparations de Fig. 2.4b dans la phase discotique .

La présence d'une attraction à longue portée rend difficile l'interpolation par la force modèle (equ. 2.16). Dans la Fig. 2.13 nous avons tracé dans une échelle semi-log la valeur absolue de la force aux extrema en fonction de leur position. Le modèle prévoit que aux grandes séparations, $D \gg \xi$, les deux enveloppes des maxima et des minima prennent la forme asymptotique d'une exponentiel :

$$(F/R)_{min} = (F/R)_{max} = 2\pi A e^{\frac{D-d_a}{\xi}} \quad (2.17)$$

Ceci est bien vérifié dans la phase calamitique, où aucune attraction précède les oscillations présmectiques (Fig. 2.13a). Par contre dans la phase discotique (Fig. 2.13b), on constate une déviation de l'exponentiel aux plus grandes séparations, qui est due à la contribution attractive supplémentaire.

Il reste cependant une zone de recouvrement entre les enveloppes des maxima et des minima ($20 \text{ nm} < D < 35 \text{ nm}$), qui permet le paramétrage dans la phase discotique et l'évaluation de la longueur de décroissance, i.e. de la longueur de corrélation smectique ξ , et du potentiel d'interaction des surfaces avec le nématique $A = \alpha \xi \rho_0$.

Dans la résolution expérimentale, et en tenant compte des difficultés dans la phase discotique, on trouve que la longueur de corrélation est constante dans les deux phases $\xi = 100 \pm 10 \text{ \AA}$. La valeur de ξ et la constance avec la température s'accordent bien à ce qui a été observé par diffraction RX sur le système similaire Decanol-LK [42]. Le potentiel ordonnant A est quasiment deux fois plus fort dans la phase discotique que dans la phase calamitique : la différence est de $1.6 \pm 0.95 \text{ mN/m}$ d'une phase à l'autre.

Le fait que ξ soit constants dans le confinement des deux phases nématiques

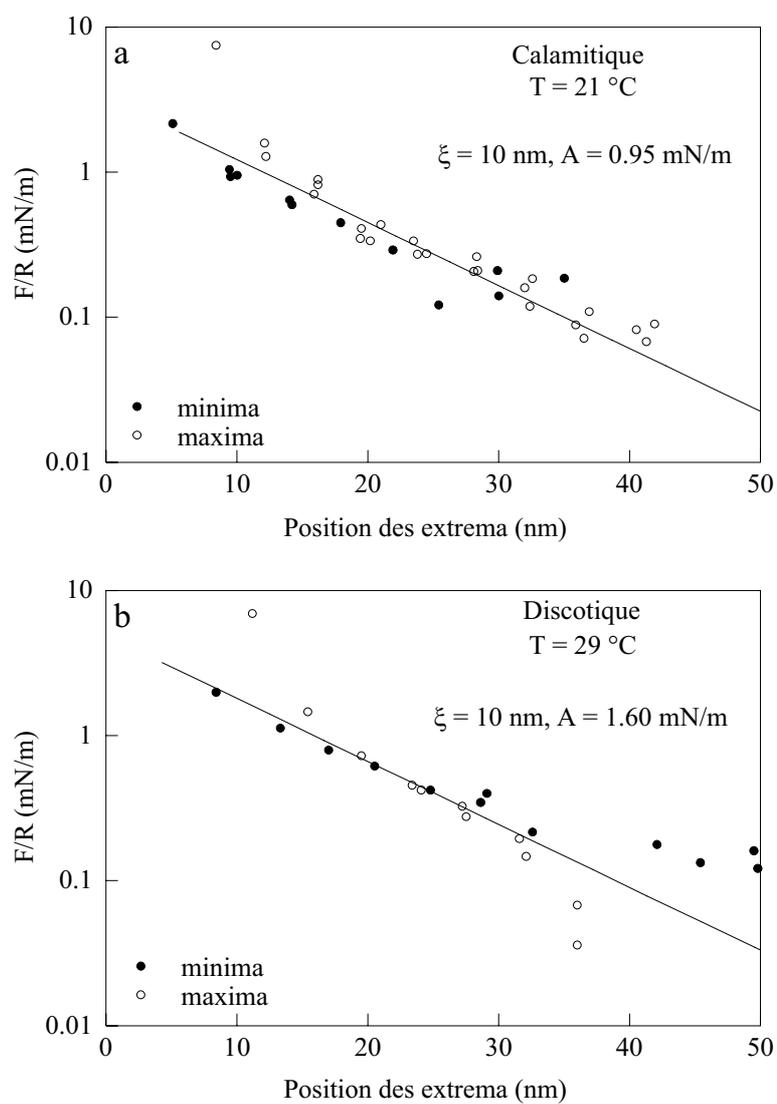


FIG. 2.13 – Valeurs absolues de la force aux extrema dans (a) la phase N_c et (b) la phase N_d .

est remarquable. Dans la phase discotique il n'y a aucune incompatibilité entre la structuration, l'ancrage homéotrope et le mode de fluctuation (Fig. 2.9a). Les micelles sont parallèles aux couches et tendent à tourner librement autour de l'axe 3, qui est normale aux couches. Au contraire, dans la phase calamitique le mode de fluctuation est *incompatible* avec la structuration (Fig. 2.9b). La structuration en couches parallèle est a priori inhibée par la tendance des micelles à tourner librement autour de l'axe 1 et à sortir du plan de la couche.

Ceci suggère que la tendance à la structuration dans les deux phases est plus forte que la tendance à changer de mode de fluctuation, autrement la longueur ξ dans la phase calamitique devrait être plus courte. Au contraire, elle reste constante et seul le potentiel A , qui détermine l'ordre positionnel aux parois, est sensiblement plus fort dans la phase discotique que dans la phase calamitique.

L'incompatibilité entre les conditions aux parois et le type de fluctuation se manifeste par des effets secondaires, qui ne sont pas inclus directement dans le modèle champ moyen pour le paramètre d'ordre smectique.

D'abord, on a vu que dans la phase discotique il y a une attraction, qui précède les oscillations structurales aux grandes séparations. Une interprétation vraisemblable est que les surfaces renforcent à la fois l'ordre positionnel (pré-smectique) et l'ordre orientationnel (nématique) discotique. Près des parois, il existe un film présmectique avec à la fois un ordre positionnel et un ordre orientationnel.

Nous pouvons supposer que, si l'ordre positionnel est perdu au-delà de la longueur de corrélation smectique, ξ_{smec} , l'ordre orientationnel peut être conservé sur une plus grande épaisseur donnant alors un film sur-ordonné caractérisé par un simple ordre orientationnel. Ce film est sur-ordonné au sens où l'ordre local près des parois est plus élevé que l'ordre moyen en volume.

Soit ξ_{nem} la longueur de pénétration qui caractérise l'excès d'ordre nématique induit par les parois par rapport à l'ordre de volume. Si $\xi_{nem} > \xi_{smec}$, pour des épaisseur $D > \xi_{smec}$ on peut appliquer à l'ordre nématique la même théorie de champ-moyen développé pour l'ordre présmectique, sauf éliminer toutes les contributions à l'énergie liées à la compression des couches. On a vu précédemment que dans ce cas la force est attractive, avec une portée comptable à ξ_{nem} .

Ceci paraît d'autant plus probable dans la phase discotique que dans la phase calamitique, pour les simples raisons géométriques schématisées dans la Fig. 2.14. Dans la phase N_d la rotation autour de l'axe 3 est libre et les rotations autour des axes 1 et 2, déjà réduites dans le volume, sont ultérieurement inhibées par la stratification. L'alignement des axes 3 des micelles autour de la direction d'ancrage homéotrope \mathbf{n}_d est donc renforcé.

Dans la phase N_c aucune des rotations est libre aux parois : la rotation autour de 3 est réduite dans le volume et les rotations autour de 1 et 2 sont inhibées par la stratification. L'ordre est partiellement renforcé seulement par l'inhibition de la rotation de type 2. La réduction des rotations autour de 1 ne renforce pas l'alignement autour de la direction d'ancrage \mathbf{n}_c . L'effet produit est

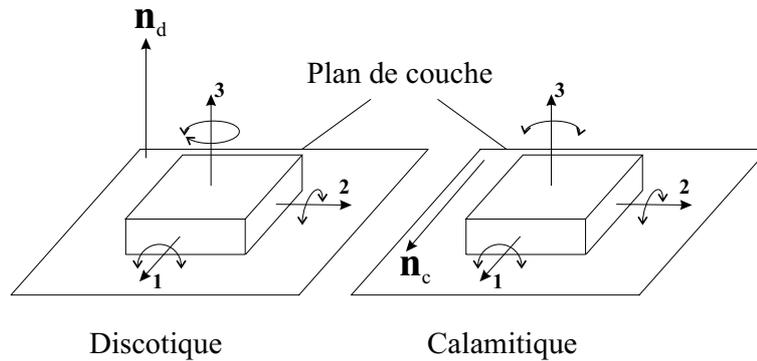


FIG. 2.14 – Renforcement de l'ordre nématique par la stratification. Les rotations inhibées sont représentées avec de arc de cercle plus petits.

plutôt celui de former une structure de surface de type biaxe.

Un second effet qui va dans le même sens de cette interprétation est montré dans la Fig. 2.15a. La position des minima en phase discotique est dessinée en fonction de leur rang n et la position des maxima en fonction de $n + 1/2$. Les valeurs de position sont ceux qui correspondent au profil de force de la Fig. 2.4b. Nous constatons que l'ajustement sur une même droite n'est pas très bon et que les points correspondant aux maxima sont systématiquement au-dessus de ceux des minima. Ceci est confirmé par une seconde expérience indépendante également réalisée dans la phase discotique, montrée en Fig. 2.15b.

Nous avons vérifié à plusieurs reprises ce décalage existant entre la théorie et les mesures dans la phase haute température N_d . Un examen des profils de force montre que les oscillations sont plus raides que ne le prévoit la théorie, c'est-à-dire que les films présmectique dans la phase N_d sont moins compressibles qu'ils devraient être. La couche centrale est plus "dure" que dans la phase calamitique et fond pour une contrainte imposée plus basse.

On peut réajuster les positions des minima et des maxima sur une même droite si l'on trace la position des maxima en fonction de $n + \alpha$, avec α trouvé proche de 0.8 et non égal à 0.5. Ce réajustement pour les données est présenté dans la Fig. 2.16. De la pente des droites on en déduit la distance de répétition smectique qui est encore $d = (41 \pm 1) \text{ \AA}$, exactement comme dans la phase calamitique.

Ce résultat est de nouveau en accord avec le modèle de conservation de la forme des micelles dans les différentes phases des lyonématiques. La valeur est également en bon accord avec celle obtenue par diffraction de rayon X sur le même système, qui est de 42 \AA [43].

La difficulté que nous avons eu à aligner la position des extrema sur une même droite selon leur rang révèle une insuffisance du modèle de champ moyen dans le cas de la phase discotique. Cette insuffisance dérive vraisemblablement du mécanisme d'expulsion ou d'incorporation d'une couche dans le confinement,

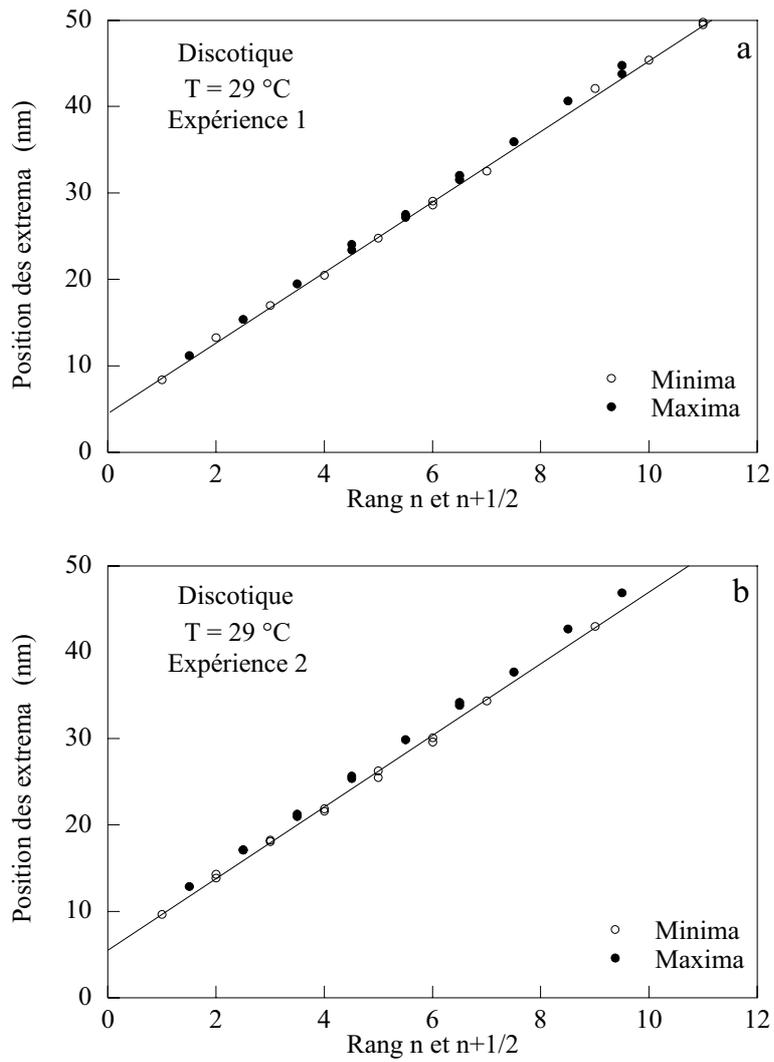


FIG. 2.15 – Position des extrema en fonction du rang n et $n + 1/2$ dans la phase discotique.

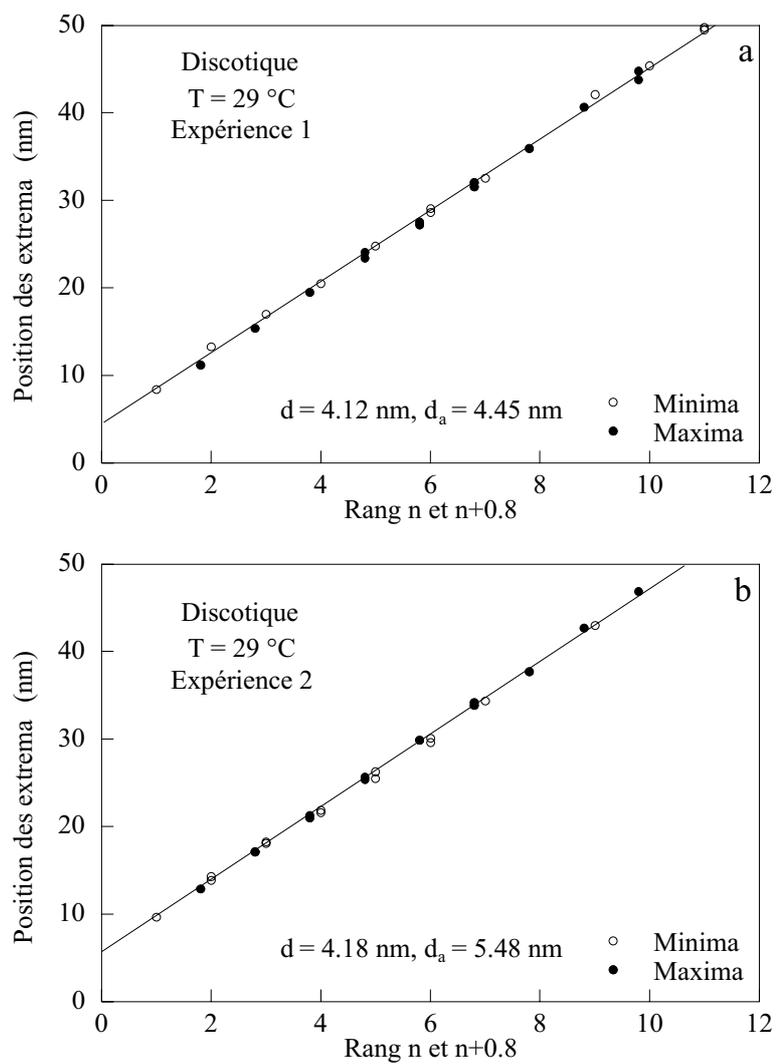


FIG. 2.16 – Position des extrema en fonction du rang n et $n + 0.8$ dans la phase discotique.

qui se fait selon le modèle par une fusion locale de l'ordre induit dans la zone centrale du film.

Un troisième problème rencontré avec le modèle est liée à l'impossibilité que nous avons noté d'expulser la dernière couche confinée avant le contact entre les surfaces. Comme on peut le remarquer dans la Fig. 2.4, il manque une oscillation (minimum autour de 52 \AA) dans le profil obtenu dans la phase discotique comparé à celui obtenu dans la phase calamitique. Même en écrasant les deux surfaces l'une sur l'autre avec les moteurs du SFA, l'épaisseur de la dernière couche confinée était de $(65 \pm 2) \text{ \AA}$, comparé aux 38 \AA de la phase calamitique.

Aux deux couches adsorbées sur les surfaces (qui sont présentes dans toute les phases), il s'ajoute donc une troisième couche de micelles qui est restée confinée, sans possibilité d'être expulsée. Ceci suggère un comportement hors d'équilibre, où un temps nécessaire n'a pas été laissé au système pour qu'un processus de relaxation se déclenche pour permettre la mise à l'équilibre. Un tel mécanisme du premier ordre est alors en contradiction avec le mécanisme de relaxation du second ordre du modèle champ moyen, par fusion continue de l'ordre induit dans la zone centrale.

Cet effet va toujours dans le sens d'une plus grande affinité de la phase discotique avec la création d'un ordre positionnel. Dans la phase discotique la dernière couche confinée est très compacte et rigide, alors qu'elle peut être fondue complètement dans la phase calamitique.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié les interactions entre deux surfaces confinant un nématique lyotrope dans deux phases différentes, l'une calamitique et l'autre discotique. Bien que les ancrages apparaissent macroscopiquement différents, l'un planaire et l'autre homéotrope, une même structuration locale se développe près des surfaces. Elle s'apparente à une mise en couche des micelles anisotropes induite par les surfaces. Les profils de force entre les deux surfaces sont alors oscillants, périodiques et à courte portée. Ils peuvent être interprétés et analysés dans le cadre d'un modèle de films présmectiques confinés, initialement développé par de Gennes [5] et étendu selon les conditions aux limites par Moreau et al [6, 7].

Nous avons montré que le modèle s'appliquait de façon très satisfaisante quand le nématique était dans sa phase calamitique, mais que ce modèle présentait quelques insuffisances quand le système était dans la phase discotique. L'analyse des données à partir du modèle, nous a permis d'obtenir deux longueurs structurales du système qui sont la distance moyenne entre les micelles et la longueur de corrélation selon une même direction, qui est l'axe court locale des micelles en forme de plaquettes. Dans la précision de l'expérience, nous avons trouvé que ces deux longueurs sont exactement les mêmes dans les deux phases, ce qui suggère fortement que les micelles conservent leur forme d'une phase à l'autre comme cela a déjà été proposé dans la littérature.

Les légers désaccords que nous avons noté entre les données expérimentales et le modèle présmectique suggèrent que celui-ci est trop minimal dans la phase discotique. Il faudrait affiner le modèle, en rajoutant par exemple dans le développement de Landau un paramètre d'ordre supplémentaire, qui rend compte de l'ordre orientationnel, plus un terme de couplage avec le paramètre d'ordre positionnel (smectique). On pourrait ainsi très certainement rendre compte de la faible attraction qui précède aux grandes séparations les forces de structuration présmectique dans la phase discotique. Il serait également intéressant d'étudier quelles sont les conséquences de ce couplage sur la réponse élastique du film présmectique et notamment sur le mécanisme de relaxation par fusion locale de l'ordre induit.

Chapitre 3

Interférométrie FECO dans les milieux biréfringents

Dans ce chapitre on développera les outils nécessaires à l'analyse des données interférométriques FECO pour un nématique biréfringent. Les équations de résonance fondamentales pour un milieu non-biréfringent ont été trouvées par Israelachvili [31]. Elles ont été déjà discutées dans le paragraphe §1.3. Pour mesurer l'épaisseur D on dispose d'une équation analytique assez simple, qui lie D au déplacement $\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0$ des longueurs d'onde de résonance λ par rapport à la valeur λ_0 au contact mica/mica (chap.1, §3).

Les équations d'Israelachvili sont particulièrement simples, parce que pour un liquide isotrope il n'y a pas de "depolarisation" de la lumière par réflexion à l'interface avec le mica. Si les axes optiques des deux feuillets de mica sont parallèles, une onde polarisée selon la direction γ dans la première feuille rentre dans le liquide et dans la deuxième feuille sans devoir changer la direction de polarisation. Dans la préparation d'une expérience SFA on peut aligner les axes γ avec une précision de quelques degrés. Néanmoins on ne peut pas empêcher que la direction d'ancrage d'un CL sur le mica forme des angles finis avec les axes optiques du mica, même si ces derniers sont parfaitement alignés [55, 56, 57, 58] entre les deux feuilles.

Dans cette situation la réflexion à l'interface CL/Mica "mélange" les polarisations. On considère par exemple une onde extraordinaire (polarisée linéairement) dans un CL planaire uniforme. Si l'axe optique du CL n'est parallèle à un des axes optiques du mica, l'onde produit des composantes β et γ dans le mica. L'onde réfléchie aura une composante extraordinaire, mais aussi une composante ordinaire : elle sera donc en général elliptique.

Pour résoudre cette complication il faut introduire des matrices ([59]), qui décrivent la propagation, la réflexion et la résonance des ondes elliptiques dans l'interféromètre.

Dans ce chap. 3 on a développé une méthode de calcul par des matrices 2×2 , basée sur le travail de Rabinowitz [59]. La matrice de résonance est calculée par

multiplication de matrices plus simples, qui décrivent la propagation, la réflexion ou la rotation entre les divers axes optiques (du CL et des surfaces de mica).

La “modularité” de la méthode nous a permis de considérer deux situations important, qu’on rencontre couramment dans l’étude des CL (voir chap. 4) et qui n’avaient pas été considérées en précédente : la propagation dans une CL torsadée (“twisted”), traitée jusqu’ici seulement dans la limite des grandes séparations [20], et la réflexion sur une interface multi-couche (mica+sufactant ou polymère).

La méthode des matrices ne permet pas de calculer le spectre complet de transmission de l’interferomètre, qui n’est d’ailleurs pas mesurable sans un montage spécifique (e-SFA [60, 61]) et n’est calculable que par des matrices 4×4 [62, 63, 33]. Avec des matrices 2×2 on peut seulement calculer la position des franges de résonance, c.a.d. leur longueur d’onde. Les équations matricielles qui en résultent sont non-linéaires implicites du type $f(\lambda, D) = 0$. La réduction en forme analytique $D(\lambda)$, possible dans le cas isotrope, est trop compliquée dans le cas général.

On se limitera donc à calculer numériquement les longueurs d’onde de résonance transmises λ en fonction de différentes paramètres optiques de l’interferomètre, et notamment l’épaisseur du cristal liquide D au point de contact et ses indices optiques ordinaire n_o et extraordinaire n_e .

Les formules montrées dans la suite du chapitre seront appliquées systématiquement à l’analyse des données expérimentales à partir du chap. 4. La simulation des longueurs d’onde de résonance et la comparaison avec les valeurs expérimentales se sont révélées déterminantes pour identifier correctement l’état d’alignement du CL dans l’épaisseur de confinement.

3.1 Méthode des matrices

On reprend le problème de la résonance dans un CL planaire uniforme, formulé par Rabinowitz [59]. Les équations ont été réécrite sous forme de matrices, pour rendre plus immédiate l’extension de la méthode à l’étude des configuration déformées (§3.3) et à la réflexion sur une interface multi-couche (§3.4).

3.1.1 Configuration planaire uniforme

La Fig. 3.1 schématise la géométrie locale des couches biréfringentes autour du point de contact. Les feuilles de mica ont la même épaisseur Y et confinent un CL uniaxial positif d’épaisseur D . On considère pour l’instant une distribution du directeur uniforme, planaire et parallèle. On identifie l’axe x avec l’axe optique extraordinaire du CL.

En général, l’axe x n’est pas parallèle aux axes optiques γ des mica, mais forme avec eux des angles γ_1 et γ_2 . Les signe de γ_1 et γ_2 est déterminé par la

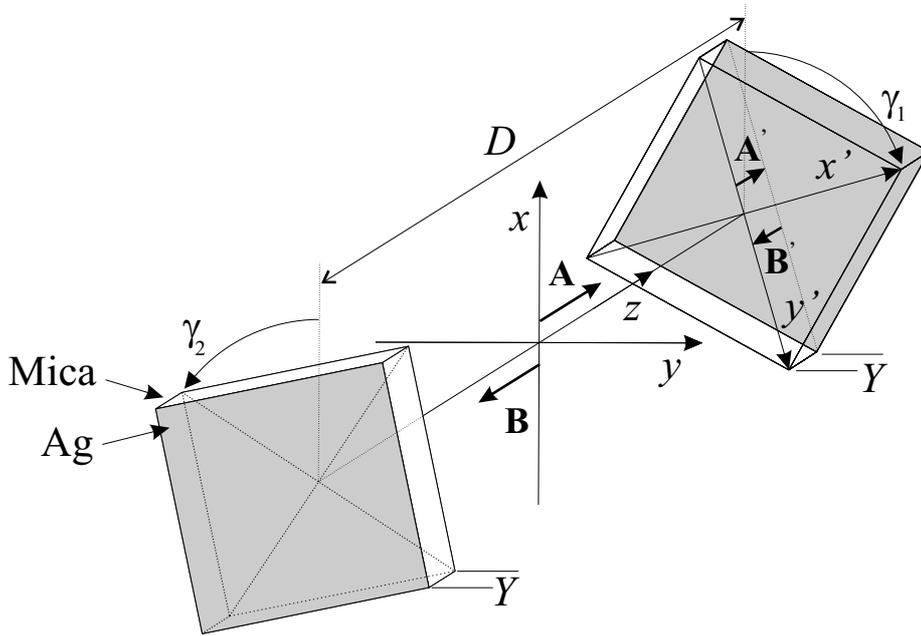


FIG. 3.1 – Interferomètre à trois couches biréfringentes.

convention usuelle par rapport aux axes (x, y, z) .

On considère une onde plane monochromatique qui se propage dans le CL suivant z (incidence normale). Soit \mathbf{A} le vecteur qui représente les composantes électriques dans les directions de polarisation extraordinaire (A_x) et ordinaire (A_y).

Pour exprimer la condition de résonance pour \mathbf{A} , il faut d'abord savoir exprimer en terme de matrices la propagation dans l'épaisseur du CL et la réflexion à l'interface CL/mica.

3.1.2 Propagation

On peut exprimer la propagation de l'onde \mathbf{A} dans le CL par une *matrice de propagation* P :

$$\mathbf{A}(z - z_0) = P(z - z_0)\mathbf{A}(z_0) \quad (3.1)$$

$$P(z) = \begin{pmatrix} e^{in_e kz} & 0 \\ 0 & e^{in_o kz} \end{pmatrix} \quad (3.2)$$

Les paramètres n_e et n_o représentent respectivement l'indice extraordinaire et ordinaire du CL. Pour une onde plane \mathbf{B} qui se propage suivant $-z$ (Fig. 3.1) la matrice de propagation se trouve par la substitution $z \rightarrow -z$. On utilisera

aussi la notation suivante :

$$P(Nz) = e^{iNkz} \quad (3.3)$$

$$N = \begin{pmatrix} n_e & 0 \\ 0 & n_o \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

3.1.3 Réflexion à l'interface CL/mica

On considère l'interface CL/mica correspondant à l'angle γ_1 dans la Fig. 3.1 et on définit un système de coordonnées (x', y', z') , tel que x' soit parallèle à l'axe γ du mica et $z = z'$. On note avec un apostrophe les composantes vectorielles exprimées dans ce référentiel et on appelle Θ la transformation de coordonnées correspondant :

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} = \Theta \begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

$$\Theta = \begin{pmatrix} \cos \gamma_1 & -\sin \gamma_1 \\ \sin \gamma_1 & \cos \gamma_1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

L'onde \mathbf{A} pénètre dans le mica et produit une onde \mathbf{A}' , qui se propage sur l'épaisseur Y du feuillet jusqu'à l'interface mica/Ag, où elle produit par réflexion l'onde \mathbf{B}' (Fig. 3.1). On remarque que, même si \mathbf{A} est une onde extraordinaire ou ordinaire polarisée linéairement, pour $\gamma_1 \neq 0, 90^\circ$ les ondes \mathbf{A}' et \mathbf{B}' sont elliptiques .

Si on appelle R'_α la matrice de réflexion sur la couche d'argent dans le système (x', y', z') on à que :

$$P'(-N'Y)\mathbf{B}' = R'_\alpha P(N'Y)\mathbf{A}' \quad (3.7)$$

$$N' = \begin{pmatrix} n_\gamma & 0 \\ 0 & n_\beta \end{pmatrix} \quad (3.8)$$

L'onde réfléchie \mathbf{B} résultant dans le CL (Fig. 3.1) est déterminée par les équations de continuité du champ électrique \mathbf{E} et de l'induction magnétique \mathbf{H} à l'interface :

$$\begin{cases} \mathbf{A} + \mathbf{B} = \Theta[1 + R'_\alpha P'(2YN')]\mathbf{A}', & \text{(E);} \\ N(\mathbf{A} - \mathbf{B}) = \Theta N'[1 - R'_\alpha P'(2YN')]\mathbf{A}', & \text{(H).} \end{cases} \quad (3.9)$$

La *matrice de réflexion* R à l'interface CL/mica est enfin obtenue par les formules suivantes :

$$\begin{aligned} \mathbf{B} &= R\mathbf{A} & (3.10) \\ R &= N^{-1}[\Sigma R'_\alpha P'(2N'Y) + \Delta][\Sigma + \Delta R'_\alpha P'(2N'Y)]^{-1}N \\ \Sigma &= (N\Theta + \Theta N')/2 \\ \Delta &= (N\Theta - \Theta N')/2 \end{aligned}$$

Réflexion inverse

L'onde \mathbf{B} se propage suivant $-z$ et est réfléchi sur le deuxième feuillet en $z = 0$ (Fig. 3.1). Il est clair que, si on considère un nouveau système de coordonnées $(x'', y'', z'' = -z)$ dans le CL, la situation est la même que pour le premier feuillet, sauf qu'il faut changer le signe de l'angle γ_2 .

La matrice qui décrit la transformation de coordonnées dans le plan (x, y) est la suivante :

$$\begin{pmatrix} x'' \\ y'' \end{pmatrix} = G \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \quad (3.11)$$

$$G = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

La matrice de réflexion inverse \tilde{R} dans le système (x, y) est donnée par la transformation :

$$\tilde{R}(\gamma_2) = GR(-\gamma_2)G \quad (3.12)$$

3.1.4 Condition de résonance

On considère maintenant une boucle de réflexion complète de l'onde initial \mathbf{A} , à partir du point $z = 0$.

L'onde \mathbf{A} parcourt l'épaisseur D du CL suivant z et revient en $z = 0$ sous forme d'une onde réfléchi $\mathbf{B} = P(ND)R(\gamma_1)P(ND)\mathbf{A}$. L'onde \mathbf{B} est réfléchi à son tour par le deuxième feuillet et produit une onde :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_1 &= M\mathbf{A} \\ M &= \tilde{R}(\gamma_2)P(ND)R(\gamma_1)P(ND) \end{aligned} \quad (3.13)$$

L'onde \mathbf{A}_1 produira par le même mécanisme les ondes $\mathbf{A}_1, \mathbf{A}_2, \dots, \mathbf{A}_n$, réfléchies $2n$ fois. Pour qu'il y ait interférence constructive sur la boucle d'interférence, il faut que la *matrice de boucle* M satisfasse la *condition de résonance* :

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_n &= M^n \mathbf{A} = \Omega^n \mathbf{A} \\ \Omega &> 0 \end{aligned} \quad (3.14)$$

Les ondes résonantes sont donc les vecteur propres de M correspondants à la valeur propre réelle positive Ω [59]. Puisque les valeurs propres $\Omega = \omega e^{i\phi_\omega}$ ont un phase non-nulle ϕ_ω qui dépend de la longueur d'onde λ , seules les λ telles que $\phi_\omega(\lambda) = 2q\pi$, avec $q \in \mathbf{N}$, seront en résonance avec l'interferomètre (Fig. 3.2).

On remarque enfin que la résonance sélectionne aussi la polarisation des ondes. La polarisation correspondant à la longueur d'onde de résonance λ est déterminée par le rapport des composantes du vecteur propre de $M(\lambda)$. Puisque $M(\lambda)$ n'est pas diagonale si $\gamma_i \neq 0, 90^\circ$, la polarisation est a priori elliptique.

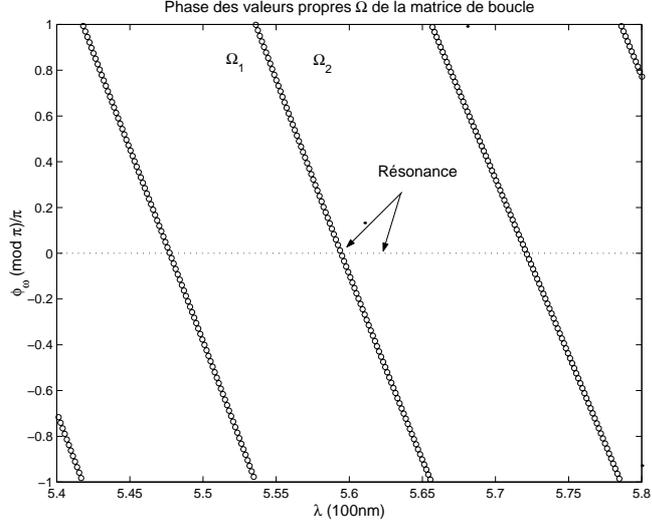


FIG. 3.2 – Variations avec λ de la phase ϕ_ω des deux valeurs propres Ω de la matrice de boucle M . Pour les λ en résonance avec l'interferomètre $\phi_\omega(\lambda) = 2q\pi$. Simulation : CL planeaire uniforme ($n_e = 1.71, n_o = 1.54$) entre feuilles de mica marron parallèles ($\psi = 0, Y = 4\mu\text{m}$). L'axe optique du CL est parallèle aux axes γ des micas ($\gamma_1 = \gamma_2 = 0$).

3.1.5 Interferomètre scalaire

On a vérifié que les équations de résonance dérivés des matrices se réduisent aux formules standard dans les situations prévues. Ceci nous a permis aussi de tester la qualité de la simulation numérique : la différence entre les valeurs (D, λ) simulées et celles calculées par les formules analytiques était largement inférieure à la résolution du spectromètre (environ 0.2 \AA).

Si les axes optiques sont alignés entre eux avec $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$ (alignement $n_\gamma/n_e/n_\gamma$, voir Fig. 3.1), toutes les matrices deviennent diagonales et la condition de résonance (equ. 3.14) se réduit à deux équations *scalaires* indépendantes :

$$M_j A_j = \Omega_j A_j \quad (3.15)$$

$$\Omega_j = \tilde{R}_j R_j e^{2i\phi_j} > 0, \quad j = x, y$$

Ces équations sont satisfaites pour les ondes extraordinaires ($j = x$) et ordinaires ($j = y$). La quantité $\phi_j = n_j k D$ est le déphasage de propagation, proportionnel à l'épaisseur optique du CL : $n_e D$ (extraordinaire) ou $n_o D$ (ordinaire).

Les matrices de réflexion (equ. 3.10) sont diagonales et leur coefficients R_j, \tilde{R}_j ont la forme suivante :

$$\begin{aligned}
R_j = \widetilde{R}_j &= \frac{r_j + \alpha_j e^{2i\psi_j}}{1 + r\alpha_j e^{2i\psi_j}} & (3.16) \\
\psi_j &= n'_j kY + \phi_j^\alpha / 2 \\
r &= \frac{n_j - n'_j}{n_j + n'_j}
\end{aligned}$$

La quantité $\psi_j = n'_j kY$ est le déphasage de propagation dans le mica. Le déphasage n'est pas directement proportionnel à l'épaisseur optique des feuilles $n_\gamma Y$ (ou $n_\beta Y$, selon la polarisation), parce que la réflexion imparfaite sur la couche d'Ag introduit un déphasage supplémentaire ϕ_γ^α (ou ϕ_β^α), comme expliqué au paragraphe §1.2.2. Pour la même raison, il apparaît des coefficients de réflexion $\alpha_j < 1$.

Dans l'approximation $\alpha_j = 1$ il est nécessaire d'utiliser des valeurs efficaces de ϕ_j^α , calculées par une procédure de simulation des λ de résonance décrite dans la ref. [32]. Le déphasage ϕ_j^R par réflexion sur un feuillet de mica se calcule alors par les formules suivantes :

$$\begin{aligned}
R_j &= |R_j| e^{i\phi_j^R} = \frac{(re^{-i\psi_j} + e^{i\psi_j})^2}{|re^{-i\psi_j} + e^{i\psi_j}|^2} & (3.17) \\
\phi_j^R &= 2 \text{Arg}(re^{-i\psi_j} + e^{i\psi_j}) = 2\chi_j \\
\tan \phi_j^R / 2 &= \tan \chi_j = \frac{n'_j}{n_j} \tan \psi_j
\end{aligned}$$

Les valeurs propres de M sont $\Omega_j = e^{2\phi_j + 2\phi_j^R}$ et la condition de résonance se réduit à l'équation scalaire :

$$\tan \phi_j / 2 = \tan(\phi_j^R / 2 - q\pi / 2) = \begin{cases} -\tan \phi_j^R / 2 = -\frac{n'_j}{n_j} \tan \psi_j & q \text{ paire} \\ \cot \phi_j^R / 2 = \frac{n_j}{n'_j} \cot \psi_j & q \text{ impaire} \end{cases} \quad (3.18)$$

Ces formules permettent de mesurer directement $\phi_j(D)$ en fonction de $\psi(\lambda)$. On peut montrer qu'elles sont strictement équivalentes à l'équation d'Israelachvili (1.9) donnée au paragraphe §1.3 [31].

Il est clair que la simplicité de la solution ne dépend pas du choix particulier $\gamma_1 = \gamma_2 = 0$, mais seulement du caractère scalaire de la condition de résonance. Des équations aussi simples se retrouvent pour les configurations suivantes, montrées aussi dans la Fig. 3.4 [32] :

$$\begin{cases} \gamma_1 = \gamma_2 = \pi/2, & \text{alignement } n_\gamma / n_o / n_\gamma; \\ \gamma_1 = 0, \gamma_2 = \pi/2, & \text{alignement } n_\gamma / n_e / n_\beta. \end{cases} \quad (3.19)$$

3.2 Applications

Les simulations réalisées par les méthodes des matrices permettent d'étudier la résonance dans les CL en situations diverses, différentes par le type de configuration, la biréfringence ou l'alignement de l'axe optique par rapport aux axes

des micas.

Dans le chap. 4 on montrera que la mesure de λ est assez précise pour pouvoir identifier expérimentalement la configuration du CL et déterminer certains paramètres optiques du CL et du mica. Les quantités caractéristiques sont le *dédoublé* des franges $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ et la distance d'*inter-frange* I_f entre les valeurs moyennes $\langle \lambda \rangle$ de deux franges successives (ordre q et $q - 1$).

3.2.1 Contact mica/mica

Au chap. 1 on a montré que le dédoublement des franges de résonance $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ au contact mica/mica suit une loi empirique en $\cos(\psi)$, où ψ est l'angle formé par les axes γ des deux feuillets de mica [35]. La moyenne $\langle \lambda \rangle = (\lambda_\gamma + \lambda_\beta)/2$ reste constante avec ψ .

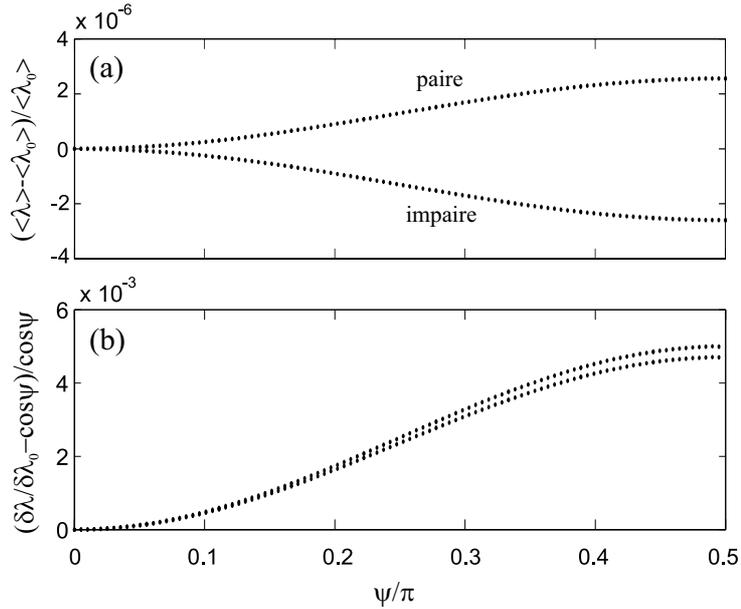


FIG. 3.3 – Variation de la longueur d'onde moyenne $\langle \lambda \rangle$ (a) et du dédoublement $\delta\lambda$ des franges (b) relative à la valeur en $\psi = 0$. L'intervalle spectral de l'interféromètre est environ 5400-6000 Å, la résolution 0.2 Å.

Cela est confirmé par les simulations, comme on peut voir dans la Fig. 3.3. Les déviations de $\delta\lambda$ et de $\langle \lambda \rangle$ des lois empiriques sont au dessous de la résolution du spectromètre.

3.2.2 Cartes de conversion $D(\lambda)$

La Fig. 3.4 montre quelques cartes de conversion, où l'épaisseur D est dessiné en fonction de la longueur d'onde de résonance λ .

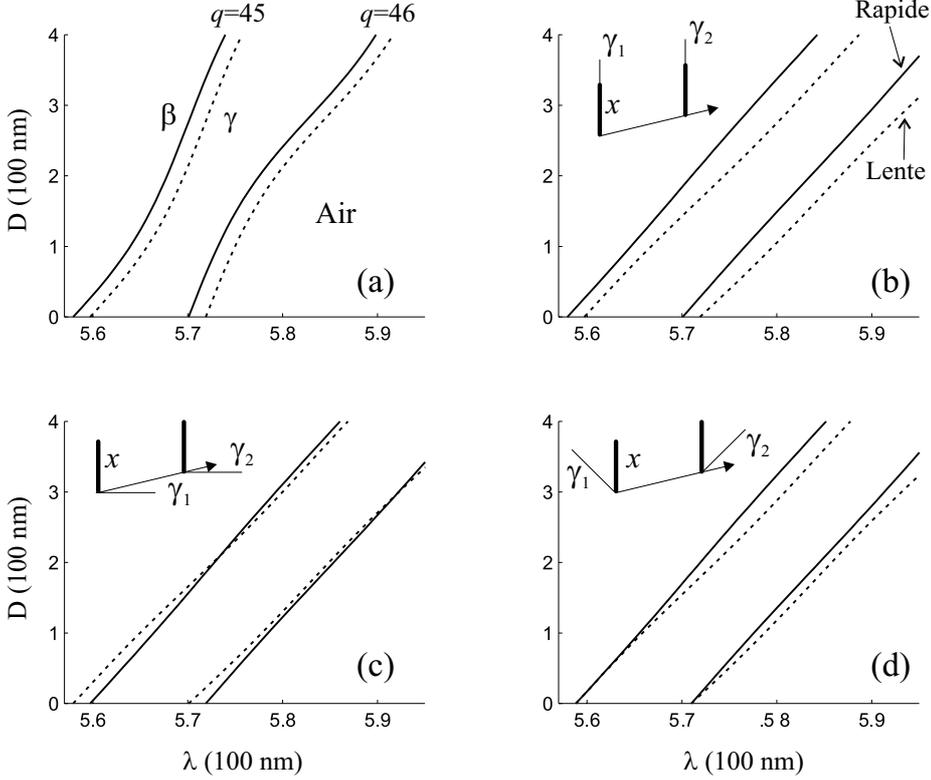


FIG. 3.4 – Cartes de conversion pour deux franges consécutives en différentes configurations planaires uniformes. Les lignes continues représentent l'évolution avec la séparation D de la frange de contact γ . Les lignes en pointillé représentent l'évolution de la frange β .

(a) Mica marrons parallèles ($\psi = 0, Y = 4 \mu\text{m}$) séparés par de l'air ($n = 1.033$). Les franges d'ordre paire et impaire ont une forme très différente.

(b) CL uniforme entre des deux mêmes micas parallèles. L'axe optique x est parallèle aux deux axes γ . A cause de la biréfringence du CL la longueur d'onde β croît avec D moins rapidement que γ et le dédoublement des franges augmente.

(c) Axe x perpendiculaire. La biréfringence du CL compense celle du mica pour certaines épaisseurs ($D \sim 2100 \text{ \AA}$ pour $q = 45$, $D = 2960 \text{ \AA}$ pour $q = 46$) et le dédoublement devient nul.

(d) Axe x suivant la bissectrice des axes γ , croisés de $\psi = 90^\circ$.

La courbe $D(\lambda)$ croît d'autant plus vite et devient d'autant plus linéaire que les indices du milieu sont grands (Fig. 3.4). Pour des indices fixés, le dédoublement $\delta\lambda = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ peut avoir des comportements très différents avec D : rester presque constant, passer par un zéro ou croître indéfiniment.

Ce comportement est dû à la compétition entre la biréfringence du CL ($\delta n_{cl} = n_e - n_o \sim 0.15$) et la biréfringence des micas ($\delta n_{mica} = n_\gamma - n_\beta \sim 0.005$), qui apparaît lorsque les axes optiques ne sont pas alignés.

Aux grandes valeurs d'épaisseurs le dédoublement est déterminé surtout par la biréfringence du CL et augmente indéfiniment avec D . Dans chaque doublet de résonance il y a une frange qui se déplace plus rapidement vers les grandes longueurs d'onde lorsque la séparation D augmente. Cette frange "rapide" est associée à la polarisation qui voit le plus grand indice optique et donc l'épaisseur optique plus rapidement croissant avec D . Dans les exemples de configuration planaire de Fig. 3.4, la frange rapide est associée à la polarisation extraordinaire aux grandes distances. Aux petites distance l'influence du mica est plus forte et l'association frange rapide/polarisation est moins évidente.

3.2.3 Courbe de dédoublement $\delta\lambda$

La Fig. 3.5 montre le dédoublement $\delta\lambda(D) = \lambda_\gamma - \lambda_\beta$ des franges de la Fig. 3.4 en fonction de valeur moyenne $\langle \lambda(D) \rangle = (\lambda_\gamma + \lambda_\beta)/2$. Dans cette représentation apparaissent seulement des valeurs directement mesurables sont considérées et la dépendance en D est implicite.

Comme on le montre dans la Fig. 3.6, le dédoublement $\delta\lambda$ est très sensible aux variations de la biréfringence δn du CL et de l'orientation de l'axe optique par rapport aux axes γ des micas (angles γ_1 et γ_2 dans la Fig. 3.1) .

L'influence des deux paramètres est parfois similaire et il est difficile de dire si les variations de $\delta\lambda$ observées sont dues à l'un où l'autre (comparer Fig. 3.6a et 3.6d). On remarque néanmoins que seulement l'orientation détermine la présence d'un minimum ou d'un zéro dans la courbe $\delta\lambda$ (Fig. 3.6d).

L'orientation des axes γ entre eux (angle ψ) et la biréfringence du mica δn_{mica} influencent surtout les valeurs de contact $\delta\lambda(0)$. La courbe de dédoublement est peu sensible à l'indice moyen du CL $n = (n_e + n_o)/2$ et du mica $n_{mica} = (n_\gamma + n_\beta)/2$ (Fig. 3.6b).

3.2.4 Distance inter-franges I_f

Il est utile parfois de considérer la distance inter-franges $I_f = \langle \lambda \rangle_{q-1} - \langle \lambda \rangle_q$ entre les valeurs moyennes de deux franges consécutives d'ordre q et $q-1$.

Comme montré dans la Fig. 3.7, la courbe de I_f en fonction de $\langle \lambda \rangle_q$ est très sensible à l'indice moyen n du CL, mais moins sensible à la biréfringence δn . La dépendance de l'alignement de l'axe et de l'angle formé par les axes γ est pratiquement négligeable.

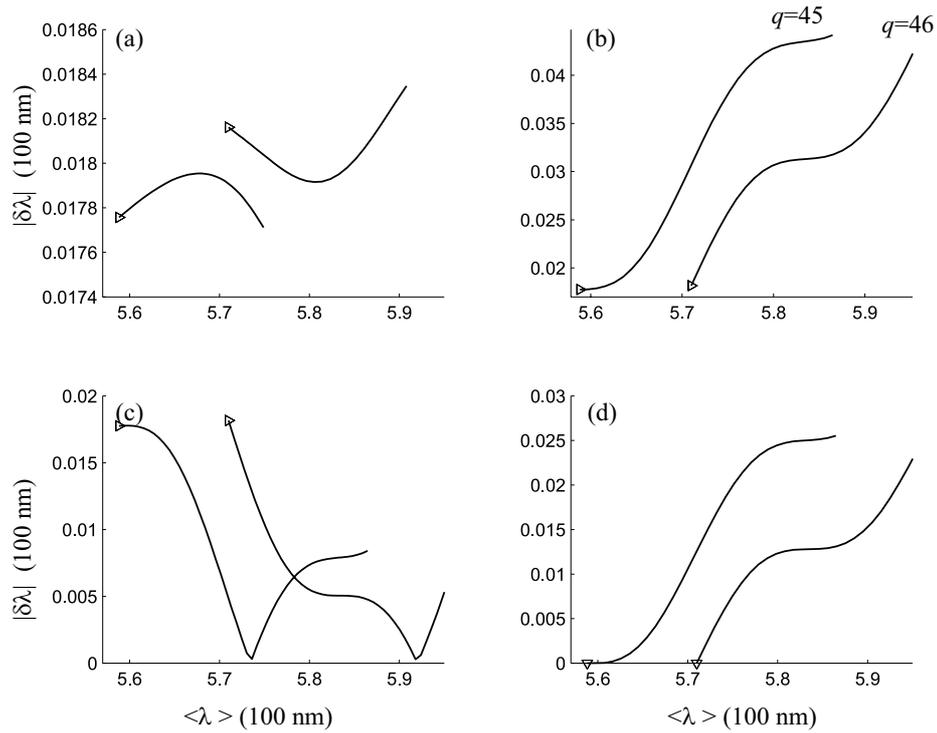


FIG. 3.5 – Courbes de dédoublement $\delta\lambda(\langle \lambda \rangle)$ pour les deux mêmes franges et les mêmes configurations de la Fig. 3.4.

(a) La déviation des valeurs de contact $D = 0$ (\triangleright) est négligeable pour un milieu non-biréfringent.

(b) Le dédoublement est monotone croissant.

(c) La valeur absolue du dédoublement passe par un zéro (croisement de franges γ et β), puis augmente indéfiniment.

(d). Même comportement que (b), mais à partir de valeurs de contact différentes (∇). Simulations pour $D = [0, 4000]$ Å.

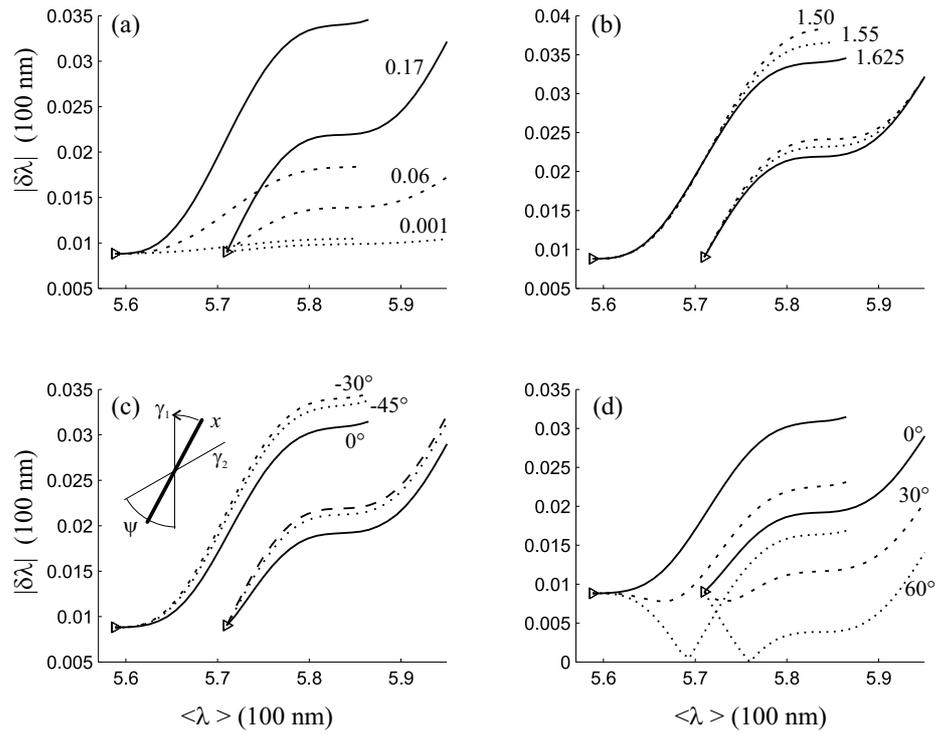


FIG. 3.6 – Dépendance de $\delta\lambda$ des paramètres δn , n et γ_1 . Les axes γ du mica sont croisés de $\psi = 60^\circ$. La variation est faite par rapport à la situation de référence : $n_e = 1.71$, $n_o = 1.54$ et $\gamma_1 = 0$ (ligne continue). (a) Variation de δn (n_o fixé) : $\delta\lambda$ augmente avec δn . (b) Variation de n (δn fixé) : dépendance faible. (c) Variation de γ_1 : $\delta\lambda$ atteint un maximum si l'axe optique x coïncide avec la bissectrice de ψ . (d) Effet d'un alignement externe à ψ : $\delta\lambda$ décroît vers un minimum ou un zéro (bissectrice externe de ψ). Simulations pour $D = [0, 4000]$ Å.

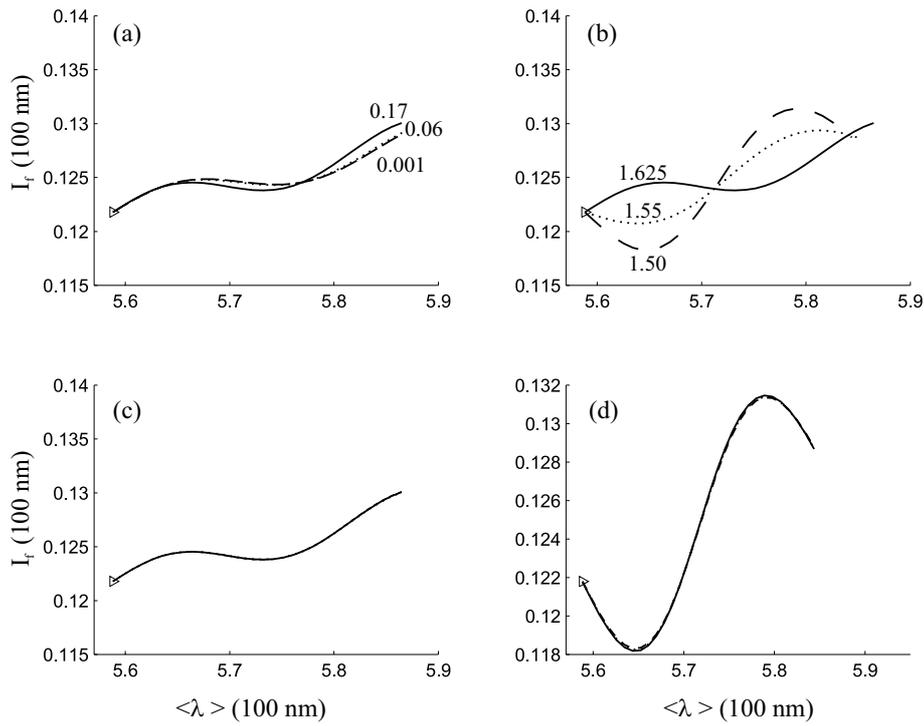


FIG. 3.7 – Dépendance de l'interfrange I_f des paramètres $\delta n, n, \gamma_1$ et ψ . Les valeurs de référence sont les mêmes que dans la Fig. 3.6 (ligne continue). (a) Variation avec δn (n fixé) : faible dépendance. (b) Variation avec n (δn fixé) : forte dépendance. (c) Variation avec γ_1 : dépendance négligeable. (d) Variation avec ψ (alignement suivant la bissectrice) : dépendance négligeable. Simulations pour $D = [0, 4000]$ Å.

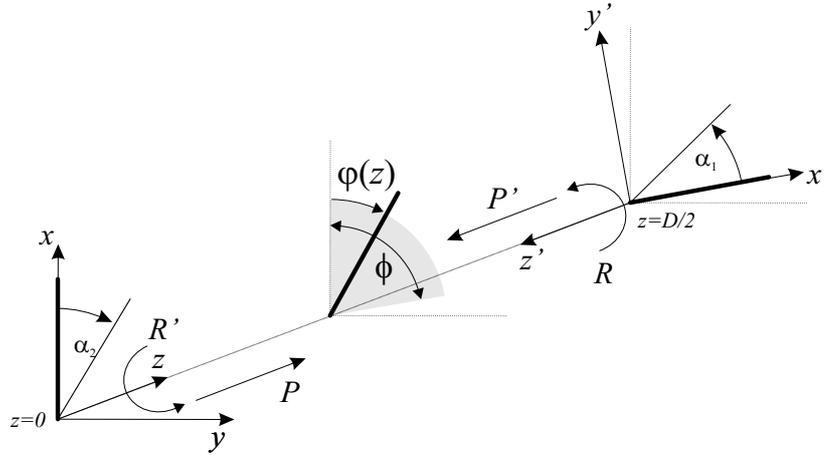


FIG. 3.8 – Film de CL twisté entre deux surfaces de mica (en $z = 0$ et $z = D$). L'axe optique local (ligne épaisse) tourne d'un angle total ϕ entre les deux parois (en gris). L'axe optique du CL aux parois forme des axes α_1 et α_2 avec les axes γ du mica. Dans cet exemple, $\alpha_1 > 0$ et $\alpha_2 < 0$

3.3 Résonance dans un nématique torsadé

La méthode des matrices offre l'avantage de séparer les effets de résonance dus à la *réflexion* aux interfaces des effets dus à la *propagation* dans le liquide.

Dans l'étude des nématiques (chap. 4) on a considéré des configurations de twist, où le directeur est parallèle aux surfaces mais tourne avec z d'un certain angle ϕ . La présence d'une distorsion modifie les propriétés de propagation de la lumière dans le CL, sans changer les équations qui règlent la réflexion aux parois. Celles-ci dépendent de l'alignement du directeur aux surfaces, alors que la déformation de twist concerne le volume du nématique.

On a donc dérivé la matrice de propagation dans un nématique torsadé, à partir des expressions exactes données ailleurs dans une autre forme [2, 64]. Les cartes de conversion et les courbes de dédoublement s'appliquent à toutes les valeurs d'épaisseur D et de l'angle ϕ . Les approximations nécessaires pour comparer les simulations aux données expérimentales du chap. 4 ne sont pas intrinsèques [20], mais concernent le modèle élastique donnant ϕ en fonction de D .

3.3.1 Configuration plane torsadée

Un film nématique twisté d'épaisseur D est confiné entre deux feuillets de mica semi-argentés (Fig. 3.8). L'axe optique (extraordinaire) local tourne d'un angle total ϕ entre l'entrée dans la cellule ($z = 0$) et la sortie ($z = D$).

On appelle α_1 et α_2 les angles entre la direction du CL et les axes optiques γ aux interfaces CL/mica. Le signe de α_1 et α_2 par rapport à z est déterminé

par la convention usuelle, à partir de l'axe optique du CL (Fig. 3.8). Les axes optiques γ du mica forment un angle $\psi = \phi + \alpha_1 - \alpha_2$ entre eux.

Le cas $\psi \neq 0, \phi = 0$ correspond aux configurations planaires uniformes analysées jusqu'à présent. En particulier pour $\alpha_i = 0$ on retombe dans le cas scalaire (§3.1).

On suppose que l'angle local $\varphi(z)$, formé par l'axe optique local du CL avec l'axe x , varie linéairement avec z : $\varphi(z) = (\phi/D)z$. On peut montrer que le taux de rotation $q = \partial\varphi/\partial z$ ("pitch") peut être considéré constant avec z seulement si on néglige la portée de l'interaction mica/CL, responsable de l'ancrage aux parois [65].

3.3.2 Modes propres de propagation

Dans l'approximation $q(z) = \text{const} = \phi/D$ l'équation de propagation se résout exactement en coordonnées circulaires [2, 64]. Si on dénote par r la composante dextorse et par l la composante sinistrorse, on peut montrer que les solutions sont uniquement les combinaisons linéaires des deux vecteurs \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 suivants :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} u_{1r} \\ u_{1l} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} a_1 e^{i(K_1+2q)z} \\ e^{iK_1z} \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} u_{2r} \\ u_{2l} \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} e^{iK_2z} \\ a_2 e^{i(K_2-2q)z} \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$a_{1,2} = \frac{K_{1,2}^2 - K_n^2}{\alpha k^2}$$

$$K_{1,2} = \mp q + \sqrt{K_n^2 + q^2 \pm \sqrt{4K_n^2 q^2 + \alpha^2 k^4}}$$

$$K_n^2 = \frac{n_e^2 + n_o^2}{2} k^2, \quad \alpha = \frac{n_e^2 - n_o^2}{2}$$

Les vecteurs \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 représentent des modes de propagation elliptiques : \mathbf{u}_1 est sinistrorse par rapport à $+z$ alors que \mathbf{u}_2 est dextorse (Fig. 3.9). L'axe majeur de l'ellipse de polarisation correspondant à \mathbf{u}_1 est parallèle à l'axe optique extraordinaire locale, alors que l'axes de l'ellipse de \mathbf{u}_2 est parallèle à l'axe optique ordinaire.

La forme des ellipses est déterminée seulement par la valeur de k/q et ne change pas avec z . Lorsque $k \gg q$ les deux modes deviennent linéaires (régime de Mauguin ou "adiabatique" [2, 64]). Le mode \mathbf{u}_1 est alors parallèle à l'axe extraordinaire locale et se propage avec un vecteur d'onde $n_e k$. Le mode \mathbf{u}_2 coïncide avec l'axe ordinaire et se propage avec $n_o k$.

D'autre part, si la cellule est planaire ($q = 0$), les vecteurs \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 coïncident partout avec la polarisation extraordinaire (axe x) et ordinaire (axe y) respectivement.

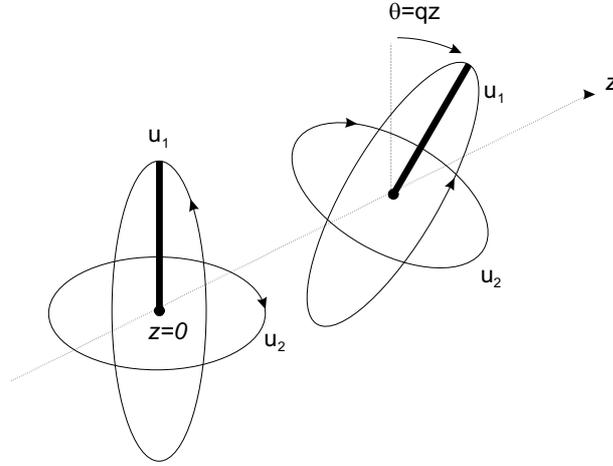


FIG. 3.9 – Modes elliptiques \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 dans le CL de Fig. 3.8. L'axe optique locale est représenté les traits épais.

Dans l'intervalle $1/n_e < k/q < 1/n_o$ le mode \mathbf{u}_2 devient évanescents. Il ne se propage pas en z et son intensité décroît à partir de $z = 0$ avec une loi exponentielle. Dans la limite $k/q \rightarrow 0$ les deux ellipses de polarisation dégènèrent en polarisation circulaire (sinistrorse pour \mathbf{u}_1 et dextrorse pour \mathbf{u}_2).

3.3.3 Matrice de Propagation

La matrice de propagation P doit lier le vecteur champ électrique \mathbf{E} à la sortie du film de CL en $z = D_-$ (à l'intérieur du CL) à la valeur d'entrée $z = 0_+$ (Fig. 3.8) :

$$\mathbf{E}(D_-) = P\mathbf{E}(0_+) \quad (3.21)$$

La procédure pour dériver P consiste à exprimer d'abord le champ d'entrée $\mathbf{E}(0_+)$ en coordonnées circulaires, puis à le projeter sur la base \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 de l'espace des solutions de l'équation de propagation. A partir des composantes circulaires dextrorse E_r^0 et sinistrorse E_l^0 , les composantes E_1 et E_2 dans la nouvelle base sont :

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} E_r^0 \\ E_l^0 \end{pmatrix} &= S(0)^{-1} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \\ &= E_1 \begin{pmatrix} u_{1r}^0 \\ u_{1l}^0 \end{pmatrix} + E_2 \begin{pmatrix} u_{2r}^0 \\ u_{2l}^0 \end{pmatrix} \\ S(0)^{-1} &= \begin{pmatrix} u_{1r}^0 & u_{2r}^0 \\ u_{1l}^0 & u_{2l}^0 \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (3.22)$$

C'est clair que pour $z \neq 0$ et en particulier pour $z = D$, le champ électrique s'écrit :

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} E_r \\ E_l \end{pmatrix} &= S(z)^{-1} \begin{pmatrix} E_1 \\ E_2 \end{pmatrix} = \\
&= E_1 \begin{pmatrix} u_{1r} \\ u_{1l} \end{pmatrix} + E_2 \begin{pmatrix} u_{2r} \\ u_{2l} \end{pmatrix} \\
S(z)^{-1} &= \begin{pmatrix} u_{1r} & u_{2r} \\ u_{1l} & u_{2l} \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.23}$$

car les vecteurs \mathbf{u}_1 et \mathbf{u}_2 évoluent suivant l'equ. 3.20, alors que les composante E_1 et E_2 ne changent pas avec z .

Si on appelle C la transformation donnant les composantes circulaires (E_r, E_l) en fonction des composantes cartésiennes (E_x, E_y) , on obtient la matrice de propagation P dans le système x, y, z de la Fig. 3.8 :

$$P = C^{-1}S(D)^{-1}S(0)C \tag{3.24}$$

Propagation inverse

Pour les ondes qui se propagent suivant $-z$, de $z = D_-$ à $z = 0_+$, on considère le système de coordonnées $(x', y' = -y, z' = -z)$ de la Fig. 3.8. Puisque q ne change pas de signe dans la transformation, les équations de propagation sont les mêmes dans le nouveau référentiel.

Pour exprimer la matrice de propagation inverse \tilde{P} dans le système (x', y', z) on suit la même démarche que celle utilisée au par. 3.1.3 pour dériver la matrice de réflexion inverse \tilde{R} :

$$\begin{aligned}
\tilde{P}(\phi) &= GP(\phi)G \\
\mathbf{E}'(0_+) &= \tilde{P}\mathbf{E}'(D_-)
\end{aligned} \tag{3.25}$$

3.3.4 Matrice de résonance

Pour dériver la matrice de résonance M on suit une onde lumineuse sur une boucle complète dans l'interferomètre, comme expliqué au par. 3.1.4 pour un CL uniforme. La matrice a l'expression suivante :

$$M = \tilde{R}(\alpha_2)^t \Phi \tilde{P}(\phi) R(\alpha_1) \Phi P(\phi) \tag{3.26}$$

La matrice \tilde{P} représente la propagation inverse, $R(\alpha_1)$ est la matrice de réflexion en $z = D$ et $\tilde{R}(\alpha_2)$ la matrice de réflexion inverse en $z = 0$. La matrice Φ est une transformation de coordonnées :

$$\begin{aligned}
\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} &= \Phi \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix} \\
\Phi &= \begin{pmatrix} \cos \phi & \sin \phi \\ -\sin \phi & \cos \phi \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{3.27}$$

Elle représente la rotation du système (x, y, z) dans le système (x', y', z) , pour lequel sont valables les expressions de \tilde{P} et $R(\alpha_1)$ présentées aux paragraphes précédents.

3.3.5 Applications

Pour simuler correctement les courbes de résonance en présence d'un twist, il faut connaître la dépendance du pitch $q = \phi/D$ avec l'épaisseur D . Il est clair en fait que si l'angle de twist ϕ reste constant avec D , q diverge pour $D \rightarrow 0$ et on trouve toujours une bande interdite du mode de propagation \mathbf{u}_2 pour D suffisamment petit (condition $1/n_e < k/q < 1/n_o$).

Expérimentalement (chap. 4), nous n'avons pas identifié des effets imputables à la bande interdite. Dans les simulations présente dans ce paragraphe, nous supposons que $1/n_o < k/q$, c.a.d. que ϕ diminue assez rapidement lorsque D diminue (Fig. 3.11).

Au chap. 4 (§2) on a présenté un modèle pour $q(D)$, qu'on décrit ici brièvement. On appelle ϕ_0 l'angle de twist dans la limite $D \rightarrow \infty$. Le twist est maximale ($\phi \sim \phi_0$) pour $D \gg L$, où L est la "longueur d'extrapolation" azimutale de l'ancrage planaire sur le mica. Si $D < L$, $\phi < \phi_0$ et pour $D \ll L$, $\phi \sim 0$. Dans la limite de $L \rightarrow \infty$ la configuration est toujours uniforme, alors que pour $L \rightarrow 0$ le twist est toujours maximale.

La présence d'un twist fait surtout diminuer le dédoublement $\delta\lambda$, comme il est montré dans la Fig. 3.10. La longueur d'extrapolation L et l'angle de torsion ϕ_0 ont un effet similaire, d'autant plus marqué que ϕ_0 est grand et L petit. Pour identifier expérimentalement une configuration torsadée, il est important de pouvoir limiter le choix de ϕ_0 et de L à des intervalles le plus réduits possibles. Ceci est possible pour l'angle ϕ_0 , une fois qu'on ait mesuré l'angle ψ entre les axes γ du mica, moyennant la connaissance des possibles directions d'ancrage α_1 et α_2 sur le mica (Fig. 3.8, voir aussi le paragraphe §4.3).

La bande interdite à la propagation du mode u_2 se trouve par la condition $1/n_e < k/q < 1/n_o$, qu'on peut réécrire dans la forme $n_e D/\lambda(D) > \phi(D)/2\pi > n_o D/\lambda(D)$. La présence de la bande et ses extrêmes sont déterminés par la force de l'ancrage (Fig. 3.11).

Pour des raisons technique l'effet de la bande interdite sur les courbes de dédoublement n'a pas pu être caractérisé.

3.4 Réflexion sur une interface multi-couche

Une autre problème rencontré couramment dans les CL nématiques est de déterminer les propriétés de réflexion d'une interface multi-couche, tel un feuillet de mica recouvert par une couche d'épaisseur nanométrique. Il est connu en fait qu'avec des traitements de surface appropriés (adsorption de tensioactifs,

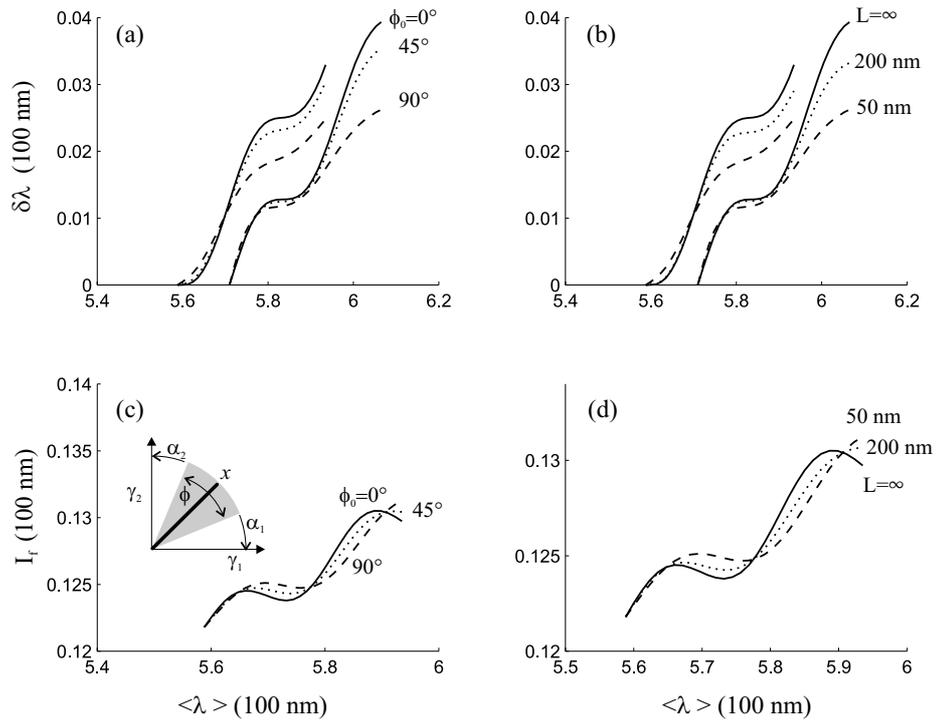


FIG. 3.10 – Dépendance de $\delta\lambda$ (a, c) et de I_f (b, d) des paramètres ϕ_0 et L . Les axes γ du mica sont croisés de $\psi = 90^\circ$ (encadré c). Configuration de référence uniforme ($L = \infty$) avec l'axe optique x suivant la bissectrice de ψ (ligne continue). (a, c) Dépendance de ϕ_0 pour $L = 50$ nm fixé. (b, d) Dépendance de L pour $\phi_0 = 90^\circ$ fixé.

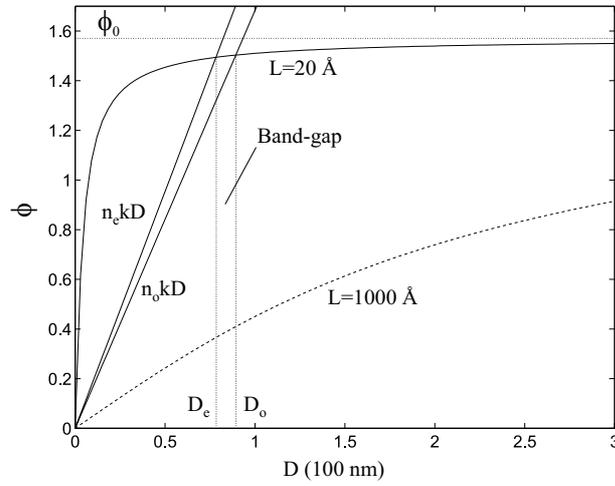


FIG. 3.11 – Observabilité de la bande interdite. Pour une longueur d’extrapolation $L = 20 \text{ \AA}$ la bande est présente (ligne continue) pour $D_e < D < D_o$. Pour $L = 1000 \text{ \AA}$ elle n’est pas observable (ligne en pointillé). Paramètres : $\phi_0 = \pi/2, n_e = 1.7, n_o = 1.5, \lambda = 5600 \text{ \AA}$.

déposition de polymères, etc.) on peut induire des ancrages particuliers du nématique à la surface (chap. 4 et 5).

On tient compte de la présence d’une ou plusieurs couches sur le mica simplement en modifiant la matrice de réflexion, sans devoir en principe changer la matrice de propagation.

Considérons une feuille de mica semi-argentée, recouverte par une couche non-biréfringente d’épaisseur T et indice n' (Fig. 3.12).

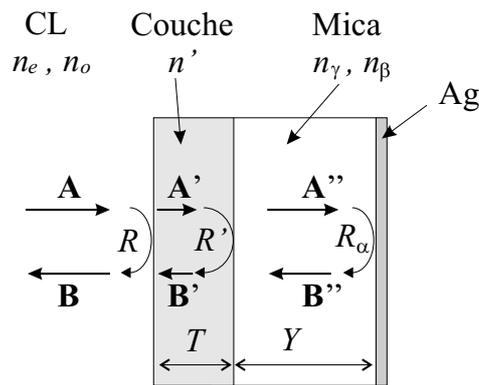


FIG. 3.12 – Réflexion sur une interface multi-couche.

On reprend les équations de la sec. 3.1.3. L’onde \mathbf{B} réfléchiée dans le CL

se calcule à partir de l'onde incidente \mathbf{A} , connaissant la matrice de réflexion : $\mathbf{B}=\mathbf{R}\mathbf{A}$. Pour calculer R on impose la continuité du champ électromagnétique à la surface CL/couche.

Il est clair que ceci correspond à retrouver l'equ. 3.10, où l'on substitue Y avec T et R'_α par une matrice R' , qui représente la réflexion à l'interface couche/mica. La matrice (scalaire) $N' = n'I$ représente maintenant l'indice optique de la couche.

Pour les mêmes raisons, la matrice R' est donnée par l'equ. 3.10, dans laquelle on a changé (\mathbf{A}, \mathbf{B}) par $(\mathbf{A}', \mathbf{B}')$, $(\mathbf{A}', \mathbf{B}')$ par $(\mathbf{A}'', \mathbf{B}'')$, N par N' et N' par une matrice N'' qui représente les indices n_γ et n_β du mica.

Puisque la couche est non-biréfringente, on peut associer un système de coordonnées (x'', y'', z'') aux axes optiques du mica et l'étendre à l'intérieur de la couche. Dans ce référentiel la matrice R' a la forme simple :

$$R' = \begin{pmatrix} R'_\gamma & 0 \\ 0 & R'_\beta \end{pmatrix} \quad (3.28)$$

La réflexion est donc scalaire et les coefficients R'_γ et R'_β sont donnés par l'equ. (3.17), où on utilise respectivement n_γ et n_β pour le mica.

Si on considère une réflexion parfaite sur la couche d'Ag, on aura aussi $|R'_\gamma| = |R'_\beta| = 1$. Comme on l'a vu pour le déphasage sur la couche d'Ag (§1.2.2 et §3.1.5), dans l'approximation unitaire pour les coefficients de réflexion l'effet principale du déphasage est de modifier l'épaisseur apparente du mica.

En présence d'une couche sur chaque surface, d'épaisseur T_1 et T_2 , dans l'équation de résonance (equ. 3.13) il faut distinguer entre l'épaisseur du liquide D et la distance mica/mica D' . La condition $D = 0$ correspond maintenant au contact entre les couches et à une distance mica/mica $D' = T_1 + T_2$.

La Fig. 3.13 montre des courbes simulées de dédoublement et de distance d'inter-frange en présence d'une couche de tensioactif (épaisseur typique 20 Å, indice optique $n' = 1.4$), absorbée sur un seul feuillet de mica ou sur les deux.

La présence d'une couche non-biréfringente fait diminuer légèrement la biréfringence totale de l'échantillon et donc le dédoublement. En même temps, elle fait baisser l'indice optique total et modifie significativement la courbe d'inter-frange.

Pour les deux courbes, à la valeur $D = 0$ correspond une distance $D' = T$ (une couche), ou $D' = 2T$ (deux couches) entre les micas et donc les λ sont légèrement décalés vers le rouge par rapport aux valeurs de contact mica/mica.

Suivant la même démarche il est facile de généraliser ces résultats à un nombre quelconque de couches, avec la seule précaution d'introduire des matrices de réflexion non-scalaires à l'interface entre couches biréfringentes.

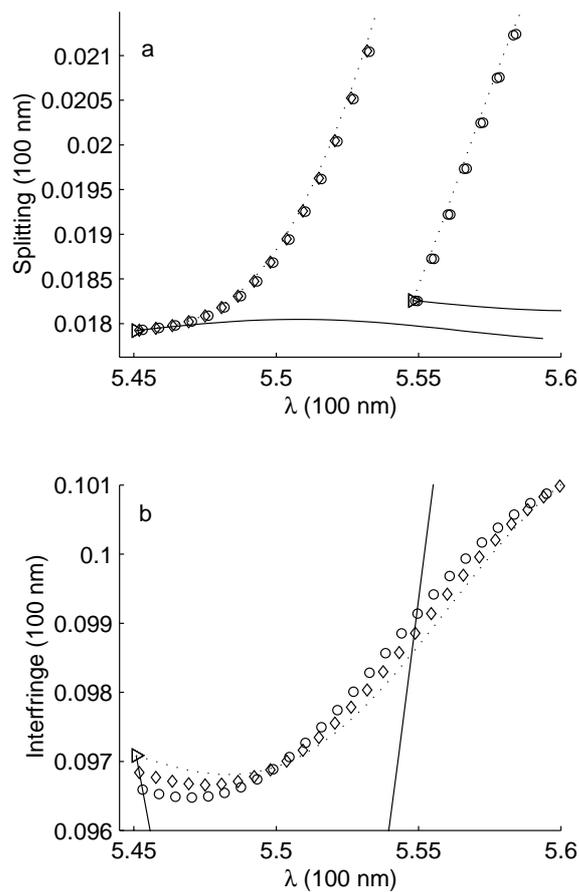


FIG. 3.13 – Résonance en présence de couches absorbées de tensioactif. Un échantillon biréfringent ($n_e = 1.64, n_o = 1.51$) se trouve entre deux feuilles de mica (marron, $Y = 4.7 \mu\text{m}$) parallèles entre elles, mais pas avec l'axe optique du CL ($\gamma_1 = \gamma_2 = \pi/6$). Une couche de tensioactif d'épaisseur $T = 20 \text{ \AA}$ et indice optique $n' = 1.4$ est absorbée sur une seule feuille (\diamond) ou sur les deux (\circ). Ligne continue : le tensioactif rempli l'épaisseur. Ligne en pointillé : le CL rempli l'épaisseur. Lorsque les surfaces internes se touchent ($D = 0, D' = T, 2T$), λ se trouve sur la ligne continue, décalé par rapport à la valeur de contact mica/mica (\triangleright).

3.5 Courbes d'indice et de biréfringence

Au paragraphe §1.2 on a dit qu'il est possible de mesurer l'indice optique d'un liquide isotrope en mesurant les franges λ_q de deux ou plusieurs ordres de résonance q . La méthode consiste à résoudre numériquement un système d'équations de résonance non-linéaires (de Israelachvili, equ. 1.9, paragraphe 1.3) d'inconnues D (épaisseur du liquide) et n (indice du liquide), supposant connues les λ_q et les propriétés optiques du mica (épaisseur, indices, dispersion, réflexion sur la couche d'Ag, etc.).

La courbe d'indice $n(D)$ n'a pas la résolution d'autres techniques plus spécifiques, telles la réfractométrie ou l'ellipsométrie. Il s'agit néanmoins d'une mesure de confinement, qui, associée à la courbe de force $F(D)$, donne des informations difficilement accessibles à d'autres techniques.

La mesure d'indice "standard" pour les liquides isotropes ne peut pas être appliquée sans modifications aux milieux biréfringents. On considère les exemples de Fig. 3.4 : les indices optiques n_e et n_o sont les mêmes et la configuration est toujours plane uniforme. Quelle serait la mesure standard d'indice dans ce système ? Comment varierait la biréfringence mesurée en fonction de la direction d'alignement du CL par rapport aux axes optiques du mica ? Cette ambiguïté est évidente dans la Fig. 3.14, qui montre la mesure d'indice pour un nématique plane uniforme.

Nous nous sommes demandé si on pouvait développer une mesure d'indice, basée sur la méthode des matrices, capable de mesurer les paramètres optiques qui caractérisent la configuration du CL confiné. On considère la phase ϕ_ω des valeurs propres de la matrice de boucle correspondant aux longueurs d'onde de résonance mesurées λ_q . Puisque à la résonance $\phi_\omega(\lambda_q) = 0$ ($-\pi \leq \phi_\omega \leq \pi$), les paramètres optiques p_i sont les zéros de la fonction $\xi(p_i) = \sum_q \phi_\omega(\lambda_q, p_i)^2$.

Le type et le nombre de paramètres à déterminer par la recherche du zéro est limité par le nombre de λ_q mesurables dans l'intervalle du spectromètre et par sa résolution. Le nombre de λ_q^0 mesurables au contact mica/mica est d'autant plus grand que l'épaisseur Y des feuillets de mica est grand. Typiquement on mesure 3 doublets au contact, soit un total de 6 franges, avec lesquelles on détermine l'épaisseur Y des micas, leur type (marron ou vert) et l'angle ψ formé par les axes γ des deux feuillets. Toutes les propriétés de dispersion en λ sont supposées connues [31, 32, 33]. La Fig. 3.15a,b montre un exemple d'interpolation pour les valeurs de dédoublement $\delta\lambda$ et d'inter-frange I_f au contact.

Pour des séparations $D > 0$ on ne mesure que 2 doublets, pour ne pas allonger les temps d'acquisition. Avec seulement 4 franges, on n'arrive pas à déterminer à la fois l'épaisseur, l'orientation de l'axe optique et les deux indices du CL. L'orientation est déterminée par la comparaison entre la courbe de dédoublement, courant sur toutes les séparations considérées, et des simulations numériques. L'incertitude dans la direction d'alignement induit une forte incertitude sur la mesure des indices et spécialement de la biréfringence, comme montré dans la Fig. 3.14.

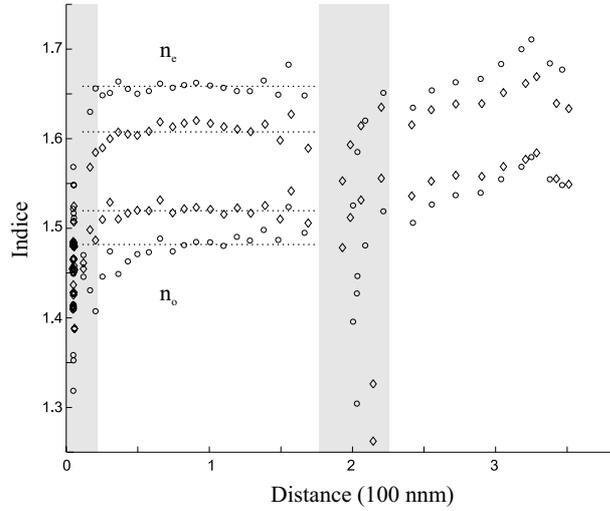


FIG. 3.14 – Mesure des indices d’un nématique planaire entre mica verts, croisés de $\psi \sim 15^\circ$. Les indices dépendent de l’orientation supposée de l’axe optique par rapport aux axes du mica : (\diamond) axe optique parallèle à un des axes γ . (\circ) Axe optique à 30° d’une des γ . Bandes grises verticales : zone d’instabilité de la routine de minimisation.

Même avec cet avertissement, la stabilité de la routine de minimisation et la résolution avec laquelle on arrive à déterminer n et δn résultent limitées. Le nombre de point fixes (λ) disponibles pour l’interpolation est à peine supérieur au nombre de paramètres à déterminer. En plus certains paramètres ont des effets similaires sur la résonance et le résolution peut ne pas être suffisant à attribuer univoquement les comportements observés. Il y a enfin une instabilité typique dans les courbes d’indice $n(D)$, qui se manifeste à des longueurs d’onde particulières, comme montré dans la Fig. 3.14. Cet comportement est déjà manifeste pour des liquides isotropes (Fig. 3.15f) et peut fausser parfois complètement les courbes d’indice dans les CL.

A cause de ces limitations, l’étude des courbes d’indices et de biréfringence sera présentée seulement pour quelque cas où l’optique était particulièrement bien définie (franges propres, erreur négligeable dans la mesure des paramètres de contact, etc.). Dans le cas général la résolution du spectromètre est suffisante seulement à comparer globalement les courbes de dédoublement et d’interfranges aux simulations.

Dans la Fig. 3.15 nous résumons les passages suivis pour mesurer les indices (mesure de test sur n -hexadecane à température ambiante). D’autres courbes d’indices expérimentales seront donnés au chap. 4 pour les CL.

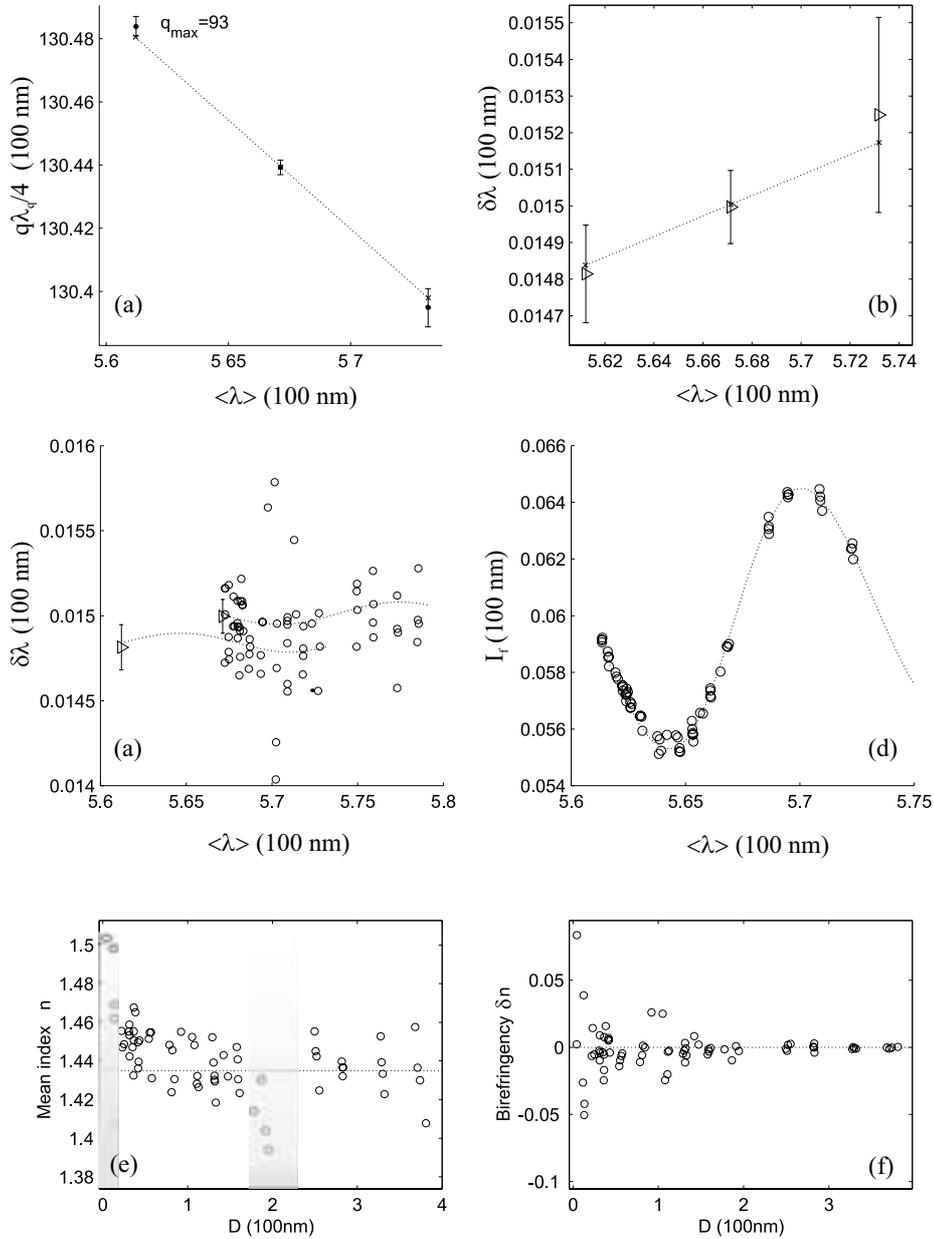


FIG. 3.15 – Test de la routine de minimisation avec du n -hexadecane à température ambiante. (a) Interpolation de l'épaisseur optique moyen des miccas $q < \lambda/4 > = < n_m(\lambda)(Y + Y_\alpha(\lambda)) >$ au contact (\triangleright), pour différents ordres de résonance q . La ligne continue passe par les points de résonance (\times), simulés avec les valeurs de Y, ψ, n_m et δn_m trouvées par la routine de minimisation. La pente de la ligne est due à la dispersion en λ de n_m et Y_α . (b) Dédoublage au contact. (c, d) Dédoublage et interfrange pour un épaisseur D d'hexadecane. Ligne en pointillé : simulation pour $\delta n = 0$ et $n = 1.435 \pm 0.01$. (e, f) Courbe d'indice et de biréfringence. En pointillé : $n = 1.43 \pm 0.01$ (par refractométrie : $n = 1.4342 \pm 0.0001$). Bandes grises verticales : zones d'instabilité numérique.

3.6 Conclusions

La méthode des matrices présentée dans ce chapitre constitue le point de départ pour l'interprétation des courbes de force dans des nématiques thermotropes, présentée dans les deux prochains chapitres.

La comparaison entre les longueurs d'ondes de résonance simulées et les valeurs mesurées expérimentalement permet d'identifier la configuration du directeur dans l'épaisseur de confinement. Cette caractérisation optique préliminaire permet de valider certaines hypothèses sur l'alignement du nématique, qui étaient données *a priori* auparavant [17, 18, 19], ou vérifiées dans des conditions particulières [20].

On peut étudier l'influence de la biréfringence et de l'alignement du CL sur la carte de conversion et étudier la validité des mesures "standard" d'épaisseur et d'indice. Par exemple, la mesure d'indice dépend beaucoup de la configuration du CL et il faut au moins déterminer la direction d'alignement au préalable. L'effet sur la mesure de distance sera étudié au chap. 4

La méthode, associée à une routine de minimisation, permet en principe de déterminer tous les paramètres optiques du CL (épaisseur, indice optique, biréfringence, distorsion dans l'épaisseur, alignement moyen) pour chaque valeur de séparation. La fiabilité et la stabilité des routines de minimisation dépendent de la précision et de la complétude avec laquelle on mesure le spectre de résonance transmis par l'interféromètre. La mesure manuelle de la position des franges, faite à l'oculaire du spectromètre, ne satisfait pas ces critères et un montage spécifique, du type e-SFA [60, 61], serait beaucoup mieux adapté.

Chapitre 4

Forces à longue portée dans un nématique planaire

Dans ce chapitre nous présentons un étude SFA des propriétés structurales des nématiques soumis à une déformation de torsion, imposée par des directions d'ancrages planaires croisées sur les surfaces de mica.

Il existe d'autres travaux de SFA sur des nématiques torsadés, qui se sont aussi intéressés aux forces élastiques à longue portée [17, 18, 19, 20], mais surtout à la stratification près des parois [17, 18, 19, 21] et aux propriétés de friction anisotropes de ces matériaux [18, 19, 21, 22, 23].

Nous nous sommes concentrés sur la mesure des forces élastiques, liées à la longue portée de l'ordre nématique. En particulier, nous avons attaché plus d'importance aux effets optiques induits sur la résonance FECO par la biréfringence du nématique. La configuration du directeur est identifiée avant d'interpréter la courbe de force, grâce à la méthode des matrices présentée au chap. 3. Ceci nous a permis de vérifier certaines hypothèses sur la direction de l'ancrage et sur l'alignement des axes optiques du nématique et du mica, qui étaient seulement admises dans les travaux précédents [17, 19, 20].

4.1 Matériaux

Les nématiques utilisés sont le 5CB (4'-n-Pentyl-4-Cyanobiphenyl, Merck) et le ME10.5, aussi connu comme ZLI-0245 (4'-n-Pentylphenyl-4-Methoxybenzoate), synthétisé au Centre de Recherche "Paul Pascal" par le Dr. T. Nguyen.

Le 5CB est un nématique très connu. Les indices optiques extraordinaire n_e et ordinaire n_o sont donnés dans le tableau 4.1 (Merck et ref. [68]). Dans le même tableau on compare les indices du ME10.5 obtenus dans la littérature [67] avec la biréfringence $\delta n = n_e - n_o$, que nous avons mesuré par conoscopie sur un échantillon homéotrope (J. C. Rouillon, CRPP).

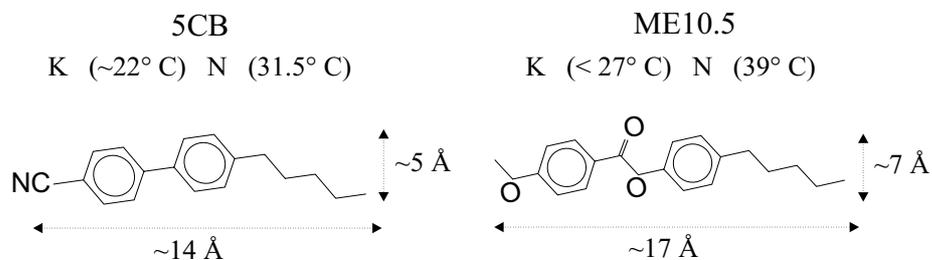


FIG. 4.1 – Structure et transitions de phase du 5CB [4, 66] et du Me10.5 [67].

5CB	@577 nm	@577 nm	ME10.5	@589 nm	@589 nm		@633 nm
T (°C)	n_e	n_o	T (°C)	n_e	n_o	T(°C)	δn
0,0	1,7607	1,5378	29	1,649	1,513	27,0	0,1371
14,0	1,7428	1,5335	31	1,645	1,514	28,0	0,1320
20,0	1,7304	1,5335	33	1,643	1,514	29,0	0,1335
25,0	1,7201	1,5353	35	1,639	1,515	30,0	0,1270
30,0	1,7044	1,5390	37	1,633	1,515	31,0	0,1250
32,0	1,6919	1,5429	39	1,629	1,517	32,0	0,1190
33,7	1,6850	1,5455	41	1,620	1,519	33,0	0,1180
35,0	1,6670	1,5570	42	1,613	1,522	34,0	0,1140
35,5	1,5898	1,5898	42,7	1,550	1,550	35,0	0,1100
40,0	1,5898	1,5898	45	1,549	1,549	36,0	0,1045
			48	1,548	1,548	37,0	0,1000
			53	1,546	1,546	38,0	0,0800

TAB. 4.1 – Indices optiques et biréfringence du 5CB et du ME10.5.

La transition de phase $N \rightarrow I$ du ME10.5 est observée à une température plus basse d'environ 3°C que celle donnée dans la ref. [67], peut être à cause d'une différence de pureté.

4.2 Élasticité et ancrage

En l'absence de contraintes externes appliquées au nématique, la configuration du directeur \mathbf{n} est uniforme. Si on impose des contraintes, tel un champ électrique ou magnétique externe, le directeur peut subir une distorsion dans le volume. La *théorie élastique* des nématiques montre que toute distorsion peut être considérée comme la combinaison de trois modes fondamentaux, dits de *splay*, *twist* et de *bend* (Fig. 4.2) [2]. A chaque mode correspond un terme indépendant dans l'expression de la densité d'énergie libre \mathcal{E} , avec une constante élastique associée notée respectivement K_1, K_2 et K_3 . [2] :

$$\mathcal{E}(\mathbf{n}) = \frac{K_1}{2}(\nabla \cdot \mathbf{n})^2 + \frac{K_2}{2}(\mathbf{n} \cdot \nabla \times \mathbf{n})^2 + \frac{K_3}{2}(\mathbf{n} \times \nabla \times \mathbf{n})^2 \quad (4.1)$$

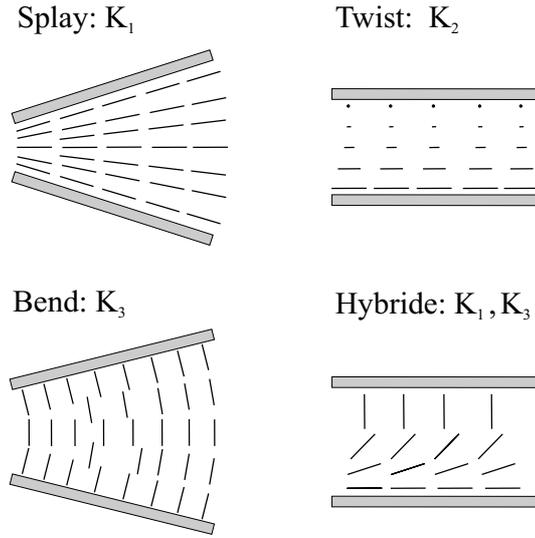


FIG. 4.2 – Les trois types fondamentaux de distorsion (splay, twist et bend), avec un exemple de distorsion hybride splay-bend.

Pour la plus part des nématiques l'intensité des constantes élastiques décroît selon l'ordre $K_3 > K_1 > K_2$ et varie significativement avec la température [69].

Pour le 5CB à 27°C : $K_1 = 6 \times 10^{-12}$ N, $K_2 = 3 \times 10^{-12}$ N et $K_3 = 7 \times 10^{-12}$ N [69]. On ne connaît pas les constantes élastiques du ME10.5, mais on suppose qu'elles sont du même ordre de grandeur que celles du 5CB à une distance comparable de la transition nématique-isotrope.

Soit \mathbf{n}^s le directeur en un point de l'interface entre le nématique et un autre matériau (Fig. 4.3) et soient θ^s et ϕ^s les angles *zénithal* (polaire) et *azimutal* qui le définissent. Si la surface est anisotrope (dans ses propriétés cristallines, chimiques ou topographique), le nématique aura tendance à s'aligner suivant une direction privilégiée, dite *direction d'ancrage*, qui minimise les interactions (anisotropes) entre les molécules du nématique et la surface.

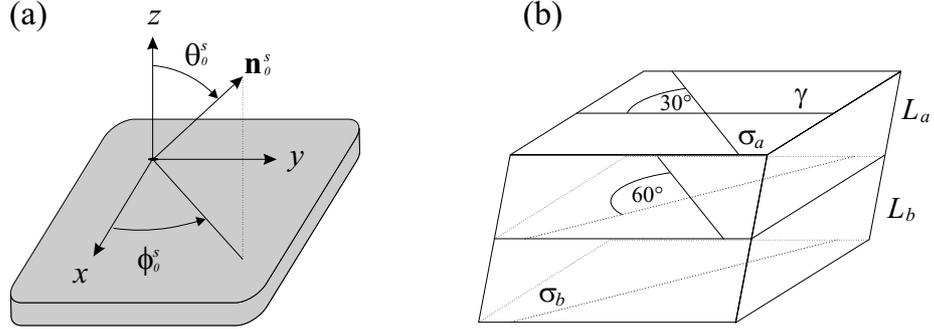


FIG. 4.3 – Directions d'ancrage sur une surface de mica muscovite. (a) Définition des angles zénithal θ_0^s et azimutal ϕ_0^s de la direction d'ancrage \mathbf{n}_0^s à l'interface. (b) Éléments de symétrie du mica muscovite. L'orientation du miroir de symétrie σ change de 60° en passant d'une couche de type L_a à la couche adjacente de type L_b .

La direction d'ancrage est définie par un vecteur unitaire \mathbf{n}_0^s , spécifié par les angles θ_0^s et ϕ_0^s (Fig. 4.3a). On appelle *homéotrope*, *planaire* et *oblique* (ou “tilté”) les ancrages qui correspondent respectivement à $\theta_0^s = 0, \pi/2$ et $0 < \theta_0^s < \pi/2$. Les ancrages planaires et obliques peuvent être *monostables* s'il n'y a qu'une seule direction d'ancrage préférée ϕ_0^s , *multistables* s'il y a plusieurs directions azimutales équivalentes, ou encore *dégénérés* si l'angle azimutal est libre.

Puisque \mathbf{n}_0^s correspond à un minimum d'énergie, pour faire dévier le directeur de surface d'une quantité $\delta\mathbf{n}^s$ de la direction \mathbf{n}_0^s il faut payer une *énergie d'ancrage* (par unité de surface) $\Gamma(\mathbf{n}_0^s, \delta\mathbf{n}^s)$. Lorsque $\delta\mathbf{n}^s$ est petit, on utilise normalement un développement de Γ en polynômes de Legendre du premier ordre autour de \mathbf{n}_0^s , appelé “approximation de Rapini-Papoular” [24] :

$$\Gamma(\mathbf{n}_0^s, \delta\mathbf{n}^s) = \frac{W_\theta}{2} \sin^2 \delta\theta^s + \frac{W_\phi}{2} \sin^2 \delta\phi^s \quad (4.2)$$

Les coefficients W_θ et W_ϕ sont appelés *forces d'ancrage*, zénithale et azimutale respectivement.

L'ancrage des nématiques sur le mica est connu à l'échelle macroscopique depuis les travaux de Mauguin au début des années 1900. Le mica muscovite est un cristal biaxe, stratifié en couches d'épaisseur $\sim 10 \text{ \AA}$ (voir chap. 1, §2). Les couches possèdent les mêmes éléments de symétrie, en particulier un miroir σ . L'orientation des miroirs σ par rapport à l'axe optique γ change de 60° d'une

couche à l'autre (Fig. 4.3).

L'ancrage des nématiques sur le mica est déterminé surtout par l'orientation du miroir de symétrie de surface. En particulier, sur une feuille de mica muscovite fraîchement clivé, l'ancrage du 5CB est planaire monostable ($\theta_o^s = \pi/2$), parallèle à σ [55, 56].

Les études de microscopie optique [55] et de génération de deuxième harmonique [56, 58] montrent que l'ancrage du 5CB sur le mica muscovite est très sensible à la structure microscopique de la première couche de molécules adsorbées à l'interface nématique /mica. Si des petites molécules présentes dans le milieu (eau, éthanol et autres solvants) se co-adsorbent sur le mica, elles perturbent la distribution d'orientation des molécules de nématique à la surface et on observe une série de transitions d'ancrages, induites par l'adsorption progressive des contaminants. La première transition, correspondant au plus petit taux d'adsorption, fait changer la direction d'ancrage de 90° . Dans l'état final, le directeur n'est plus parallèle au miroir σ , mais perpendiculaire.

Pour éviter les transitions, les surfaces de mica utilisées pour l'étude des nématiques sont manipulées avec beaucoup de précaution. Le mica est très hydrophile et la vapeur d'eau s'adsorbe très rapidement sur des feuilles fraîchement clivées. Le clivage et l'exposition à l'air sont faits donc dans des temps les plus courts et aux taux d'humidité les plus bas. Après avoir introduit les micas dans le SFA et avant d'introduire le nématique entre les surfaces, on purge à l'azote N_2 le SFA pendant au moins 1h, afin d'assécher le mica d'éventuelles couches d'eau adsorbées.

4.3 Torsion imposée par les surfaces de mica

On réalise une configuration planaire torsadée en introduisant une goutte de nématique entre deux surfaces de mica propres et sèches. Le 5CB s'aligne planairement sur le mica, comme cela a été montré par des travaux d'optique [55, 56] et de génération de deuxième harmonique [58]. L'ancrage du ME10.5 est aussi planaire, comme on peut l'observer au microscope et comme on a pu le vérifier également lors des mesures de SFA.

L'angle de torsion ϕ_0 entre les directions d'ancrage est déterminé à la fois par la façon dont on clive les feuillets de micas et dont on les colle sur les lentilles cylindriques. On a montré (§1.2) qu'en général les axes optiques γ des feuillets forment un angle ψ . On peut aligner ces axes en cherchant le maximum de dédoublement $\delta\lambda$ des franges de contact ($\delta\lambda \propto \cos \psi$, voir aussi §3.2.1). Cependant cette procédure d'alignement ne correspond pas pour autant à aligner les miroirs de symétrie σ , qui ne sont pas parallèles aux axes γ (Figs. 4.3 et 4.4).

Les feuillets de mica sont découpés à partir d'une même feuille d'épaisseur uniforme. On évapore en suite une couche d'argent sur une face des feuillets correspondant à la *même face* de la feuille initiale de découpe (Fig. 4.4). Cette procédure tend alors à produire un angle de torsion $\phi_0 = |\psi \pm 30^\circ|$ entre les

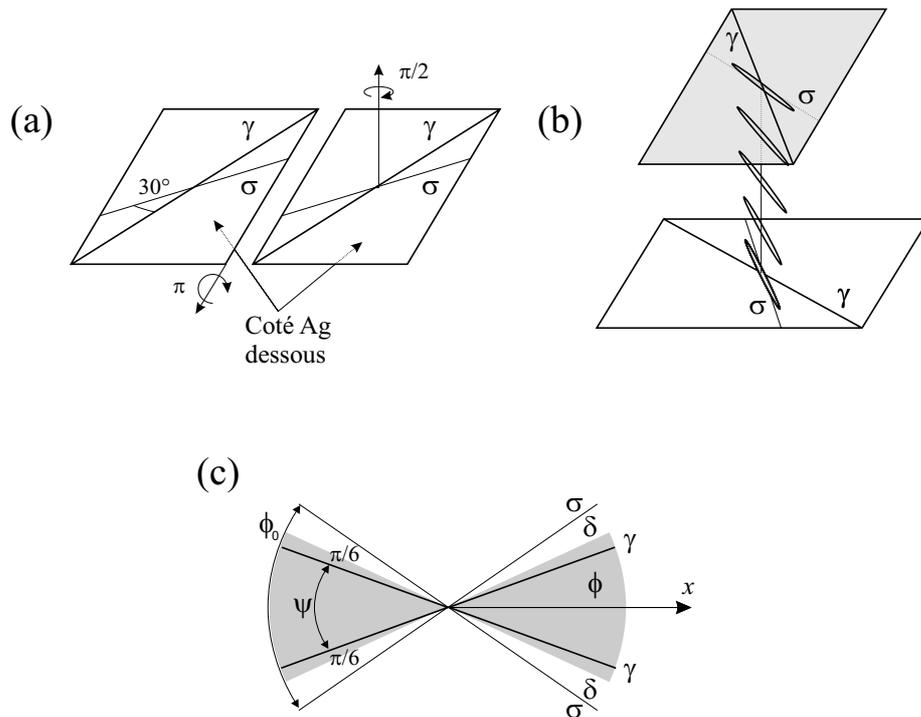


FIG. 4.4 – Procédure de clivage, découpe et assemblage des feuillets de mica et orientation finale des directions d’ancrage.

(a) Clivage et découpe : deux feuillets alignés suivant leur bord le plus long ont les axes γ et les miroirs σ parallèles (voir aussi §1.2, Fig. 4).

(b) Assemblage : on retourne l’un des feuillets sur le bord le plus long et on fait tourner l’autre de 90° autour de la normale, pour pouvoir les coller sur les lentilles cylindriques avec leurs génératrices croisées.

(c) Orientation finale (vue de dessus) : les axes γ forment un angle ψ et les miroirs σ imposent un angle de twist $\phi_0 = \psi \pm \pi/3$. Le signe dépend de la direction de σ par rapport à γ et à la bissectrice x de ψ . Pour un nématique confiné entre les deux feuillets, le twist effectif est $\phi = \phi_0 - 2\delta < \phi_0$, où δ est la déviation du directeur de surface de la direction d’ancrage, due à une valeur finie des forces d’ancrage.

miroirs σ .

Le signe \pm est déterminé par l'orientation des miroirs σ par rapport aux axes γ sur la face propre (non argenté) de chaque feuillet (Fig. 4.4). Cette orientation n'est pas connue *a priori*, mais peut être déduite seulement *a posteriori*, par la mesure des effets induits sur la résonance FECO et/ou sur la courbe de force.

On ne peut pas exclure pendant le clivage de ne pas avoir laissé des marches cristallographiques à la surface des feuillets. Une différence de quelques dizaines d'ångströms d'épaisseur n'est pas détectable à l'œil et pourrait alors entraîner une différence de 60° dans l'orientation des σ . Néanmoins, les marches cristallographiques seraient visibles au spectromètre et produiraient des domaines d'alignement différent du nématiques sur les feuillets, chaque domaine correspondant à un plan de clivage différent (L_a ou L_b dans la Fig. 4.3). Ceci est toutefois très rarement observé.

4.4 Modèle élastique

Si on introduit du nématique entre deux surfaces de mica qui imposent une torsion ϕ_0 , on crée une configuration torsadée (Fig. 4.4). On se limite pour l'instant à considérer une géométrie plan-plan, qui est l'approximation d'ordre zero pour la géométrie de confinement à cylindres croisés autour du point de contact (§1.1.1). L'énergie libre de distorsion par unité de surface dans l'approximation de Rapini-Papoular est la suivante :

$$E(D, \phi) = \frac{K_2}{2} \left(\frac{\phi^2}{D} + \frac{2 \sin^2 \delta}{L_\phi} \right) \quad (4.3)$$

où D est la séparation entre les parois de micas, δ la déviation du directeur de surface de la direction d'ancrage σ et $\phi = \phi_0 - 2\delta$ l'angle de torsion effectif réalisé dans l'épaisseur. La quantité $L_\phi = K_2/W_\phi$ est appelée *longueur d'extrapolation* azimutale de l'ancrage planaire [2] et fixe la force de l'ancrage. Si l'ancrage est infiniment raide ($W_\phi = \infty$, $L_\phi = 0$) l'énergie se réduit au premier terme, avec $\phi = \phi_0$ constant quelle que soit D .

La relation qui lie ϕ à D , obtenue par l'équation d'Euler-Lagrange $\partial E/\partial \phi = 0$, est donnée par la formule suivante et illustrée dans la Fig. 4.5 :

$$\frac{\phi}{D/L_\phi} = \frac{\sin(\phi_0 - \phi)}{2} \quad (4.4)$$

La Fig. 4.5 montre aussi la dépendance en D de l'énergie E et du pitch $q = \phi/D$, qui détermine les propriétés de résonance FECO de l'échantillon (chap. 3, sec. 3). L'effet principal d'une force d'ancrage finie ($L_\phi > 0$) est que $\phi < \phi_0$ et que $\phi \rightarrow 0$ pour $D \rightarrow 0$.

Dans la limite $D \rightarrow 0$ le pitch q et l'énergie E tendent vers un maximum fini : $E(0) = W_\phi \sin(\phi_0/2)^2$ dans l'approximation de Rapini-Papoular. Pour comparaison, si la force d'ancrage était infinie ($L_\phi=0$), q et E auraient divergé avec

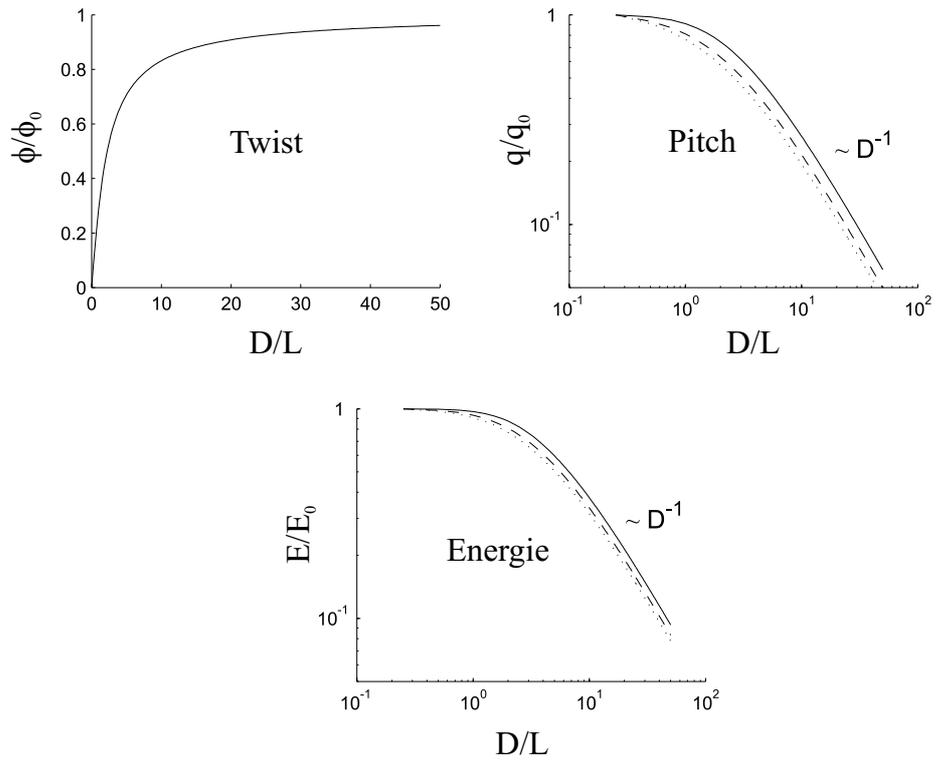


FIG. 4.5 – Twist ϕ , pitch q et énergie libre E normalisés par rapport à leur maxima en $D = 0$, en fonction de la distance normalisée D/L_ϕ , pour $\phi_0 = \pi/2$ (ligne continue), $\phi_0 = \pi/3$ (tirets), $\phi_0 = \pi/6$ (pointillé). La fonction ϕ/ϕ_0 varie très peu avec ϕ_0 .

une loi en D^{-1} pour $D \rightarrow 0$.

Lorsque $D \rightarrow 0$, la déviation δ de la direction d’ancrage tend vers un maximum $\phi_0/2$. Si l’angle ϕ_0 est petit, l’approximation de Rapini-Papoular est valable pour n’importe quelle valeur de D . Si au contraire ϕ_0 est grand, le maximum de déviation est grand aussi et l’approximation de Rapini-Papoular n’est plus valable dans la limite $D \rightarrow 0$. Dans ce cas des termes d’ordre supérieur dans le développement de l’énergie d’ancrage pourraient être requis.

Une autre approximation introduite dans l’expression de l’énergie libre (4.3) est que la portée de l’interaction nématique/mica, responsable de l’ancrage, soit négligeable. Ceci pourrait ne pas être vrai aux échelles nanométriques de mesures faites avec un SFA. Il a été montré que dans le cas d’une portée finie l’énergie libre aurait une forme différente et que le pitch ne serait pas uniforme dans l’épaisseur [65]. Le directeur en proximité des surfaces serait plus “rigide” et donc le taux de rotation moins fort. Les mesures FECO et de force avec le SFA ne permettent pas pour l’instant de rendre compte de tels effets.

La géométrie en cylindres croisés du SFA introduit des complications supplémentaires pour le calcul de la force par rapport à l’approximation plan-plan considérée jusqu’à présent. La direction d’ancrage planaire σ varie en trois dimensions, dû à la courbure des parois (Fig. 4.6), et introduit des forces supplémentaires de splay/bend. Dans le cas d’une goutte de nématique, il faut considérer une interface supplémentaire de plus dans le problème : la surface libre de la goutte, sur laquelle l’ancrage du 5CB et du ME10.5 est homéotrope [4].

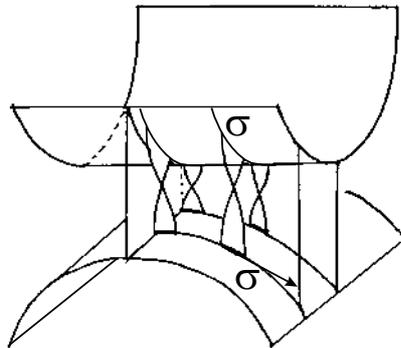


FIG. 4.6 – Exemple de déformation de twist dans un confinement de cylindres croisés (directions d’ancrage σ perpendiculaires aux génératrices des cylindres).

Prendre en compte toutes ces conditions aux parois pour déterminer la configuration exacte du directeur serait très difficile d’un point de vue analytique. Dans la littérature le problème a été considéré théoriquement pour des conditions d’ancrage fortes dans des cas particulièrement simples [70, 71]. L’effet de l’ancrage n’a été pris en considération que pour des surfaces courbes isolées [72].

Dans cette thèse nous n'avons pas essayé d'aborder la solution exacte de la force élastique, mais nous avons considéré seulement l'applicabilité de la formule de Derjaguin (voir aussi la ref. [17]).

On peut légitimement négliger les variations horizontales du directeur par rapport aux variations verticales. On néglige aussi les distorsions de splay/bend résiduelles dues à la courbure : l'angle associé est seulement important à des distances $r \sim R \sim 2$ cm du point de contact, où l'épaisseur t est trop grande pour que la force élastique (en $1/t$) soit mesurable. Si on considère la géométrie de confinement locale comme une géométrie de sphère-plan ou de sphère-sphère, la déviation est significative seulement à des distances $r \sim R$ (§1.1). On suppose enfin que les distorsions au bord de la goutte, de hauteur ~ 1 mm, sont indépendantes de D .

Avec ces approximations, la force est donnée par la formule de Derjaguin [17, 14], $F(D)/R = 2\pi E(D)$, où $E(D)$ est l'énergie d'interaction par unité de surface entre deux plans parallèles séparés de D (equ. 4.3). La même formule sera appliquée aussi aux conditions d'ancrage hybride planaire/homéotrope considérées au chap. 5. Elle ne s'applique pas aux configurations uniformes et notamment à la configuration homéotrope [17, 70], parce que dans ce cas les forces dues à la courbure de la géométrie sont a priori les seules à être présentes.

4.5 Résultats expérimentaux 5CB

Après avoir mesuré les valeurs des longueurs d'onde de résonance au contact mica/mica, on introduit une goutte de 5CB en phase nématique (volume typique $100 \mu\text{l}$) avec une pipette Pasteur. La distance entre les surfaces de mica est autour de 1 mm et le 5CB remplit l'épaisseur par capillarité. Les surfaces sont enfermées dans la chambre étanche du SFA, avec un pot de P_2O_5 pour garder le taux d'humidité bas. Le 5CB est utilisé tel qu'il a été fourni par Merck, sans purifications supplémentaires. L'alignement des échantillons entre les surfaces de mica est stable pendant au moins 7 jours.

Identification de la configuration

La mesure du dédoublement des franges $\delta\lambda$ montre que le 5CB entre micas nus est biréfringent. On observe des fortes variations de dédoublement et parfois des minima et des zéros (croisement entre frange β et γ), comme dans la Fig. 4.7.

A partir des valeurs de contact, on identifie le type de mica (marron ou vert) et on calcule l'angle ψ formé par les axes optiques γ des micas, mais on ne peut pas savoir *a priori* si les miroirs de symétrie σ se trouvent à l'intérieur ou à l'extérieur de ψ . Cette information est obtenue *a posteriori*, en comparant la courbe de dédoublement avec la courbe simulée, moyennant la connaissance des indices optiques du 5CB à la température et pour les longueurs d'ondes

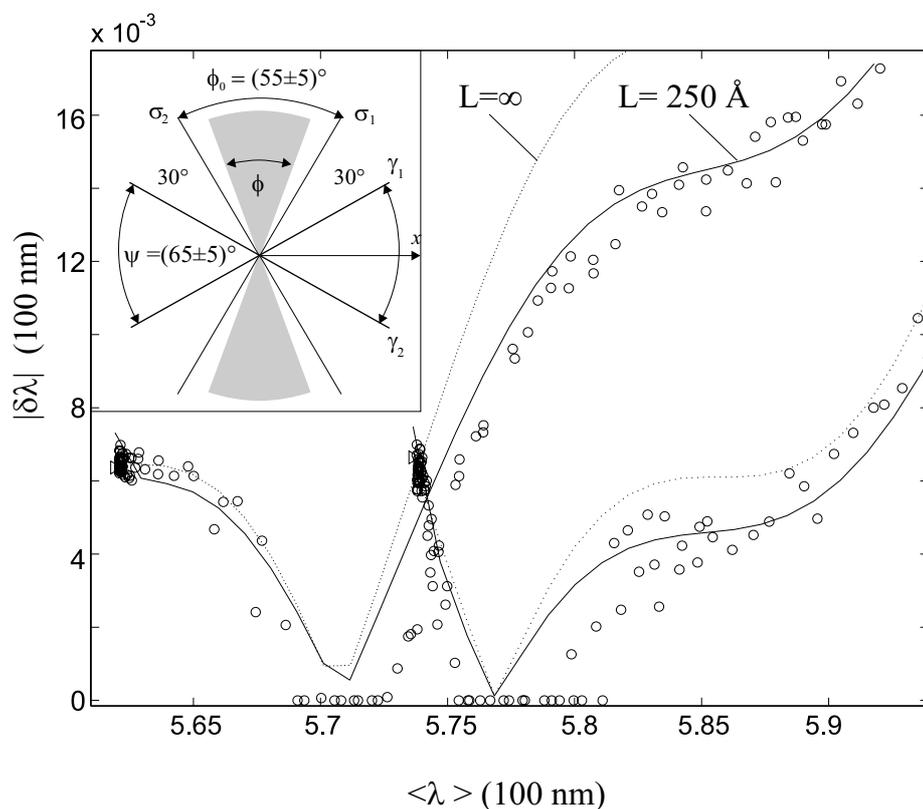


FIG. 4.7 – Exp259. Valeur absolue du dédoublement $|\delta\lambda|$ pour deux franges successives (ordres $q = 47, 46$) en fonction de la longueur d'onde moyenne $\langle \lambda \rangle$. Un total de 6 runs (in/out confondus) est montré. Remarquer le zéro de dédoublement, qui correspond à environ 1200-1500 Å pour la frange d'ordre $q = 47$ et à 800-1000 Å pour la frange d'ordre $q = 46$.

Ligne en pointillé : simulation pour 5CB planaire uniforme entre micas marrons croisés de $\psi = (65 \pm 5)^\circ$, avec $n_e = 1.712$, $n_o = 1.537$ ($T = 27.0^\circ \text{C}$). L'alignement des molécules (en gris) par rapport aux axes γ et aux miroirs de symétrie σ est montré dans l'encadré. Ligne continue : effet d'un twist imposé $\phi_0 = 55^\circ$ et une longueur d'extrapolation $L_\phi \sim 25 \text{ nm}$ dans l'approximation de Rapini-Papoular. L'accord est meilleur aux grandes longueurs d'onde (grandes distances). Symboles (\triangleright) : valeurs de contact.

considérées (§1).

Dans l'exemple de la Fig. 4.7, si les σ se trouvaient à l'intérieur de $\psi = 65^\circ$, la direction moyenne des molécules dans l'épaisseur correspondrait à la bissectrice x de l'angle ψ . Le twist imposé serait alors $\phi_0 = \psi - 60^\circ \sim 5^\circ$. Du moment qu'il y a un zéro de dédoublement (la Fig. 4.7), on peut affirmer que la direction moyenne coïncide avec la bissectrice externe, comme on l'a montré dans le paragraphe §3.2. L'angle de twist imposé est alors : $\phi_0 = \pi - \psi - 60^\circ \sim 55^\circ$. Cet exemple montre l'utilité de l'analyse optique pour préciser la conformation du nématique dans le confinement.

Dans d'autres travaux de SFA sur les nématiques torsadés [17, 19, 18] ces considérations préliminaires sur la valeur de ϕ_0 sont rarement faites explicitement [21, 20]. On ne peut pas exclure que dans l'exemple montré ici l'alignement suivant la bissectrice interne n'aurait pas été considéré.

La présence d'un twist est signalée dans la Fig. 4.7 par une valeur de $\delta\lambda$ aux grandes épaisseurs plus petite que pour une configuration planaire uniforme (sans twist). La diminution est significative jusqu'à environ 1200 Å (position du zéro sur la Fig. 4.7) et ne peut en aucun cas s'expliquer par une diminution de biréfringence δn due à la dispersion (la variation de δn est de 5% sur l'intervalle spectrale de Fig. 4.7). On peut exclure que la diminution de dédoublement soit due à la présence d'un tilt aux surfaces ($\theta_0^s < 90^\circ$, voir Fig. 4.3), parce l'ancrage planaire du 5CB sur le mica ($\theta_0^s = 90^\circ$) a été étudié en détail par microscopie optique [55, 56, 4] et par génération de deuxième harmonique [58].

On pense donc qu'il s'agit de l'effet de torsion du directeur sur la résonance optique, qui a déjà été montré dans les simulations du chap. 3 (§3.3). Si on considère aussi la torsion dans les simulations, on trouve un bon accord avec les données expérimentales, surtout aux grandes distances.

Dans la Fig. 4.8 on montre une étude similaire avec un autre échantillon, où la direction moyenne coïncide avec la bissectrice interne de ψ et en conséquence on n'observe pas de zéro ou de minimum du dédoublement $\delta\lambda$.

Pour les simulations des Figs. 4.7 et 4.8 nous avons utilisé des valeurs de longueur d'extrapolation de l'ancrage azimutales L_ϕ entre 200 et 500 Å. Pour des valeurs plus grandes, l'accord est moins bon aux grandes séparations. Pour des valeurs L_ϕ plus petites que 200 Å, l'accord est encore bon aux grandes séparations, mais il devient moins bon aux petites distances. On pense que la valeur de 200–500 Å ainsi trouvée est à considérer comme une limite supérieure pour L_ϕ , plutôt qu'une mesure précise. En fait, les mesures de force qu'on montrera dans la suite suggèrent une valeur de L_ϕ beaucoup plus petite.

Il est possible que les approximations introduites dans le modèle élastique du paragraphe §4.4 soient plus critiques pour l'optique, qui est sensible au pitch $q = \phi/D$ (Fig. 4.5), que pour la force, liée au terme élastique en $\phi^2/D = q\phi$ dans l'énergie libre (equ. 4.3). En particulier, l'approximation de Rapini-Papoular implique que le twist $\phi \propto D$ pour $D \rightarrow 0$, ce qui entraîne $q \rightarrow q_0 = \text{const.}$ Si on avait une autre forme d'énergie d'ancrage, plus "souple" par rapport à la

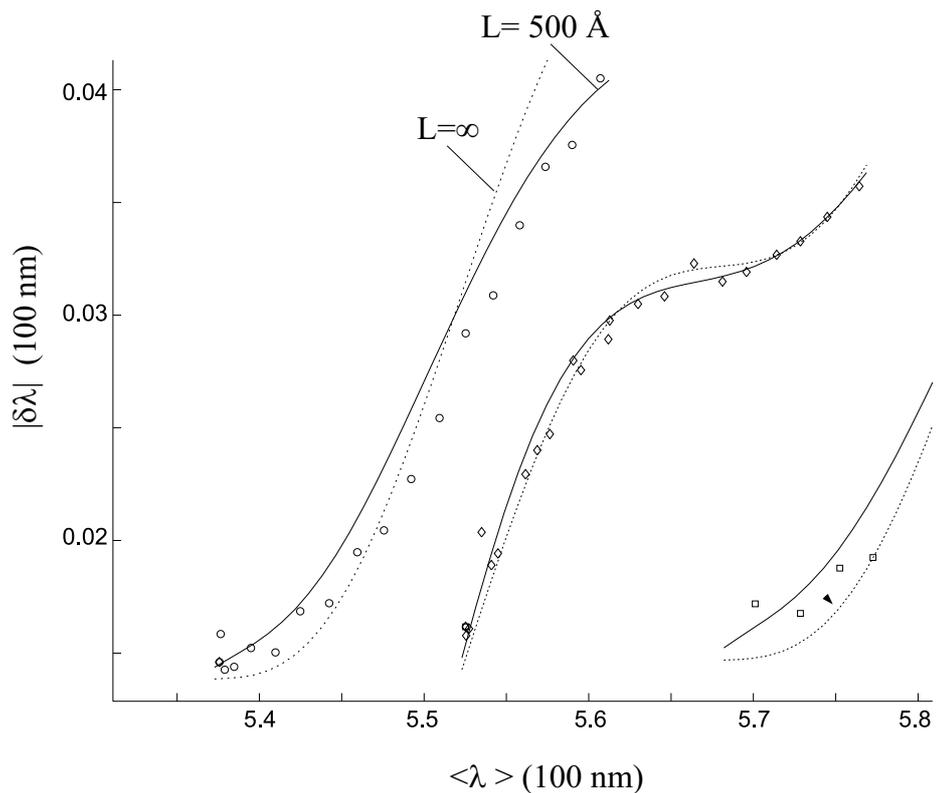


FIG. 4.8 – Exp266. Dédoublage $\Delta\lambda$ pour les franges d'ordre $q = 35$ (\circ), $q = 34$ (\diamond) et $q = 33$ (\square) en fonction de la longueur d'onde moyenne λ (1 acquisition, in/out confondus). Ligne en pointillé : simulation pour 5CB planaire uniforme entre micas verts croisés de $\psi = 20^\circ$, aligné suivant la bissectrice ($T=25.0^\circ\text{C}$, $n_e = 1.720$, $n_o = 1.535$). Ligne continue : effet d'un twist $\phi_0 = \psi + \pi/3$ avec longueur d'extrapolation $L_\phi \sim 50$ nm dans l'approximation de Rapini-Papoular. L'accord s'améliore aux grandes longueurs d'ondes.

déviations de l'ancrage δ (equ. 4.3), on pourrait avoir $\phi \propto D^\alpha$ pour $D \rightarrow 0$, avec $\alpha \geq 2$. Dans ce cas, la courbe de pitch q serait la seule à changer radicalement pour $D \rightarrow 0$ dans la Fig. 4.5 : q tomberait vers zéro au lieu d'atteindre un maximum. Au contraire, l'énergie libre atteindrait toujours son maximum, déterminé par l'énergie d'ancrage correspondante à la déviation maximale $\delta = \phi_o/2$.

En conclusion, sur l'ensemble des expériences effectuées on constate que :

- Si ψ est l'angle formé par les axes γ des surfaces de mica, l'orientation moyenne des molécules dans l'épaisseur coïncide toujours avec la bissectrice interne ou externe de ψ , car les forces d'ancrage sur les deux surfaces sont égales.
- L'ancrage du 5CB sur le mica est planaire et rien ne contredit l'hypothèse que la direction d'ancrage azimutale σ forme un angle de 30° avec l'axe γ du mica, en accord avec la littérature [55, 56, 58, 57].
- La configuration du nématique satisfait toujours la condition $\phi_0 \leq 90^\circ$, où ϕ_0 est la torsion imposée par les directions d'ancrage σ .
- Si $\psi < 30^\circ$, la condition $\phi_0 < 90^\circ$ est satisfaite seulement si l'orientation moyenne des molécules est parallèle à la bissectrice interne de ψ (Fig. 4.8). La torsion imposée est alors : $\phi_0 = \pi/3 \pm \psi$.
- Si $\psi > 30^\circ$, l'orientation moyenne peut coïncider avec la bissectrice interne ou externe (Fig. 4.7) de ψ . Cette dernière situation est préférée, si les directions d'ancrage σ se trouvent à l'extérieur de l'angle ψ . Dans ce cas on a alors : $\phi_0 = (\pi - \psi) - \pi/3 < \psi + \pi/3$.

Courbes de force

La mesure de distance utilise la méthode standard, présentée au chap. 1 (§3.1). La mesure de λ est prise sur la frange du doublet qui se déplace le moins rapidement vers le rouge avec la distance. Nous associons à cette frange l'indice ordinaire (plus petit) n_o du cristal liquide et nous calculons la séparation D à partir de l'équation de Israelachvili (equ. 1.9). Généralement cette frange correspond au déplacement de la frange β du contact mica/mica, sauf lorsqu'il se produit un croisement β/γ (zéro du dédoublement) pendant l'acquisition (voir Fig. 4.7). Dans ce cas la frange de contact β devient la frange la plus "rapide" du doublet en présence du nématique.

Nous constatons assez systématiquement la présence d'une répulsion initiale aux plus grandes séparations, comme on peut le voir dans la Fig. 4.9. La portée et l'intensité de cette force sont peu reproductibles d'une acquisition à l'autre. Un comportement similaires a été signalé aussi dans les travaux précédents de SFA sur le 5CB torsadé [17, 18, 19, 20]. Cet effet a été attribué au mouillage de la goutte de nématique sur les surfaces de mica, combiné avec la tension superficielle de l'interface nématique/air au bord de la goutte [17]. On ne peut pas exclure une contribution dynamique, liée à la viscosité relativement haute du nématique [20].

Du moment que le twist influence les longueurs d'onde de résonance λ , on s'est aussi demandé si cette répulsion à très longue portée pouvait être un ar-

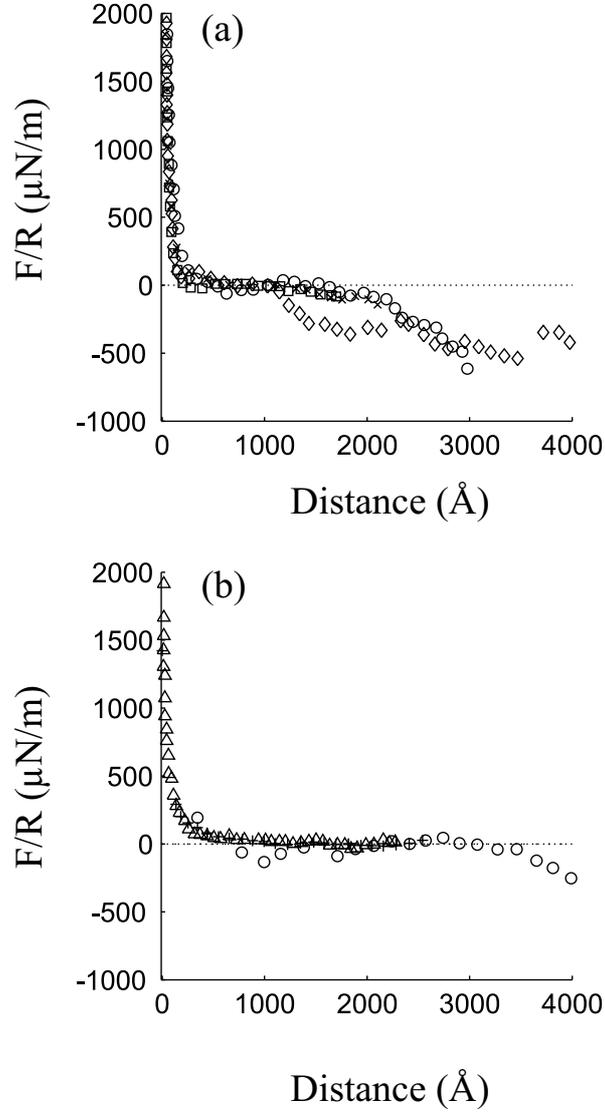


FIG. 4.9 – Exemples de profils de force à longue portée.

(a, Exp259) Force correspondante à la Fig. 4.7. Symboles $\circ, \square/+$ (in/out) : mesure sur frange β d'ordre $q = 46$. Symboles \diamond/\times : mesure sur frange γ d'ordre $q = 47$. Paramètres : ressort $k = (276 \pm 5)$ N/m, rayon $R = (1.6 \pm 0.3)$ cm, calibration moyenne des runs $C = (13.2 \pm 0.5)$ Å/V pour $1000 \text{ \AA} < D < 1500 \text{ \AA}$.
 (b, Exp250) Symboles $\circ, \nabla, \diamond/\times, \square$: mesure sur frange β avec n_o . Symboles \triangle : mesure sur frange γ avec n_e . Symbole $+$: run-out sur frange γ du run-in (\square) sur frange β . Paramètres : $k = (305 \pm 5)$ N/m, $R = (1.6 \pm 0.3)$ cm, $C = (13 \pm 1)$ Å/V.

Remarquer la répulsion initiale aux grandes séparations.

tefact induit par un mauvais calcul de la séparation D en fonction de λ . On a d'abord vérifié que le choix de la frange pour mesurer la distance D (frange lente ou rapide du doublet), produit des effets négligeables sur la courbe de force. De plus, on a vérifié que l'erreur dans la mesure standard de $D(\lambda)$ par rapport à la carte de conversion simulée, incluant le twist, est de l'ordre de 10 Å. L'erreur induit sur la courbe de force est de l'ordre de 50 $\mu\text{N}/\text{m}$ et n'est donc pas comparable à l'intensité de la répulsion aux grandes séparations.

La présence d'une composante de force peu reproductible à longue portée rend moins précise la calibration des courbes de force et la mesure des forces élastiques. Si on considère 20 ÷ 30 $\mu\text{N}/\text{m}$ la sensibilité en force du SFA, la force élastique de torsion du 5CB pour $\phi_0 = 60^\circ$ est mesurable déjà pour $D < 2000$ Å (on suppose $L_\phi = 0$). La portée de la force élastique est alors comparable à la portée de la répulsion non-reproductible. On ne peut donc pas exclure que la procédure de calibration, qui est censée éliminer toute composante linéaire non significative à longue portée (dérives thermiques, effets de mouillage et viscosité, voir §1.4), n'élimine pas aussi une partie de la force élastique.

C'est avec cet avertissement qu'on a comparé les courbes expérimentales de la Fig. 4.10, calibrées autour de 1000 Å, à la force théorique pour un ancrage *infinitement raide* sur le mica ($W_\phi = \infty$, $L_\phi = 0$) :

$$F/R = F_0 + \pi K_2 \frac{\phi_0^2}{D - D_0} \quad (4.5)$$

Le paramètre F_0 est arbitraire, du moment que le SFA ne mesure pas des forces absolues. Le paramètre D_0 tient compte de l'incertitude dans la mesure de la séparation D , qui peut venir d'une mauvaise mesure des valeurs de contact ou d'un mauvais choix des paramètres du mica (angle ψ , indices optiques). Pratiquement D_0 ne dépasse jamais les 15 Å.

L'accord entre les données et la courbe théorique est qualitativement bon. Les diagrammes en log-log montrent que la répulsion suit une loi en D^{-1} , ce qui exclu une origine électrostatique (dépendance exponentielle en D) ou de Van Der Waals (faible, en D^{-2} et attractive à courte portée, [14]).

La force augmente avec ϕ_0 de façon cohérente (comparaison entre Fig. 4.10 *a* et *c*) et reproductible (Fig. 4.10 *a* et *b*) : plus ϕ_0 est grand, plus la portée de la répulsion est grande et plus forte est l'intensité à une séparation donnée. On remarque que l'épaisseur finale D' , correspondant à la compression maximale réalisable avec le PZT, croit aussi avec ϕ_0 : $D' \sim 0$ pour $\phi_0 = 30^\circ$ (Fig. 4.10c) et $D' = 20 \div 30$ Å pour les deux expériences à $\phi_0 \sim 55^\circ$ (Fig. 4.10a et b).

L'accord avec le modèle élastique est moins bon pour les petites valeurs de torsion imposée ($\phi_0 \sim 30^\circ$), pour lesquelles la répulsion est plus intense que prévu (Fig. 4.10c). Qualitativement on retrouve une dépendance de la force en D^{-1} , mais pour retrouver quantitativement la répulsion mesurée il faut considérer une torsion imposée $\phi_0 \sim 40^\circ$ (Fig. 4.10c, ligne en pointillé). On ne sait pas quelle est l'origine de ces désaccord. On reviendra sur ce point dans la section §4.9.

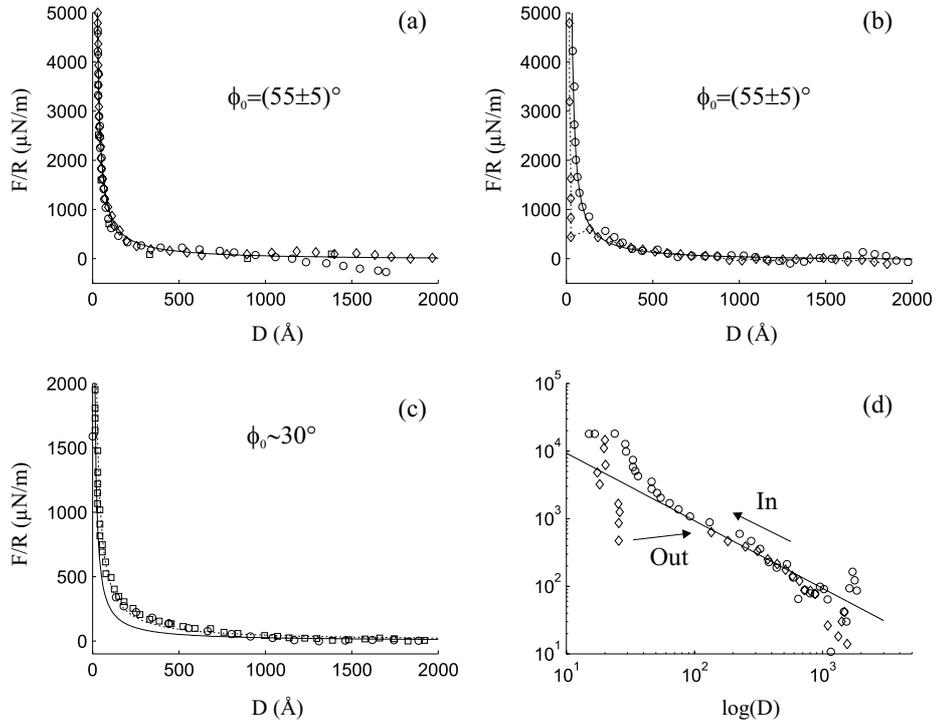


FIG. 4.10 – Profils de force dans le 5CB torsadé et comparaison avec la force élastique théorique (ligne continue)

(a, E259) Force pour la Fig. 4.9a. Courbe théorique : $\phi_0 = (55 \pm 5)^\circ$, $F_0 = -30 \mu\text{N/m}$, $D_0 = 10 \text{ \AA}$. Température : 27.20°C .

(b, E249) Analyse standard sur frange β avec n_o ou sur frange γ avec n_e . Micas marrons croisés de $\psi < 10^\circ$. Courbe théorique : $\phi_0 = (55 \pm 5)^\circ$, $F_0 = -30 \mu\text{N/m}$, $D_0 = 15 \text{ \AA}$. Paramètres : $k = (830 \pm 10) \mu\text{N/m}$, $R = (1.6 \pm 0.3) \text{ cm}$. Température : 27.00°C .

(c, E250) Force pour la Fig. 4.9b. Mica marrons croisés de $\psi = 90^\circ$. Courbe théorique : $\phi_0 \sim 30^\circ$, $F_0 = -20 \mu\text{N/m}$, $D_0 = 0$ (ligne continue). La ligne en pointillé est la force théorique pour $\phi_0 \sim 40^\circ$. Température : $T = 27.50^\circ\text{C}$.

(d, E249) Diagramme log-log de la Fig. b, montrant la dépendance en $1/D$ de la force.

On assume $K_2 = 3 \times 10^{-12} \text{ N}$ pour $T = 27^\circ$ [69].

On note aussi qu'en général la répulsion est plus forte que le modèle la prédit pour des petites séparations $D < 100 \text{ \AA}$, comme c'est montré dans la Fig. 4.10d. De plus, on observe des sauts d'instabilité dans les courbes de séparation, comme illustré dans la Fig. 4.10d. Ce comportement peut être attribué à une structuration en couches planaires, avec les molécules parallèles aux couches [17, 21]. La structuration produit des oscillations (voir chap. 2), dont l'amplitude décroît avec la torsion imposée ϕ_0 [21]. C'est probablement à cause de cette dépendance que les oscillations sont clairement identifiées seulement pour $\phi_0 \sim 30^\circ$, comme montré dans la Fig. 4.11.

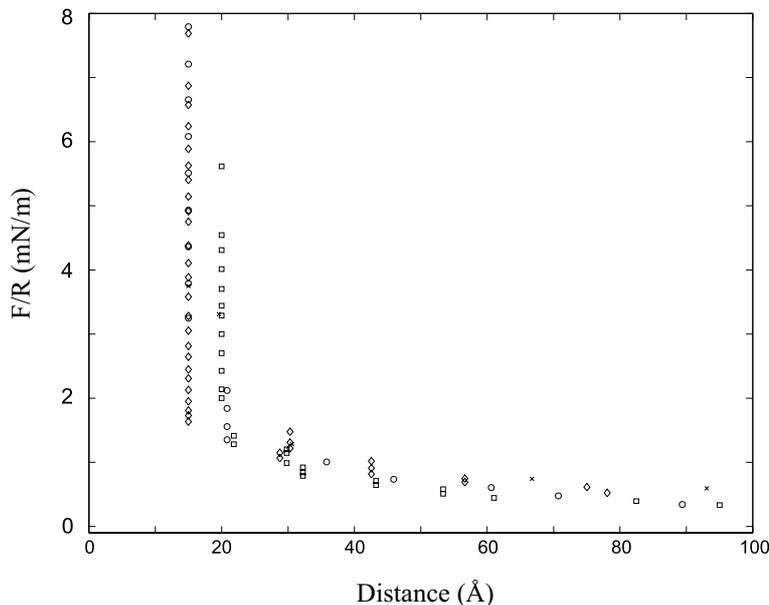


FIG. 4.11 – Structuration dans le 5CB torsadé. Les données correspondent à la Fig. 4.10c.

Il est difficile de déterminer la période des oscillations de la Fig. 4.11. On observe un saut de 5 \AA entre la première oscillation et la deuxième oscillation, qui sont le mieux définies. Le saut est d'environ 10 \AA entre les oscillations suivantes. Nous n'avons pas réellement cherché à détailler d'avantage ce point, qui a été considéré plusieurs fois dans d'autres travaux de SFA [17, 18]. Il est possible que la période de 10 \AA correspond à deux oscillations non résolue de période 5 \AA .

4.6 Résultats expérimentaux ME10.5

Pour le ME10.5 l'interprétation est plus compliquée, puisqu'on ne connaît pas la direction d'ancrage sur le mica, ni les constantes élastiques. On dispose seulement des mesures de conoscopie et des valeurs des indices optiques, données au §4.1.

Une difficulté supplémentaire a été le peu de stabilité des conditions d'ancrage dans ce système. Dans l'expérience de la Fig. 4.12, la configuration du directeur évolue dans le temps pendant environ 7 jours après avoir introduit la goutte de nématique entre les surfaces. L'état final de l'évolution est stable pendant plus que 15 jours et il correspond à une configuration planaire peu ou pas torsadée, avec l'axe optique parallèle à la bissectrice interne de l'angle ψ (Fig. 4.12).

L'évolution de l'échantillon affecte la courbe de dédoublement $\delta\lambda$ (Fig. 4.12a), mais pas l'intervalle inter-frange I_f (Fig. 4.12b). L'évolution concerne donc des paramètres optiques par rapport auxquels la courbe d'interfrange est invariante. Ces paramètres sont l'orientation moyenne des molécules dans l'épaisseur (§3.2), la biréfringence (§3.2) et l'angle de twist dans l'épaisseur (§3.3).

Nous ne sommes pas arrivé à identifier optiquement l'état initial de l'évolution par l'analyse des courbes de dédoublement. On se limite à constater que la biréfringence est élevée, mais pas autant que si l'échantillon était planaire uniforme. Comme on l'a montré théoriquement au paragraphe §3.3.5 et vérifié expérimentalement pour le 5CB, ce comportement est caractéristique d'une configuration torsadée. On peut exclure un état d'alignement oblique par rapport à la normale aux surfaces, car dans ce cas l'indice optique moyen serait différent de l'état final et cela devrait se voir dans la courbe d'inter-frange. La direction d'orientation moyenne et le twist restent toutefois non identifiés.

On observe une évolution dans le temps aussi dans les profils de force, comme on peut le voir dans la Fig. 4.13a. Dans l'état initial la répulsion aux faibles séparations est plus intense que dans l'état final. La portée de la répulsion est plus courte dans l'état initial que dans l'état final. Pour les dernières acquisitions effectuées on observe aussi un saut vers le contact d'environ 120 Å. Le contact est adhésif dans toutes les acquisitions et l'intensité de l'adhésion est reproductible $F_a \sim -2.5$ mN/m.

La force dans l'état initial semble suivre une loi exponentielle, comme on peut le voir dans la Fig. 4.13b. On retrouve ce comportement aussi avec un autre échantillon, de pureté légèrement supérieure (la température de transition N-I était plus élevée d'environ 2 degrés), pour lequel l'état initial est stable pendant plusieurs jours (Fig. 4.13b). Dans les deux échantillons on observe une structuration planaire, moins bien définie que dans le 5CB de la Fig. 4.11, avec une période des oscillation de (5 ± 2) Å.

On a essayé d'interpréter les profils de force dans l'état initial de la Fig. 4.13a par le modèle élastique du paragraphe §4.4, avec un angle de twist $\phi_0 = 75^\circ$ ($\psi = 15^\circ +$ alignement externe des directions d'ancrage, à 30° des axes γ) et par une longueur d'extrapolation finie $L_\phi \sim 30$ Å (voir equ. 4.3). Le résultat est acceptable et il est montré dans la Fig. 4.14a. La même interprétation ne marche pas toutefois pour l'échantillon de pureté supérieure de la Fig. 4.13b, pour lequel la répulsion est moins intense malgré que sous les mêmes hypothèses l'angle ϕ_0 devrait être proche de 90° .

Le même type de difficulté se rencontre aussi si on essaye d'interpréter par le

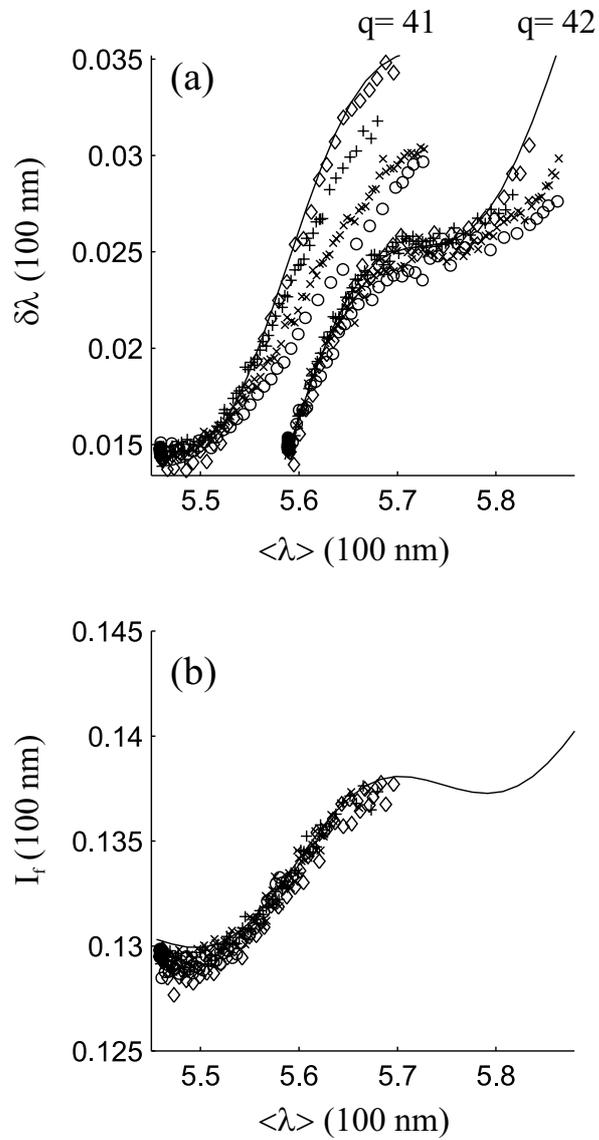


FIG. 4.12 – Exp273. Évolution dans le temps des courbes de dédoublement (a) et d'inter-franges (b). Ordre chronologique : \circ , \times , $+$, \diamond . La ligne continue est une simulation pour l'état final : CL planaire uniforme ($n_o = 1.515$, $\delta n = 0.124$, $T = 30.50^\circ\text{C}$), aligné suivant la bissectrice interne des axes γ (mica verts, $\psi \sim 15^\circ$). Remarquer l'invariance de la courbe de distance d'interfrange (b).

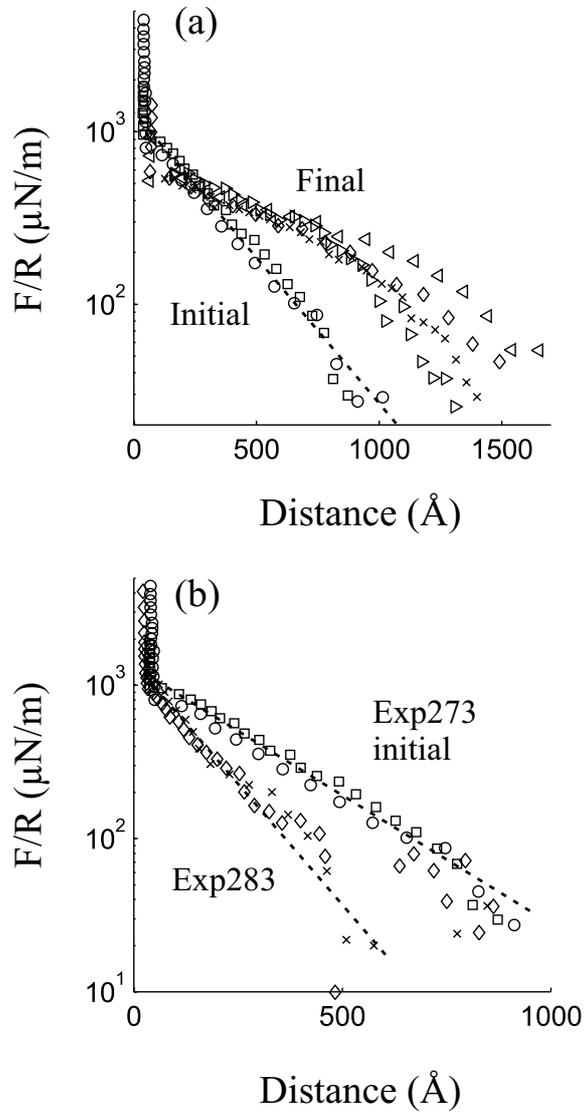


FIG. 4.13 – (a) E273. Évolution des courbes de force, correspondant à la Fig. 4.12. État initial : \circ, \square (dans l'ordre chronologique). Évolution et état final : $\times, \diamond, \triangleleft, \triangleright$. Analyse standard sur frange β (micas verts croisés de $\psi \sim 15^\circ$). (b) E273/E283. Comparaison des profils de force dans l'état initial (\circ, \square) avec la force pour un autre échantillon de pureté différente ($\psi \sim 30^\circ$, symboles \diamond, \times).

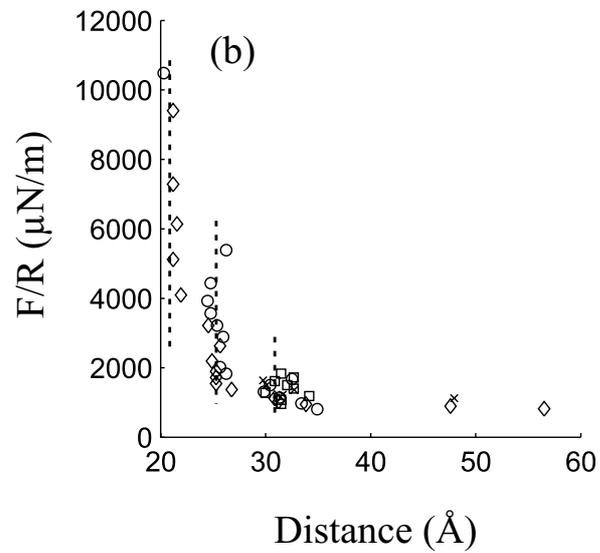
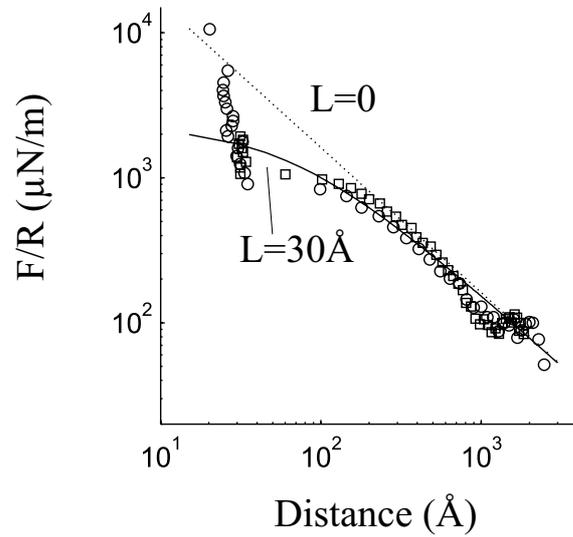


FIG. 4.14 – (a) E273. Paramétrage de la force dans l'état initial de la Fig. 4.13a par le modèle élastique (ligne continue), avec les paramètres : $\phi_0 = \psi + \pi/3 = 75^\circ$, $K = 3 \times 10^{-12}$ N, $L_\phi = 30 \text{\AA}$.
 (b) E273/E283. Structuration en couches planaires.

modèle élastique les profils de force dans l'état final de la Fig. 4.13a. L'optique de la Fig. 4.12 suggère que le twist et/ou l'ancrage azimuthal s'est réduit au cours de l'évolution, car l'état final est proche d'un planaire uniforme. La répulsion devrait être fortement réduite, alors qu'en réalité elle reste comparable à celle de l'état initial et elle possède même une portée plus longue.

L'origine de l'évolution temporelle des courbes de dédoublement et de force n'a donc pas pu être identifiée clairement. On peut supposer qu'elle est liée à une dégradation des conditions d'ancrage, induite par l'adsorption progressive de contaminants à la surface du mica. Comme on le verra dans le paragraphe suivant, cet effet peut diminuer significativement la force de l'ancrage planaire azimuthal.

4.7 Ancrage planaire avec $L_\phi \gg D$

L'effet des contaminant sur l'ancrage planaire à l'interface mica/ME10.5 a été étudié en adsorbant sur une des surfaces de mica, ou sur les deux, une monocouche hydrophobe de tensioactif cationique. Ce type de traitement donne généralement un ancrage homéotrope des nématiques sur le mica [17, 18].

Nous avons utilisé le tensioactif HTAB, qui a déjà été employé dans d'autres travaux de SFA sur les nématiques [17, 18]. Le HTAB (Hexadecyl-Trimethyl-Ammonium Bromide) est un surfactant cationique, dont la structure est montrée dans la Fig. 4.15, qui forme des micelles sphériques en solution aqueuse pour des concentrations supérieures à la "concentration micellaire critique - CMC" [53, 52, 51, 50].

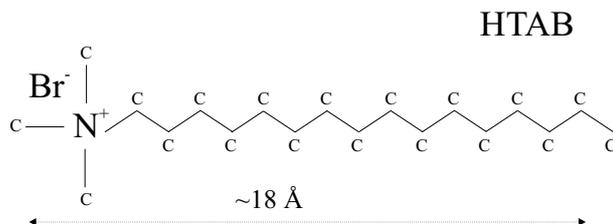


FIG. 4.15 – Le surfactant cationique HTAB.

Les micelles s'adsorbent physiquement sur une surface de mica fraîchement clivée, par substitution des ions K^+ du plan de clivage (voir paragraphe §1.2) avec la tête cationique des molécules de HTAB. L'étape finale de l'adsorption est la création d'une double couche, plus ou moins compacte suivant la concentration de la solution [53, 54, 52, 51, 50].

Si on retire doucement la surface de mica de la solution ("dipping"), en la tenant en position verticale et en évitant autant que possible toute perturbation à la surface libre du liquide, elle sort sèche et hydrophobe. La deuxième monocouche initialement adsorbée se désorbe au moment du passage de l'interface

solution/air [52].

Ancrage symétrique HTAB/ME10.5/HTAB

Les échantillons HTAB/ME10.5/HTAB ne sont pas homéotropes, mais montrent la pleine biréfringence du ME10.5 (Fig. 4.16a), mesurée par conoscopie. Le dédoublement des franges est maximal et correspond à une configuration plane uniforme, avec l'axe optique aligné suivant la bissectrice de l'angle ψ (Fig. 4.16d).

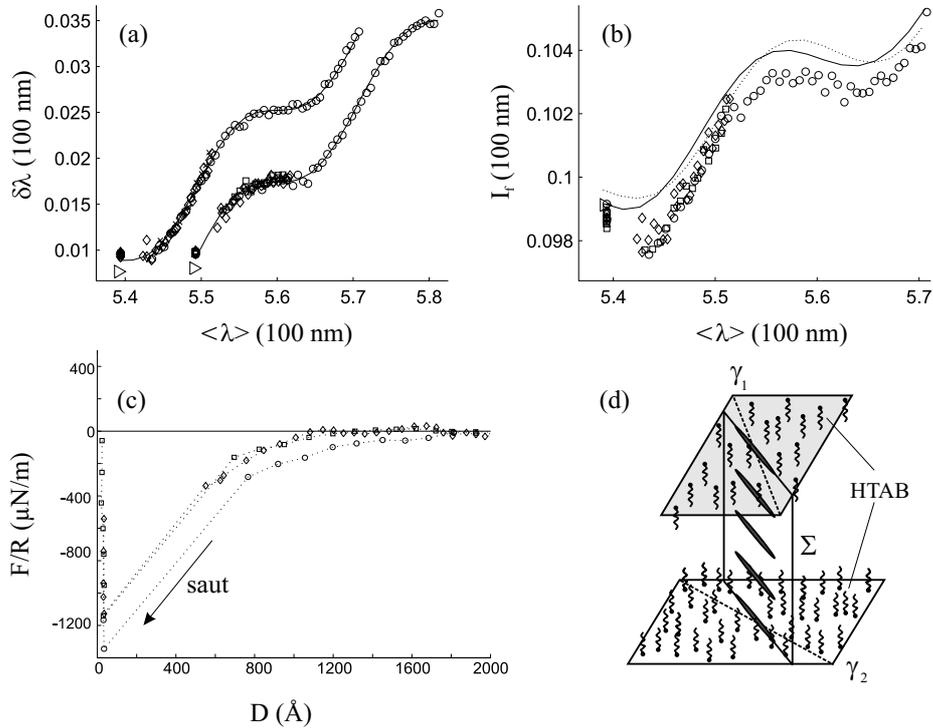


FIG. 4.16 – Exp272 (r03-05). Conditions d'ancrage symétriques HTAB/ME10.5/HTAB à $T = 28.00$ °C. Les différents symboles (\circ, \diamond, \square) indiquent des points de contact différents.

(a) Courbe de dédoublement et simulation : configuration plane entre mica marron, $\psi = (58 \pm 5)^\circ$, $n_o = 1.505$, $\delta n = 0.127$, alignement suivant la bissectrice Σ de ψ . Une couche de HTAB d'épaisseur $S = 25$ \AA et indice $n_s = 1.45$ est considérée sur chaque surface.

(b) Courbe d'interfrange. La ligne en pointillé est une simulation qui ne considère pas les couches adsorbées.

(c) Courbe de force (analyse standard sur frange β avec n_o , $k = (276 \pm 5)\text{N/m}$, $R = (1.6 \pm 0.3)$ cm, calibration $C = (10.8 \pm 0.5)$ $\text{\AA}/\text{V}$.

(d) Configuration plane uniforme utilisée pour la simulation.

La mesure de force (Fig. 4.16b) ne présente aucune répulsion. Au contraire,

on observe une attraction à longue portée, qui se manifeste par un long saut reproductible vers le contact de longueur 500-700 Å. On remarque, comme dans le cas du 5CB, la présence d'une répulsion initiale aux plus grandes distances, dont la portée et l'intensité sont peu reproductibles. Nous attribuons ce comportement aux mêmes effets de mouillage et de dynamique discutés au paragraphe §4.5 pour le 5CB.

Les couches de HTAB sont fortement adsorbées sur le mica et ne peuvent pas être expulsées ni avec la charge totale de compression applicable avec le tube PZT (compression supérieure à $10^5 \mu\text{N/m}$), ni par écrasement avec le translateur micrométriques du ressort. Le contact entre couches est fortement adhésif et on n'arrive pas à séparer les surfaces à l'aide du seul tube piezoélectrique, ce qui signifie que l'adhésion est supérieure à 10 mN/m.

L'épaisseur S des couches adsorbées peut être calculée à partir de la mesure du déplacement moyen $\langle \Delta\lambda \rangle$ des franges β et γ au contact entre couches. En fait les surfaces sont traitées *après* la mesure des longueurs d'onde au contact mica/mica. Lorsqu'on re-assemble les surfaces on ne retombe pas sur le même point de contact et la même orientation ψ entre les axes optiques. Néanmoins la quantité $\langle \Delta\lambda \rangle$ ne dépend pas de ψ si on considère les couches de HTAB homéotropes, comme on peut le voir facilement dans l'équation d'Israelachvili donnée au chap. 1, §3 [31].

L'épaisseur d'une couche ainsi calculée est $S = (24 \pm 3) \text{ \AA}$ et l'indice optique vaut $n_s = 1.47 \pm 0.05$. Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature pour une monocouche de HTAB, $S = 18 \text{ \AA}$, $n_s \sim 1.4$ [17, 54].

Si on tient compte de ces valeurs dans les simulations (chap.4, §4), on retrouve la tendance observée vers des petites valeurs d'interfrange I_f aux petites séparations, mais l'accord reste insuffisant. Pour avoir un meilleur accord il faudrait utiliser des valeurs de S trop grandes et/ou un indice n_s trop petit.

Ancrage asymétrique mica/ME10.5/HTAB

On a réalisé des échantillons mica/ME10.4/HTAB en traitant au HTAB un seul des deux feuillets de mica.

La mesure de dédoublement de la Fig. 4.17a montre que l'échantillon a une biréfringence élevée. La résolution ne permet pas de déterminer à la fois la direction d'alignement de l'axe optique et la biréfringence du nématique. Si on suppose que, comme pour le 5CB, la direction d'ancrage sur le mica non traité est parallèle au miroir σ (Fig. 4.17c), la valeur de la biréfringence est proche de la valeur maximale mesurée par conoscopie. Si la direction d'ancrage est parallèle à l'axe γ du mica non traité, la valeur de biréfringence est légèrement plus élevée, mais toujours comparable à la pleine biréfringence du ME10.5. On en déduit que l'échantillon est planaire uniforme ou faiblement twisté.

La force est très faiblement répulsive aux petites distances (Fig. 4.17b). L'épaisseur finale au contact est $D' = S = (22 \pm 5) \text{ \AA}$ et l'indice vaut $n_s =$

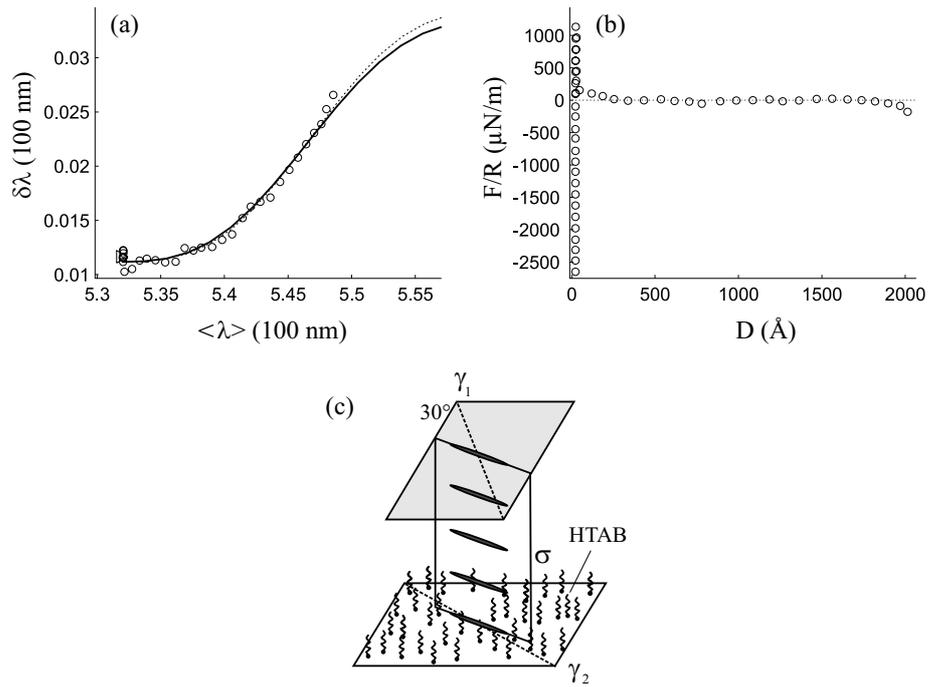


FIG. 4.17 – Exp268. Conditions d'ancrage asymétriques HTAB/ME10.5/mica à $T=27.50^\circ\text{C}$ (conoscopie $\delta n = 0.135$).

(a) Courbe de dédoublement et simulations. Ligne continue : $\gamma_1 = -30^\circ$ imposé (miroir de symétrie σ) et $\delta n = 0.127$ (mica vert, $\psi = (42 \pm 5)^\circ$, $n_o = 1.505$, $S = 25 \text{\AA}$, $n_s = 1.45$). Ligne en pointillé : $\delta n = 0.135$ fixé et $\gamma_1 = 0$.

(b) Courbe de force (analyse standard sur frange β avec n_o , $k = (276 \pm 5)\text{N/m}$, $R = (1.6 \pm 0.3)\text{cm}$).

(c) Configuration planaire uniforme alignée suivant le miroir de symétrie σ , à 30° d'un des axes γ .

1.40 ± 0.05 . Cette dernière couche adsorbée n'est pas expulsable, même à très forte compression (écrasement par le translateur micrométrique). Le contact couche/mica est fortement adhésif.

En conclusion, l'adsorption d'une monocouche de HTAB modifie les propriétés d'ancrage du ME10.5 sur le mica. L'ancrage reste planaire, mais on n'observe aucun effet (ni dans les courbes de force, ni dans les mesures interférométriques) imputable à la torsion (twist) ou comparable au comportement des échantillons mica/CL/mica. Dans l'intervalle de distances D étudiées et pour la résolution des mesures de force et interférométriques, la longueur d'extrapolation azimutale L_ϕ de l'ancrage planaire sur le mica/HTAB peut être considérée infinie. Dans la limite $L_\phi \gg D$ l'ancrage se comporte comme s'il était planaire dégénéré ($W_\phi \sim 0, W_\theta > 0$).

4.8 Discussion

Échantillons 5CB

Avec les échantillons de 5CB entre deux surfaces de mica nues nous avons mesuré une répulsion à longue portée, qui suit qualitativement une loi en $1/D$ sur quasiment tout l'intervalle de distances considérées. Nous pouvons l'interpréter comme étant une force élastique due au twist, avec une longueur d'extrapolation de l'ancrage azimutal très petite, $L_\phi \leq 10 \text{ \AA}$.

Si on considère une constante élastique de torsion $K_2 = 3 \times 10^{-12} \text{ N}$ pour le 5CB à 27°C [69], la valeur de L_ϕ trouvée correspond à une énergie d'ancrage très forte : $W_\phi > 1 \text{ mJ/m}^2$. A notre connaissance il n'y a pas d'autres mesures de W_ϕ qui contredisent ce résultat. Le même comportement est signalé, mais moins clairement identifié, dans une précédente étude SFA sur le 5CB torsadé [17]. Nous notons également que la mesure de l'ancrage azimutal du 5CB sur une surface cristalline de NaCl donne une valeur qui est aussi très élevée ($W_\phi \sim 0.1 \text{ mJ/m}^2$ [57]).

Les courbes de force sont accompagnées par des mesures d'interférométrie FECO, interprétées grâce à la méthode des matrices [59] adaptée aux nématiques torsadés (chap. 3). L'observation du dédoublement des franges et de la distance interfrange permet d'identifier la configuration du nématique dans l'épaisseur. En particulier on peut mesurer l'angle ψ entre les axes optiques des micas et déterminer la torsion initiale ϕ_0 imposée au nématique par les directions d'ancrage croisées, qui forment un angle de 30° avec les axes γ . La valeur de ϕ_0 ainsi calculée est utilisée pour interpréter les courbes de force par le modèle élastique.

La présence d'une déformation de torsion (twist) dans l'épaisseur est directement observable sur les doublets comme une diminution apparente de biréfringence de l'échantillon par rapport à la configuration planaire. Cet effet est présent au moins jusqu'à environ 1000 \AA , ce qui confirme que $L_\phi < 1000 \text{ \AA}$ (voir Fig. 4.7). Un fit des données optiques par des simulations incluant le twist donne une valeur de $L_\phi = 200 - 500 \text{ \AA}$, qui est plus grande que celle

déduite des mesures de force. La cause de ce désaccord n'est toujours pas claire. Il est possible que les approximations introduites dans le modèle élastique, et notamment l'approximation de Rapini-Papoular aux grandes déviations de la direction d'ancrage, aient un poids plus grand pour l'optique (sensible au "pitch") que pour la force (sensible au produit $\text{pitch} \times \text{twist}$). D'autres mesures sont toutefois nécessaires pour éclaircir ce point.

Un point qui rend difficile la comparaison entre les profils de force expérimentaux et le modèle est la présence d'une répulsion initiale peu reproductible aux grandes distances ($D > 1500 \text{ \AA}$). Cette force a été reportée dans tous les autres travaux SFA sur le 5CB [17, 18, 21, 19, 20]. Les forces élastiques sont à longue portée en $1/D$ et sur une grande échelle de distances elles se confondent avec d'autres forces, dues aux dérives thermiques ou aux effets de mouillage de la goutte. Puisque pour calibrer les courbes il faut supposer nulle ou constante la force aux grandes distances (voir §1.4), la procédure de calibration peut engendrer une erreur importante dans la mesure des forces élastiques. En particulier, la calibration tend à éliminer arbitrairement la composante linéaire ou lentement variable de la force élastique aux grandes distances.

On a comparé ces résultats avec les autres travaux SFA sur le 5CB en configuration torsadée [17, 21, 20, 19]. Nous allons nous référer en particulier à l'article de Horn *et al.* [17], qui montre explicitement les profils de force pour des valeurs de séparation comparables aux nôtres. Une répulsion d'origine élastique a été identifiée, qui est à longue portée et croît avec le twist imposé. Cependant, dans ce papier on observe aussi une autre force répulsive importante, qui ne semble pas varier avec le twist. L'origine de cette force supplémentaire n'a pas été identifiée.

Nous avons observé un effet similaire seulement pour les valeurs les plus petites de l'angle de torsion imposé ($\phi_0 \leq 30^\circ$, Fig. 4.10c). La répulsion mesurée est toujours plus grande que la force élastique théorique due au twist seul, comme s'il y avait une composante répulsive supplémentaire. Malgré cette contribution, on trouve toujours un accord qualitatif avec une force élastique, en particulier la dépendance en D^{-1} (voir conclusions de la section §4.5).

Les valeurs de twist que nous avons réalisé ($\phi_0 \geq 30^\circ$) sont plus grandes que celles étudiées par Horn *et al.* ($\phi_0 < 30^\circ$). Il est possible que pour des fortes torsions la force supplémentaire d'origine non identifiée décroît ou devienne moins intense que la composante élastique. On note cependant qu'il est difficile de comparer nos résultats avec les travaux précédents. Horn *et al.* n'expliquent pas comment l'angle de twist imposé ϕ_0 a été déterminé [17]. Dans d'autres travaux de SFA [21, 20], on peut trouver des considérations sur comment déterminer ϕ_0 est déterminé, mais les profils de force concernent une échelle de séparations beaucoup plus petite [21] ou beaucoup plus grande [20] que la nôtre (10-100 nm). Il est possible que dans certains cas [17, 19] la valeur de ϕ_0 ait été donnée a priori sur la base de la seule mesure optique de l'angle ψ entre les axes optiques des micras.

Échantillons ME10.5

Avec ce second nématique nous avons été capables d'obtenir des alignements planaires non torsadés sous des conditions aux limites très différentes : dans l'état final d'évolution des échantillons mica/mica (§4.6) et pour les échantillons HTAB/mica et HTAB/HTAB (§4.7). La conformation planaire est confirmée par les courbes de dédoublement optique, qui s'interprètent avec une pleine biréfringence de l'échantillon. Dans ces trois situations différentes le film n'était pas soumis ou faiblement soumis à une torsion élastique. Les profils de force à longue portée correspondant sont cependant très différents, pouvant être attractifs ou répulsifs sous des conditions symétriques. Bien que nous ne savons pas identifier de façon univoque l'origine de ces interactions, ces forces à longue portée suggèrent très fortement que selon la nature chimique des surfaces, des distributions locales autres que celles de l'ordre nématique sont induites près des parois (impuretés chargées, micro-bulles d'air ou autres [73]).

Ceci pointe également la difficulté qu'il y a à dissocier la force élastique due à une distorsion du directeur de ces autres contributions. Les portées des différentes interactions se recouvrent et les ordres de grandeur sont comparables entre eux.

Entre des surfaces de mica nues, un ancrage planaire est naturellement induit, engendrant généralement une torsion dans le film confiné. Actuellement notre analyse des courbes de dédoublement ne nous permet pas d'identifier le twist initial ϕ_0 ainsi que l'orientation de l'ancrage sur chaque surface par rapport aux axes cristallographiques des micas. Cependant les profils de force correspondant à ces situations torsadées montrent une répulsion à longue portée, qui peut être raisonnablement bien expliquée par une force élastique de torsion, avec des forces d'ancrage finies ($L_\phi = 30 \text{ \AA}$). On note cependant qu'il est tout aussi raisonnable d'ajuster ces profils de force par une simple exponentielle.

L'ancrage initial entre micas nus se dégrade après quelques jours (typiquement 7) en un ancrage planaire donnant peu ou pas de twist. Similairement, la longueur d'extrapolation azimutale semble augmenter. Ce second état apparaît stable sur plusieurs jours. Les profils de forces sont également répulsifs, de plus faibles amplitudes aux faibles séparations mais de façon surprenante de plus longue portée que dans l'état initial. Si la diminution de l'intensité de la répulsion s'explique bien pour une force élastique avec une torsion nettement plus faible, l'augmentation de la portée est en totale contradiction et doit donc être attribuée à une autre contribution.

Des effets similaires de dégradation d'ancrage ont été observés avec le 5CB sur des surfaces de mica et ont été attribués à de l'adsorption d'eau ou autres contaminants initialement dissous dans le nématique [19].

Lorsque nous avons nous-même déposé une monocouche de tensioactif sur une ou sur les deux surfaces de mica, les torsions de directeur dans le film sont également fortement réduites. On peut considérer les configurations comme planaires uniformes et non-distordues. La mono-couche de tensioactif réduit l'intensité de l'interaction entre le nématique et le mica, car il les éloigne l'un

de l'autre. De plus, la monocouche n'est probablement pas commensurée à la symétrie des surfaces de mica et tend à 'isotropiser' ce substrat. On peut donc supposer que la présence du surfactant réduit la force de l'ancrage, surtout pour la composante azimutale, qui est généralement la plus faible [24].

Pour des surfaces traitées symétriquement, une forte attraction à longue portée se manifeste et donne des sauts vers le contact à cause de l'instabilité mécanique ($dF/dD > k$, voir chap. 1 §4). La portée de cette attraction est beaucoup plus grande que ce que l'on peut espérer pour des forces de Van der Waals [14] ou des forces structurales dues à un gradient d'ordre [10]. Ce comportement attractif rappelle fortement les forces hydrophobes observées entre deux surfaces hydrophobes dans des milieux aqueux [74, 73]. En effet nous avons constaté que le ME10.5 ne mouille pas une surface de mica traitée par une monocouche de tensioactif.

Lorsque une seule surface est traitée, il n'existe plus de force à longue portée, seule une faible répulsion se manifeste à courte portée. Cette constatation est importante pour la suite de notre étude. Pour obtenir des conditions d'ancrage hybride planaire/homéotrope nous serons amenés à traiter également une seule surface avec un tensioactif légèrement différent de celui utilisé ci-dessus. Aussi nous pourrions supposer que dans de telle condition asymétrique la seule force à longue portée sera celle associée à la distorsion du directeur.

4.9 Conclusions

S'il est bien établi qu'à courte portée $D < 10$ nm, un film nématique dans une conformation planaire génère des interactions oscillantes structurales [17, 18, 21], les interactions à plus longue portée sont encore mal-caractérisées. Il est raisonnable de considérer une interaction élastique lorsque un twist du directeur est induit par des directions d'ancrage différentes sur les deux surfaces. Nous avons tenté de mettre en évidence cette force élastique et nous trouvons effectivement que dans une configuration torsadée une répulsion à longue portée se manifeste. Le comportement du 5CB et du ME10.5 sur le mica peut s'expliquer par un ancrage planaire azimutal certainement fort ($W_\phi > 1$ mJ/m²), associé à une longueur d'extrapolation de l'ordre du nanomètre ou inférieure.

Cette mise en évidence de contribution élastique reste cependant plutôt qualitative. Nous avons été confronté à différentes difficultés :

Difficultés expérimentales : les interactions élastiques cherchées sont a priori à longue portée en D^{-1} , ce qui est peut compatible avec les mauvaises conditions de travail imposées par l'utilisation d'une goutte confinée entre les deux surfaces. Dans ces conditions nous avons souvent été confronté à des dérives thermiques ou des calibrations du montage assez éloignées de la valeur nominale. Il est certainement possible de remédier à ceci en travaillant avec les surfaces immergées dans une volume restreint de nématique. Cependant le montage devra être sérieusement modifié.

Ancrages : il apparaît que les conditions d'ancrage donnant la conformation torsadée ne sont pas toujours très stables, produisant des variations importantes dans les profils de force mesurés. On peut espérer qu'une purification des produits puisse augmenter de façon significative le temps caractéristique de dégradation.

Interprétation : il apparaît qu'il peut exister d'autres contributions à l'interaction à longue portée. On se doit de bien caractériser ces éventuelles interactions en éliminant toute contribution élastique entre deux directions d'ancrage parfaitement alignées. Ceci est maintenant techniquement possible en utilisant notre procédure d'analyse des courbes de dédoublement optique.

Analyse des données : Notre procédure d'analyse des courbes de dédoublement est bien souvent non-opérationnelle quand il existe un twist important avec une longueur d'extrapolation faible. Un effort tout particulier devra être fait pour comprendre l'origine (physique et numérique) des problèmes alors soulevés sous de telles conditions.

Chapitre 5

Forces à longue portée dans un nématique hybride

Dans ce chapitre nous présentons de nouvelles mesures de force obtenues avec des nématiques soumis à des conditions hybrides planaire/homéotrope. Dans ce cas la force n'est pas simplement répulsive monotone. On mesure une répulsion aux grandes séparations, qu'on explique qualitativement comme une force élastique, alors qu'aux petite séparation ($D < 100 \text{ \AA}$) on observe une composante attractive supplémentaire, qu'on ne peut pas expliquer par la seule théorie élastique.

L'origine de cette attraction pourrait être liée à la présence de gradients et de fluctuations du tenseur d'ordre dans l'épaisseur de confinement. Il est possible aussi qu'à cause de l'incompatibilité entre les conditions d'ancrage et la géométrie de confinement courbée du SFA, la configuration du directeur soit affectée par des disclinaisons, qui compliquent l'interprétation des profils de force.

5.1 Modèle élastique

Pour interpréter les courbes de force expérimentales nous allons utiliser un modèle de transition d'ancrage induite par le confinement, développé par Barbero *et al.* [75]. On se place dans l'approximation de plan-plan autour du point de contact, comme dans le cas planaire torsadé (§4.4). La surface inférieure ($z = 0$) induit un ancrage planaire, avec une énergie d'ancrage forte W_h , alors que l'autre surface ($z = D$) induit un ancrage homéotrope plus faible, d'énergie $W_h < W_p$ (Fig. 5.1a).

Les directions d'ancrage zénithales aux parois sont associées aux angles $\theta_p^0 = 0$ et $\theta_h^0 = \pi/2$ par rapport au plan des surfaces. On suppose que l'ancrage azimutal sur la paroi homéotrope est dégénéré et que l'angle azimutal ϕ^0 (voir §4.2) soit fixé dans toute la cellule par la paroi planaire.

La déformation dans l'épaisseur D de la cellule est une combinaison de splay (constante élastique K_1) et de bend (K_3). On rappelle que pour la plus part des

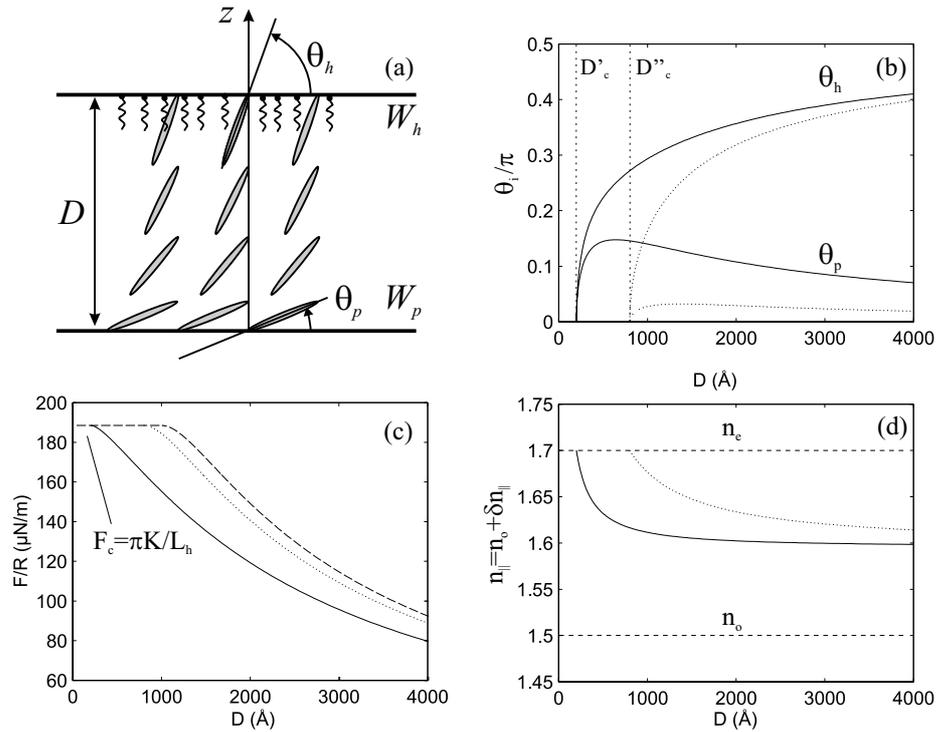


FIG. 5.1 – Modèle de transition d'ancrage dans un film hybride.

(a) Définition des angles aux parois θ_h et θ_p .

(b) Variation des angles pour $L_h = 1000 \text{ \AA}$, $L_p = 800 \text{ \AA}$ (ligne continue) et pour $L_h = 1000 \text{ \AA}$, $L_p = 200 \text{ \AA}$ (ligne en pointillé). Remarquer la variation de l'épaisseur critique D_c .

(c) Force élastique dans l'approximation de Derjaguin. Remarquer le plateau de hauteur F_c pour $D < D_c$. Pour une séparation D fixée le maximum de répulsion est obtenu pour $L_p = 0$ (ligne en tirets).

(d) Variation de l'indice extraordinaire moyen n_{\parallel} et de la biréfringence δn_{\parallel} pour $L_h = 1000 \text{ \AA}$, $L_p = 800 \text{ \AA}$ (ligne continue) et pour $L_h = 1000 \text{ \AA}$, $L_p = 200 \text{ \AA}$ (ligne en pointillé). Indices optiques : $n_o = 1.5$, $n_e = 1.7$.

On a considéré la constante élastique du 5CB à 27°C [69] : $K = 6.5 \times 10^{-12} \text{ N}$

nématiques $K_3 > K_1$ et que la constante élastique moyenne $K = (K_3 + K_1)/2$ est supérieure à la constante de twist K_2 [69].

On se place dans l'approximation de constante moyenne K et on considère l'énergie d'ancrage dans l'approximation de Rapini-Papoular. L'énergie libre de la déformation, incluant les déviations $\theta_i - \theta_i^0$ du directeur de surface par rapport aux directions d'ancrage, est donnée par l'expression suivante :

$$E = \frac{K}{2} \left(\frac{(\theta_h - \theta_p)^2}{D} + \frac{\sin^2 \theta_p}{L_p} + \frac{\cos^2 \theta_h}{L_h} \right) \quad (5.1)$$

où $L_i = K/W_i$ ($i = h, p$) sont les longueurs d'extrapolation des ancrages (zénithales). Si on minimise par rapport aux θ_i on trouve les deux équations suivantes :

$$2L_i \frac{\theta_h - \theta_p}{D} = W_i \sin 2\theta_i \quad \text{avec } i = h, p \quad (5.2)$$

A partir de ces équations on peut exprimer θ_p et D en fonction du seul angle θ_h [75] :

$$\begin{cases} \theta_p = \frac{1}{2} \arcsin \left(\frac{L_p}{L_h} \sin 2\theta_h \right) \\ D/L_2 = 2(\theta_h - \theta_p) / \sin 2\theta_h \end{cases} \quad (5.3)$$

La Fig. 5.1b montre la variation des angles θ_p et θ_h en fonction de l'épaisseur D , pour différentes valeurs de L_h et L_p . Lorsque D diminue, les angles θ_h et θ_p tendent à devenir égaux, pour diminuer l'énergie élastique dans le volume. L'angle θ_h varie plus que θ_p , car la force de l'ancrage homéotrope est plus petite que celle de l'ancrage planaire.

Lorsque D atteint l'épaisseur critique $D_c = L_h - L_p$, les deux angles deviennent égaux à la valeur imposée par l'ancrage plus fort, soit $\theta_h = \theta_p = 0$. L'ancrage homéotrope est complètement rompu et on réalise alors la *transition d'ancrage* de l'état déformé de splay-bend vers un état planaire uniforme. La transition est du deuxième ordre : pour $D \leq D_c$ l'énergie libre atteint un maximum $E_c = K/2L_h$, correspondant à l'énergie nécessaire à rompre l'ancrage homéotrope.

On suppose que la force élastique dans la géométrie de cylindres croisés est donnée par l'approximation de Derjaguin $F/R = 2\pi E$. La validité de cette approximation a été discutée pour la configuration planaire torsadée au chap. 4 (§4.4). La courbe de force est montrée dans la Fig. 5.1c pour des valeurs typiques de K et de L_h . L'énergie d'ancrage typique de l'ancrage homéotrope est $W_h \sim 10^{-2}$ mJ/m², ce qui donne une longueur $L_h \sim 1000$ Å [4].

Comme dans la configuration torsadée, la valeur finie de W_h et de W_p réduit l'intensité de la répulsion par rapport au cas extrême $W_h = W_p = \infty$. A une séparation fixée $D = 500$ Å, pour $L_h = 1000$ Å et $L_p = 800$ Å, $F/R \sim 180$ μN/m, contre $F/R \sim 900$ μN/m pour le cas extrême. Pour L_h fixé, l'intensité maximale est obtenue pour $W_p = \infty$, soit $L_p = 0$.

Dans le cadre de l'approximation de Derjaguin pour des surfaces courbes, lorsque $D < D_c$ la force atteint un plateau de hauteur $F_c/R = 2\pi E_c = \pi K/L_h$. La hauteur du plateau dépend seulement de l'énergie de l'ancrage homéotrope, alors que son extension (entre $D = 0$ et $D_c = L_h - L_p$) dépend aussi de L_p .

La variation des angles de surface θ_i fait varier les indices optiques du film hybride (moyennés sur l'épaisseur D). La quantité n_{\parallel} , définie dans la formule suivante, représente l'indice extraordinaire moyen pour un échantillon hybride dans la limite de D beaucoup plus grand que les longueurs d'ondes λ considérées :

$$n_{\parallel}(D) = \frac{1}{D} \int_0^D \frac{n_e n_o dz}{\sqrt{n_e^2 \sin^2 \theta(z) + n_o^2 \cos^2 \theta(z)}} \quad (5.4)$$

La biréfringence moyenne $\delta n = n_{\parallel}(D) - n_0$ augmente lorsque D diminue (Fig. 5.1d), à partir d'une valeur asymptotique pour $D \gg D_c$, qui est très proche de la moyenne $(n_e + n_o)/2$. A la transition d'ancrage $D = D_c$, la biréfringence atteint un plateau de hauteur $\delta n = n_e - n_o$, correspondant à la biréfringence de l'état planaire uniforme.

L'extrapolation de la formule 5.4 pour n_{\parallel} aux séparations telles que $D < \lambda$ doit être considérée seulement comme indicative. Lorsque la variation des indices optiques dans l'épaisseur est plus rapide que $k = 2\pi/\lambda$, on s'attend à une bande interdite pour la polarisation extraordinaire, comme dans la configuration planaire torsadée (§3.3). En particulier, la bande est présente dans le domaine spectral des λ considérées, si $\theta_h - \theta_p > 2\pi n_e D/\lambda$, c.à.d. si la distorsion n'est pas trop réduite par la déviation du directeur de surface des directions d'ancrage.

Le modèle de transition d'ancrage présenté ci-dessus a été appliqué à l'étude expérimentale de films hybrides pour des ancrages faibles [76, 77], correspondant à des longueurs d'extrapolation micrométriques. Récemment le modèle a été revu théoriquement [78, 79, 80], en vue des premières mesures à l'échelle du nanomètre [12].

Ces travaux théoriques confirment que la description élastique est valable jusqu'à la transition d'ancrage. Après la transition, la configuration du directeur devient uniforme et les forces structurales dues aux gradients et aux fluctuations du tenseur d'ordre dans l'épaisseur deviennent dominantes.

Alors la force peut être répulsive ou attractive, en fonction de la structure induite par le confinement, de l'ordre induit par les parois et du type de fluctuations compatibles avec les conditions d'ancrage. Différentes simulations (champ-moyen [78], fonctionnel de la densité, [79], Monte-Carlo [81]) montrent que, si les ancrages sont fortes et similaires, il peut se former aussi une structure non uniforme, appelée "*échange de directeur*" [82, 83]. Dans cette configuration on trouve deux domaines uniaxiaux uniformes près des parois, qui sont orientés selon les directions d'ancrage correspondantes. Le passage d'un domaine à l'autre se fait dans une région très mince, où l'ordre est principalement biaxe, et qui se trouve plus proche de la surface où l'ancrage est le plus faible. Comme on le verra dans la suite (voir §5.6), les mesures effectuées suggèrent que l'ancrage homéotrope est beaucoup moins fort que l'ancrage planaire. On suppose donc

que la configuration d'échange de directeur ne soit pas réalisée par confinement aux petites séparations.

En conclusions, le modèle de transition d'ancrage de Barbero *et al* [75] devrait décrire correctement le comportement des échantillons hybrides jusqu'à des épaisseur comparable à la distance critique D_c , où commence le plateau de force F_c dans la Fig. 5.1c. Pour $D < D_c$ les forces non-élastiques dont on vient de parler pourraient devenir dominantes et le modèle de transition d'ancrage pourrait ne plus être suffisant.

5.2 Ancrage homéotrope

Avant de présenter les profils de force pour les échantillons hybride nous allons discuter brièvement de l'ancrage homéotrope. On a vu précédemment (§4.7) que ceci est un point délicat pour le ME10.5, qui adopte un ancrage planaire (presque dégénéré) sur le HTAB, et non pas homéotrope comme le 5CB.

ME10.5/HTAB₂

Pour avoir un ancrage homéotrope du ME10.5 on a essayé plusieurs tensioactifs de la même famille du HTAB, différents entre eux par la longueur des chaînes latérales (-CH₃ pour le HTAB, -C₂H₅ pour le HTAB₁ et ainsi de suite). Nous avons constaté que le produit le plus efficace est le HTAB₂ (Hexadecyl-TriPropyl-Ammonium-Bromide), dont la structure moléculaire est montrée dans la Fig 5.2. Des lames de mica de test ont été traitées par "dipping" dans une solution à 2CMC de HTAB₂ (voir §4.7). Nous avons vérifié qu'un échantillon de ME10.5 placé entre deux de ces lames, correctement orientées entre elles pour aligner les axes optiques, apparaît sombre au microscope optique entre polariseurs croisés lorsqu'on aligne l'analyseur avec l'axe optique des micas.

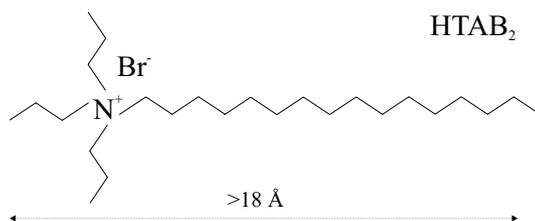


FIG. 5.2 – Le tensioactif cationique HTAB₂.

Au cours des mesures de SFA nous avons constaté que le dédoublement des franges est constant avec la séparation, comme on peut le voir dans les Figs. 5.3a,b. Ceci confirme que la configuration du directeur est bien homéotrope uniforme pour des échantillons symétriques HTAB₂/ ME10.5/ HTAB₂. Pour ce type d'alignement seul l'indice optique ordinaire n_o intervient dans les équations de résonance et influence seulement la courbe d'interfrange, montrée dans les

Figs. 5.3c,d. L'indice ordinaire qu'on mesure à partir de ces courbes est $n_o \sim 1.51 \pm 0.01$, en accord avec la valeur $n_o = 1.513$ donnée dans la littérature pour la même température (voir §4.1 et ref. [67]).

L'épaisseur de la couche adsorbée est $S = (33 \pm 5)$ Å. Cette valeur est sensiblement plus grande de celle trouvée pour le HTAB. L'indice de la couche est mal défini sur l'ensemble des mesures effectuées et vaut ($n_s = 1.4 \pm 0.2$).

Les profils de force ne sont pas reproductibles d'une expérience à l'autre (Figs. 5.3e,f). Ils donnent une répulsion à longue portée, qui varie d'un ordre de grandeur. Dans la Fig. 5.3e on observe un saut vers le contact et une forte adhésion, qui ne sont pas observées dans l'expérience de la Fig. 5.3f. Par contre, dans la Fig. 5.3f on observe une hystérèse reproductible entre la courbe d'approche et la courbe de séparation, ce qui suggère une situation de non-équilibre thermodynamique. Dans les deux expériences les temps de réponse sont beaucoup plus longs qu'en conditions planaires symétriques ou hybrides.

La courbe de la Fig. 5.3f rappelle les profils obtenus par d'autres [17] en présence d'une rugosité des surfaces ou d'une non-homogénéité du traitement homéotrope. Nous n'avons pas étudié plus en détail ce système, et on renvoie aux travaux précédents [17, 18, 19]. Puisque nous étions principalement intéressés par la configuration hybride, nous nous sommes limités à constater que, lorsqu'on passe en géométrie hybride en substituant une des deux surfaces avec un mica fraîchement clivé, on n'observe plus de différence qualitative dans les profils de force. Ceci sera montré au paragraphe §5.4.

Les deux profils des Figs. 5.3e,f sont très différents de la courbe de force obtenue pour le système HTAB/ME10.5/HTAB (§4.7). Dans ce cas on n'observait aucune répulsion et la force était caractérisée par un long saut vers le contact de longueur 500-700 Å. Les systèmes HTAB/ME10.5/HTAB et HTAB₂/ME10.5/HTAB₂ sont pourtant très similaires entre eux, non seulement pour la composition chimique, mais aussi à cause de l'alignement uniforme (respectivement planaire dégénéré et homéotrope). La différence de comportement entre les deux systèmes est probablement due à la présence de forces supplémentaires dans les échantillons au HTAB₂, de type élastique ou de structuration. Ces forces ont déjà été observées dans les travaux précédents de SFA [17, 18, 19].

5CB/HTAB

Nous avons obtenu un ancrage homéotrope du 5CB sur le mica en recouvrant la surface par une monocouche de HTAB, suivant la méthode décrite au par. §4.7), et déjà appliquée dans d'autres études de SFA sur le 5CB [17]. Le traitement laisse à la surface une monocouche de HTAB d'environ 20 Å [17, 52], qui donne un bon ancrage homéotrope du 5CB, comme on a pu le vérifier entre polariseurs croisés.

Nous n'avons pas réalisé explicitement des configurations homéotrope symétriques HTAB/5CB/HTAB. Ce système a été étudié en détail dans les refs. [17, 18, 19]. Comme on le montrera dans le paragraphe suivant, la configura-

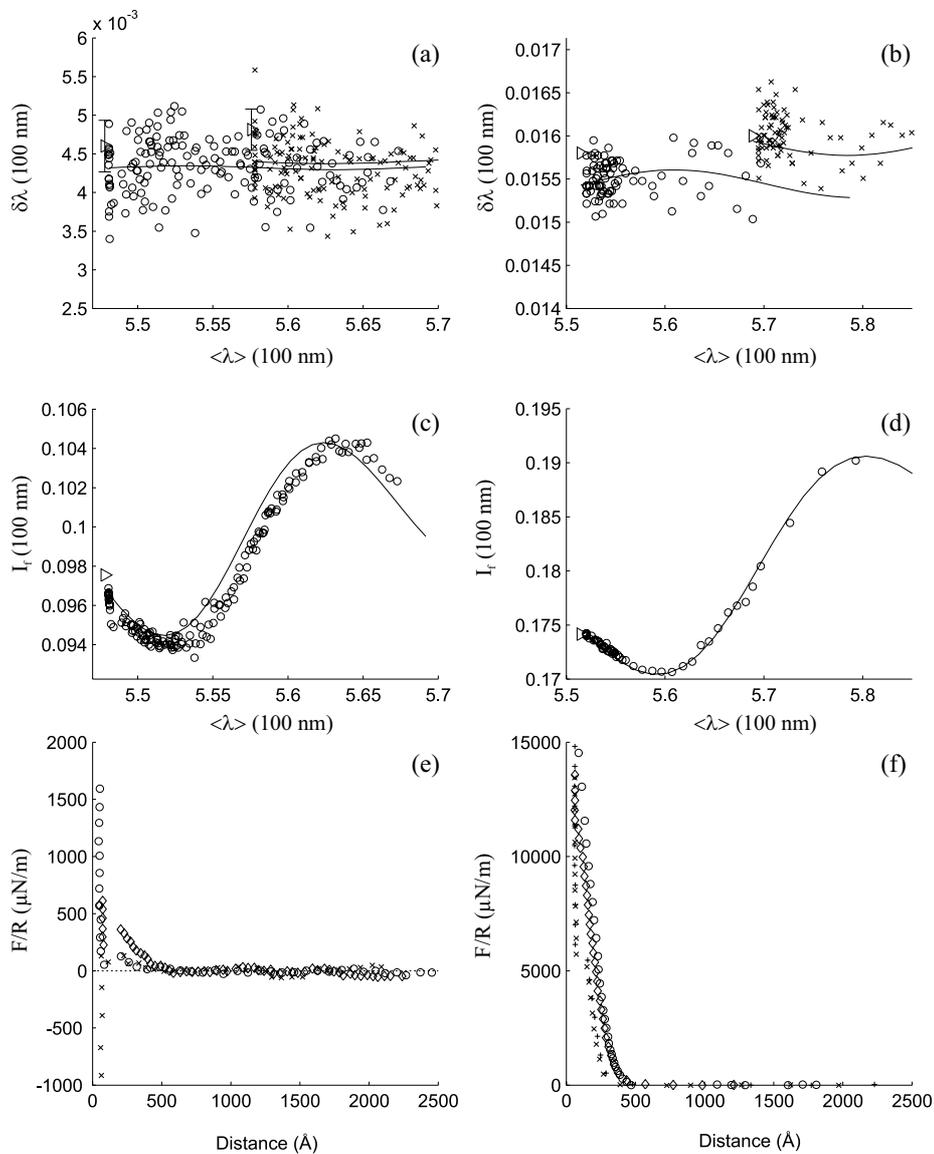


FIG. 5.3 – Exp275/281. Courbes de dédoublement (a,b), interfrange (c,d) et force (e,f) pour deux échantillons différents HTAB₂/ME10.5/HTAB₂/ ($T = 30.50^\circ$, $k = (276 \pm 5)\text{N/m}$ pour a, c, e, $T = 29.50^\circ$, $k = (310 \pm 10)\text{N/m}$ pour b, d, f). Lignes continues : simulation $n_o = 1.505 \pm 0.005$. Une couche d'épaisseur $S = 30 \text{\AA}$ est considérée sur chaque surface, avec un indice $n = 1.3$ (a, c, e) ou $n = 1.6$ (b, d, f).

tion homéotrope apparaît comme l'état final d'une évolution des échantillons hybrides et sera donc considérée dans ce contexte.

5.3 Résultats expérimentaux HTAB/5CB/mica

Une des surfaces de mica est traitée au HTAB (concentration 2 CMC) *après* avoir mesuré les longueurs d'ondes de résonance au contact mica/mica dans l'air. Parfois les mesures en configuration hybride ont été effectuées après une série de mesures en configuration planaire, en substituant une des surfaces par un nouveau feuillet fraîchement traité au HTAB.

Identification de la configuration

Une telle substitution a été effectuée pour l'expérience de la Fig. 5.4, où nous montrons la différence de comportement optique entre la configuration hybride et la configuration planaire torsadée, déjà montrée dans la Fig. 4.7. La courbe de dédoublement de la Fig. 5.4 est comparé à celle qu'on obtiendrait pour une configuration *uniforme équivalente et oblique* par rapport aux surfaces. Pour retrouver les valeurs expérimentales, cette configuration doit avoir une biréfringence constante avec D et égale à la moitié de la biréfringence totale du 5CB, sous incidence normale aux surfaces. On rappelle que cette valeur de biréfringence correspond à celle d'une distorsion de splay/bend dans la limite $D \gg \lambda$ (voir §5.1). L'axe optique de la configuration équivalente doit se trouver dans le plan de symétrie σ de la surface de mica non-traitée, qui forme un angle de 30° avec l'axe optique γ (§4.2). Ceci montre qualitativement que l'état d'alignement du directeur dans l'épaisseur est bien hybride. Cependant pour l'instant on ne sait pas caractériser optiquement une éventuelle distorsion hybride dans l'épaisseur, en dehors de la limite $D \gg \lambda$. La comparaison avec les profils de force est donc nécessaire.

Nous constatons qu'il n'y a pas de transition d'ancrage jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 100 \AA . S'il y avait une transition vers un état planaire ou homéotrope uniforme, cela devrait se voir comme une maximisation ou une réduction à zéro de la biréfringence. On ne peut pas dire si la transition se produit pour des séparations plus petite, car pour cette échelle la technique FECO devient peu sensible à l'indice optique (voir §3.5).

Pour des grandes séparations nous observons systématiquement des fluctuations temporelles dans la forme des franges "rapides" des doublets, c.à.d. des franges qui se déplacent le plus rapidement avec la séparation (Fig. 5.5a). Aucune fluctuation n'est visible sur les franges lentes. Les fluctuations sont complètement absentes dans les configurations planaire, torsadée ou homéotrope considérées précédemment.

Les franges rapides sont associées à la polarisation extraordinaire dans le nématique (§3.2). Celle-ci est parallèle au plan de la distorsion hybride et pour $D \gg \lambda$ elle est associée à l'indice n_{\parallel} défini par l'equ. 5.4. Pour les configu-

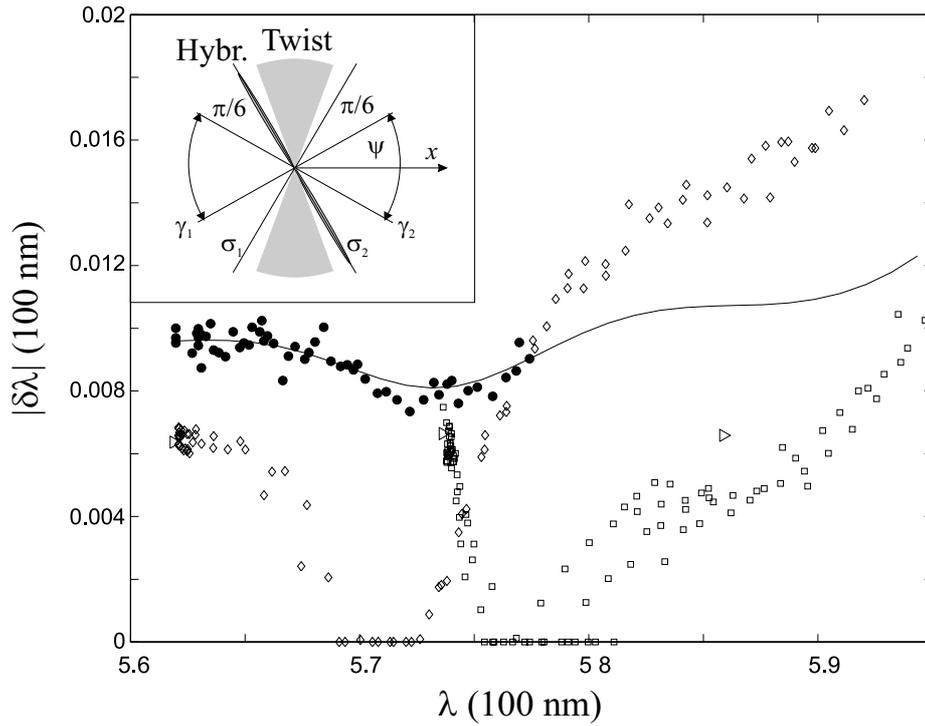


FIG. 5.4 – Exp259. Valeur absolue du dédoublement $|\delta\lambda|$ dans un échantillon hybride de 5CB (symboles ●) et comparaison avec la configuration hybride de la Fig. 4.7 (symboles ◇, □). Le décalage vers le haut de la courbe hybride par rapport aux valeurs de contact (▷) est du à une rotation $\delta\psi \sim 12^\circ$ des axes γ , introduite après traitement au HTAB.

Simulation (ligne continue) : configuration équivalente oblique uniforme. L'axe optique se trouve dans un plan, qui est parallèle à moins de 5° au miroir σ du mica non-traité et qui se trouve à l'extérieur de l'angle $\psi = 56 \pm 5^\circ$ (voir encadré). La biréfringence équivalente ne dépend pas de D et vaut $\delta n = 0.08 \sim \delta_{max}/2$, avec $n_o = 1.537$ fixé ($T = 27.20^\circ\text{C}$). On considère une couche de HTAB d'épaisseur $S = 20 \text{ \AA}$ et indice $n_s = 1.45$ sur la surface traitée au HTAB.

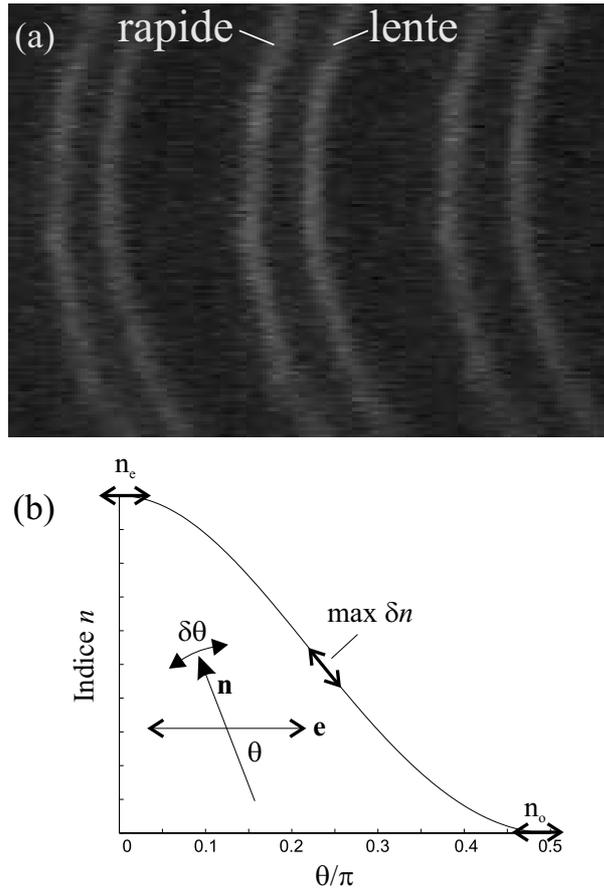


FIG. 5.5 – (a) Spectrogram montrant les fluctuations des franges rapides aux grandes séparations. (b) Variation de l'indice extraordinaire n avec l'orientation θ [84]. Lorsque le directeur \mathbf{n} est oblique par rapport à la polarisation extraordinaire \mathbf{e} , une fluctuation d'angle $\delta\theta$ dans le plan (\mathbf{n}, \mathbf{e}) produit une variation maximale d'indice.

rations planaire et homéotrope n_{\parallel} vaut respectivement n_e et n_o . Dans ce cas les fluctuations locales d'orientation dans l'épaisseur produisent des variations minimales de n_{\parallel} , comme on le montre dans la Fig. 5.5b. Dans la configuration hybride, l'alignement du directeur est oblique par rapport aux surfaces au centre de l'épaisseur. Les fluctuations d'orientation dans cette zone produisent une variation plus importante de n_{\parallel} . Cette différence explique la présence de fluctuations dans la seule configuration hybride et confirme indirectement les hypothèses sur la distribution du directeur dans l'épaisseur.

Courbes de force

Des profils de force typiques sont montrés dans la Fig. 5.6. La force n'est pas monotone décroissante comme dans le cas planaire torsadé. On observe un maximum de répulsion autour de 130-140 Å et une attraction à plus petites séparations, qui se manifeste par un saut vers le contact de longueur $l = 110 - 120$ Å. Nous constatons l'absence complète de plateau, même aux petites séparations, contrairement à ce qui est prévu par le modèle élastique (§5.1).

Le saut amène les surfaces dans un contact fortement adhésif. En général il est impossible de séparer les surfaces avec le tube piezoélectrique seul. De plus, la forme des franges au contact apparaît aplatie au spectromètre, comme pour l'adhésion entre micas au contact dans l'air montrée au chap 1.2 (Fig. 1.5).

L'épaisseur finale au contact (mesurée sur la Fig. 5.4) est $S \sim 15$ Å, donc plus petite que pour le ME10.5 sur le HTAB (§4.2), mais aussi légèrement inférieure à la valeur donnée dans la littérature (~ 18 Å [17, 54]).

Nous avons constaté une diminution progressive et irréversible de l'intensité de la répulsion avec le temps. Cette dégradation est montrée dans les Fig. 5.6a,b,c, qui correspondent au même point de contact. Nous avons observé le même comportement pour d'autres échantillons et nous avons vérifié que la dégradation est indépendante du point de contact choisi (Fig. 5.6d). La diminution de la répulsion est donc liée à une évolution globale du système hybride. On pense que ceci est dû à la désorption progressive du HTAB, qui est un tensioactif cationique, dans le 5CB, qui est fortement polaire. Une partie du tensioactif desorbé peut alors se réabsorber sur la surface de mica non-traitée et modifier les conditions d'ancrage.

Nous avons observé souvent qu'après le contact les franges apparaissent déformées au spectromètre. La distorsion ne se reproduit pas de façon systématique : parfois les deux franges d'un doublet sont également affectées, d'autres fois une seule frange est déformée. Il est probable que les contacts répétés entre les surfaces et les successives séparations abîment la couche de HTAB et/ou laisse du tensioactif sur la surface non-traitée. Ceci peut également contribuer à la dégradation des conditions d'ancrage.

L'étape final de l'évolution de profils de force n'a pas pu être identifiée, car les courbes deviennent de plus en plus non reproductibles. Cependant nous

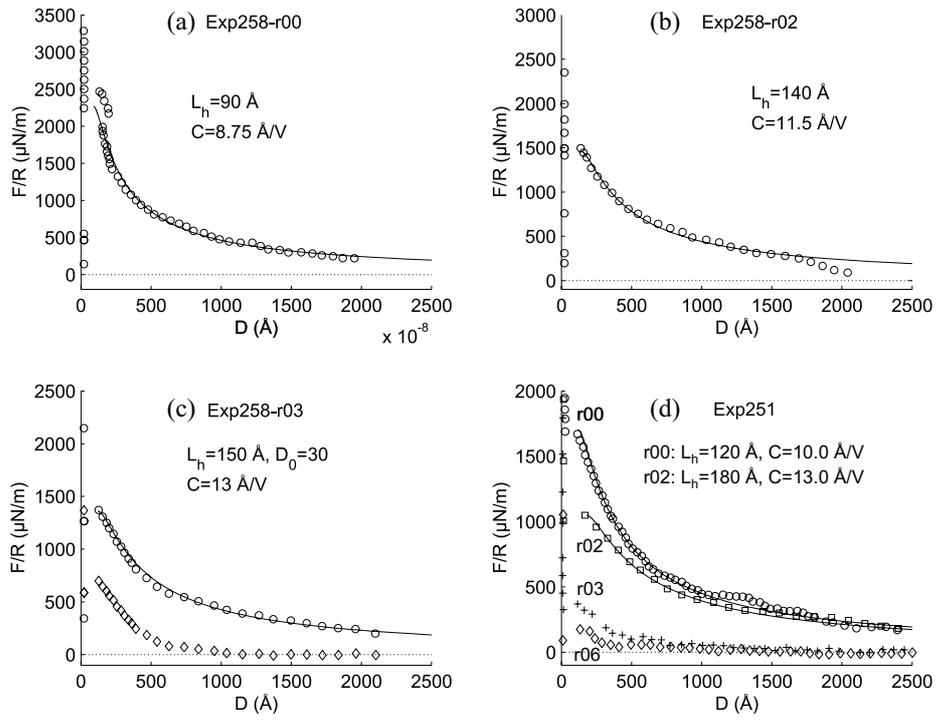


FIG. 5.6 – Exp251/258. Profils de force pour deux échantillons hybrides de 5CB/HTAB.

(a, b, c) Premier échantillon : acquisitions successives sur le même point de contact et à la même température ($T = 27.20^\circ\text{C}$). Ligne continue : comparaison avec le modèle élastique avec $L_p = 0$ et $K = (6.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$ N. La discontinuité dans la courbe a est un artefact. La distance est calculée par la méthode standard sur la frange β , avec les paramètres : $k = (276 \pm 5)\text{N/m}$, $R = (1.6 \pm 0.3)$ cm. La valeur de L_h est montrée dans les figures. La valeur C est la calibration qu'il faut imposer pour avoir le meilleur accord avec la courbe théorique à grandes distances. La courbe (\diamond) dans la fig. c est obtenue par la procédure de la calibration usuelle ($C = 11.5 \text{ \AA/V}$).

(d) Deuxième échantillon : chaque courbe correspond à un point de contact différent ($T = 27.00^\circ\text{C}$). Ligne continue : force théorique pour $L_p = 0$, $K = (6.5 \pm 0.5) \times 10^{-12}$.

avons souvent observé une transition de l'état hybride initial vers un état non-biréfringent. Le changement est parfois assez rapide (1h après avoir inséré la goutte de 5CB) et peut être identifié facilement au spectromètre, car le dédoublement des franges devient indépendant de la séparation. De plus, dans les profils de force il apparaît une structuration en couches homéotropes (voir chap. 2) dans l'intervalle de distances correspondant initialement au saut pour la configuration hybride (Fig. 5.7). La période des oscillations de structuration est ~ 25 Å et correspond à la longueur d'un dimère de 5CB [66], déjà mesurée par SFA pour le 5CB homéotrope [17]. En conclusion, nous pouvons déduire que l'état final de l'évolution des échantillons hybrides de 5CB est une configuration homéotrope.

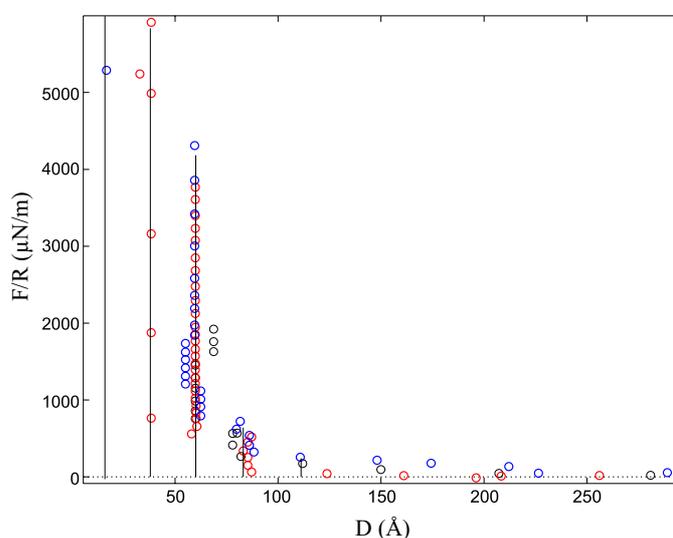


FIG. 5.7 – Exp253. Maxima des oscillations de structuration dans un échantillon homéotrope mica/5CB/HTAB ($T = 27.20^\circ\text{C}$). Les oscillations (lignes verticales) ont une période ~ 25 Å. Le dédoublement est nul ($\psi = 90^\circ$) et constant ($\delta n_{cl} = 0$) pour toute valeur de D .

Pour les courbes de force des Figs. 5.6a,b,c, prises sur le même point de contact, la longueur l du saut vers le contact est constante avec le temps : $l = 110 \pm 6$ Å. Pour les courbes de la Fig. 5.6d, prises sur des points de contact différents dans un échantillon différent, la longueur du saut est légèrement plus grande et plus dispersée : $l = 120 \pm 30$ Å. La portée de l'attraction à petites séparations, qui est responsable du saut vers le contact, est donc bien reproductible et n'est pas influencée par la diminution avec le temps de la répulsion. Nous n'avons pas pu pour autant caractériser l'intensité de l'attraction dans le point final du saut vers le contact, c.a.d l'adhésion entre les surfaces, parce que celles-ci ne pouvaient pas être séparées du contact avec le tube piézoélectrique seul.

Difficultés de calibration

Nous avons rencontré des difficultés pour calibrer les profils de force aux grandes séparations avec la procédure usuelle de calibration (voir §1.4). Si on suppose que la force est négligeable pour $D > 1000 \text{ \AA}$, comme on le fait couramment, on trouve des valeurs trop petites de la calibration C . Ceci est montré dans la Fig. 5.6c. En réalité, puisque la force élastique est à longue portée, elle est a priori non négligeable aux séparations considérées, comme le montre la courbe théorique dans la Fig. 5.6c (ligne continue). Aux grandes séparations la force élastique est lentement variable et peut être confondue avec d'autres effets, tels que les dérives thermiques ou les effets de mouillage de la goutte entre les deux surfaces, déjà rencontrés dans l'étude des échantillons planaires (chap. 4). La procédure de calibration usuelle n'est donc pas adaptée à l'étude des forces élastiques pour des échantillons hybrides, car elle soustrait arbitrairement une composante linéaire à grandes distances.

Dans la Fig. 5.6 la calibration C a été imposée aux profils de force expérimentaux, pour avoir le meilleur accord avec la courbe théorique à grandes distances. Comme on peut le voir, les valeurs de calibration ainsi trouvées sont généralement en meilleur accord avec la valeur nominale de 13 \AA/V . Il reste cependant des exceptions, comme pour la Fig. 5.6 ($C \sim 9 \text{ \AA/V}$), et, en général, une certaine non-reproductibilité dans la valeur de C .

Cette démarche pour déterminer C n'est sûrement pas optimale, car elle est conditionnée par la connaissance a priori de la force théorique. Il serait mieux de pouvoir pousser les acquisitions jusqu'à des épaisseurs très grandes, où la force élastique est vraiment négligeable par rapport à la sensibilité du SFA. En général, les profils de force aux très grandes séparations présentent toujours des modulations peu reproductibles, liées aux temps d'acquisition plus long et ainsi à l'influence accrue des dérives thermiques et des effets de mouillage. De plus, la gamme d'extension du tube piezoelectrique et/ou l'intervalle spectrale du spectromètre se révèlent souvent insuffisants pour pousser les mesures à des séparations plus grandes que $3000\text{-}4000 \text{ \AA}$, selon les valeurs de contact et le comportement optique de l'échantillon.

Comparaison avec le modèle

Les profils de force, calibrés selon la procédure que l'on vient de décrire, sont en bon accord avec une loi en $1/D$, aux grandes distances $D \gg 100 \text{ \AA}$, ce qui suggère une valeur des longueurs d'extrapolation de l'ordre de 100 \AA ou inférieure pour les ancrages planaire et homéotrope.

Le modèle de transition d'ancrage prévoit un plateau de force de hauteur $F_c/R = \pi K/L_h$ pour $D < D_c$ dans l'approximation de Derjaguin. Ce plateau n'est pas observé expérimentalement, mais on mesure un maximum de répulsion autour de $130\text{-}140 \text{ \AA}$, suivi immédiatement par un saut vers le contact.

Dans les courbes théoriques de la Fig. 5.6 on a supposé que la longueur d'extrapolation planaire est nulle, $L_p = 0$. Ce choix est justifié à partir des

considérations sur le comportement des échantillons torsadés (voir §4.5). Pour déterminer L_h on a essayé de faire correspondre la hauteur F_c du plateau théorique à l'intensité du maximum de répulsion expérimental autour de 130-140 Å.

Comme on peut le voir dans la Fig. 5.6, avec des valeurs $L_h = 90 - 180$ Å on arrive à retrouver qualitativement le comportement expérimental. Pour suivre la diminution de la répulsion avec le temps, nous avons du utiliser des valeurs croissantes de L_h , sans changer $L_p = 0$. En fait, l'influence de L_p sur la courbe théorique est trop petite pour pouvoir expliquer la diminution observée. Il est intéressant de remarquer qu'en faisant correspondre F_c à l'intensité du maximum, nous trouvons des valeurs de $D_c = L_h$ comparables à la position du maximum, et donc du saut vers le contact. Cependant, D_c devrait augmenter si L_h augmente, afin de suivre la diminution de répulsion, alors qu'expérimentalement la position du saut est quasiment constante.

L'accord entre le modèle et les données est limité aux premières 2/3 acquisitions, faites typiquement dans les 12h qui suivent l'introduction de la goutte de 5CB entre les surfaces. Les profils de force dans ce cas ont une répulsion suffisante pour pouvoir les paramétrer par le modèle. Pour les acquisitions successives, nous ne sommes pas arrivé à trouver des valeurs L_h et L_p raisonnables pour expliquer l'intensité et la dégradation de la répulsion.

5.4 Résultats expérimentaux

HTAB₂/ME10.5/mica

On réalise un ancrage homéotrope du ME10.5 sur le mica en adsorbant une couche de HTAB₂ (2CMC) par la méthode décrite au paragraphe §4.7.

Identification de la configuration

Les courbes typiques de dédoublement et de distance d'interfrange, ainsi que les courbes de biréfringence et d'indice moyen obtenues par minimisation (voir §3.5), sont montrées dans la Fig. 5.8. La biréfringence de l'échantillon, calculée comme si l'échantillon était uniforme (voir §5.3), est intermédiaire entre celle mesurée dans la configuration planaire (§4.6, 4.7) et en conoscopie (§4.1) à la même température et celle mesurée pour les échantillons homéotropes (Fig. 5.3). Ceci montre que la conformation du directeur dans l'épaisseur n'est pas planaire ni homéotrope, mais très probablement hybride entre les deux états d'alignement.

Nous constatons que la biréfringence des échantillons vaut toujours un peu moins de la moitié de la valeur mesurée par conoscopie, la différence étant d'environ 0.01. Nous n'observons pas de variation significative de biréfringence avec la séparation jusqu'à des épaisseur de 300-400 Å. Dans la Fig. 5.8b nous comparons la mesure de biréfringence qu'on obtient en considérant l'échantillon uniforme avec la courbe de biréfringence théorique $\delta n_{\parallel} = n_{\parallel} - n_o$ (voir §5.1), pour un

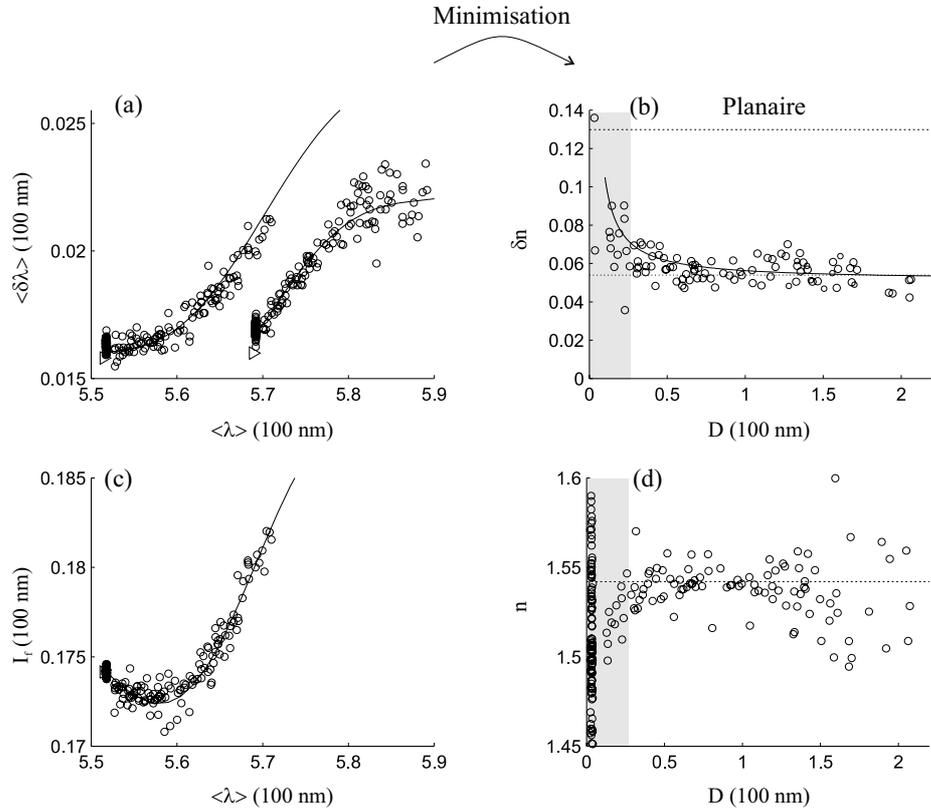


FIG. 5.8 – Exp281b. Échantillon hybride de ME10.5 : (a) dédoublement, (b) biréfringence équivalente, (c) distance d'interfrange et (d) indice moyen (ordinaire/extrordinaire) équivalent. Lignes continues dans les figs. (a) et (c) : simulation pour une configuration équivalente oblique uniforme, avec une biréfringence $\delta n = 0.052$ et un indice moyen $n = 1.535$. L'axe optique est supposé parallèle au miroir σ de la surface de mica non-traitée au HTAB₂ (mica marrons croisés de $\psi = 23^\circ$). Les points dans les figs. (b) et (d) sont obtenus par minimisation (voir §3.5), à partir des valeurs de δn et n utilisées pour les simulations. L'orientation est fixée sur la direction σ . Dans la fig. b remarquer la différence de biréfringence avec le cas planaire ($\delta n = 0.13$) et la valeur presque constante de δn avec la séparation, autour de la valeur asymptotique pour les grandes séparations ($\delta n = 0.052$, ligne en pointillé). La ligne continue représente δn_{\parallel} pour $L_p = 0$ et $L_h = 100$ Å. Les bandes grises verticales indiquent la zone où la mesure de biréfringence n'est pas fiable

choix $L_p = 0$, $L_h = 100 \text{ \AA}$. Pour de telles longueurs d'extrapolation, on s'attend à une augmentation significative de biréfringence pour des séparations de quelques centaines de ångstroms, du moment qu'à la distance critique $D_c = L_h - L_p = 100 \text{ \AA}$ la biréfringence devrait atteindre le maximum $n_e - n_o$ (voir §5.1). Pour des séparations de l'ordre de 100 \AA , la technique FECO devient peu sensible et il est difficile de dire si l'augmentation de biréfringence observée dans la Fig. 5.8b aux petites séparations est significative. On remarque qu'à l'augmentation de biréfringence dans la Fig. 5.8b correspond une diminution de l'indice moyen n équivalent dans la Fig. 5.8d, contrairement ce qui est prévu par la théorie (Fig. 5.1d). On pense que ceci est dû à un problème numérique dans la minimisation aux faibles séparations.

Nous retrouvons des fluctuations dans la forme des franges rapides des doublets, du même type de celles notées pour le 5CB hybride. Nous n'avons jamais observé d'évolution temporelle vers un état final homéotrope, comme c'est le cas dans du 5CB hybride.

Courbes de force

Les courbes de force présentent toutes les caractéristiques typiques de la configuration hybride, décrites pour les échantillons de 5CB. La force est répulsive aux grandes séparations, puis attractive vers le contact (Fig. 5.9 et Fig. 5.10). Le passage entre ces deux régimes est signalé par un saut vers le contact de longueur $\sim 110 \text{ \AA}$. Le contact est fortement adhésif, avec une valeur d'adhésion variable entre $2000 \mu\text{N/m}$ et $8000 \mu\text{N/m}$.

Les échantillons hybrides de la Fig. 5.9 sont obtenus à partir des échantillons homéotropes de la Fig. 5.3, en substituant une des deux surfaces de mica traitées au HTAB₂ par un mica non-traité. Nous constatons que, malgré que les profils en configuration homéotrope étaient quantitativement très différents, les forces en configuration hybride sont qualitativement similaires.

Cependant, on observe une certaine non-reproductibilité des courbes de force. Le maximum de répulsion varie d'une expérience à l'autre, comme on peut le voir dans la Fig. 5.9 et par comparaison de celle-ci avec la Fig. 5.10. Pour une même expérience, on observe des différences importantes entre points de contact différents, comme montré dans la Fig. 5.10. Pour un même point de contact, l'intensité du maximum tend à diminuer avec le temps d'une acquisition à l'autre. On note cependant qu'on peut retrouver une répulsion relativement forte en changeant de point de contact (Fig. 5.10a et b), contrairement à ce qu'on observe pour le 5CB hybride.

Il est probable que dans le système mica/ME10.5/HTAB₂ il n'y a pas ou très peu de désorption de tensioactif dans le nématique et réadsorption sur l'autre surface, qui explique l'évolution globale vers un état final homéotrope observée dans le 5CB hybride. Le ME10.5 est d'ailleurs beaucoup moins polaire que le 5CB. La variabilité de la répulsion entre points de contact différents peut alors s'expliquer par une inhomogénéité du traitement de surface. La diminution progressive de répulsion avec le temps et due probablement à la contamination du

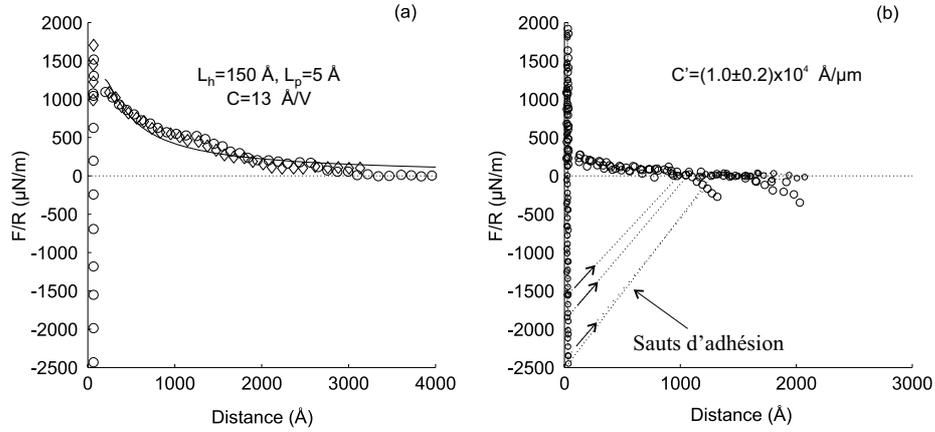


FIG. 5.9 – Exp275/281. (a) Profil de force pour une configuration hybride réalisée à partir de l'échantillon de la Fig. 5.3e. Ligne continue : force élastique pour $L_h = 150 \text{ \AA}$, $L_p = 5 \text{ \AA}$, avec une valeur typique $K = 6 \times 10^{-12} \text{ N}$ de la constante élastique. (b) Profil de force hybride correspondant aux mesures d'optique de la Fig. 5.8 et à la configuration homéotrope de départ de la Fig. 5.3f. Le déplacement du tube piezoélectrique est imposé en μm par un système de rétroaction (§1.4). La calibration nominale est donc $C' = 10^4 \text{ \AA}/\mu\text{m}$. L'extension de ce tube est plus grande que celle du tube de la Fig. a. Ceci permet de mesurer la position initiale des sauts d'adhésion.

mica non-traité, comme nous l'avons déjà constaté en configuration planaire (§4.6), ou aux contacts répétés avec le mica traité au HTAB₂.

La valeur moyenne de la longueur du saut vers le contact l , calculée pour toutes les expériences effectuées, est $l = (110 \pm 45) \text{ \AA}$, qui est comparable à la valeur trouvée pour le 5CB. Cependant la dispersion sur l est plus grande pour le 5CB et vaut typiquement 30 \AA pour un même point de contact.

Comparaison avec le modèle

L'accord entre les profils de force expérimentaux et le modèle théorique de transition d'ancrage est qualitatif comme pour le 5CB. On arrive à interpoler les courbes de force seulement lorsque l'intensité de répulsion est suffisamment élevée, comme dans les Figs. 5.9a et 5.10b. Les longueurs d'extrapolation homéotrope L_h et planaire L_p sont choisies selon les mêmes critères que pour le 5CB hybride (voir §5.3), discutés dans le paragraphe suivant.

La longueur d'extrapolation homéotrope trouvée est $L_h = 50\text{--}150 \text{ \AA}$, comparable donc à la valeur pour le 5CB hybride, mais avec une plus grande dispersion. Pour l'ancrage planaire, nous trouvons le meilleur accord avec les données pour $L_p = 5 \text{ \AA}$. Pour les profils de force où l'intensité est trop faible nous ne trouvons pas un couple de valeurs L_h, L_p raisonnables pour expliquer les données.

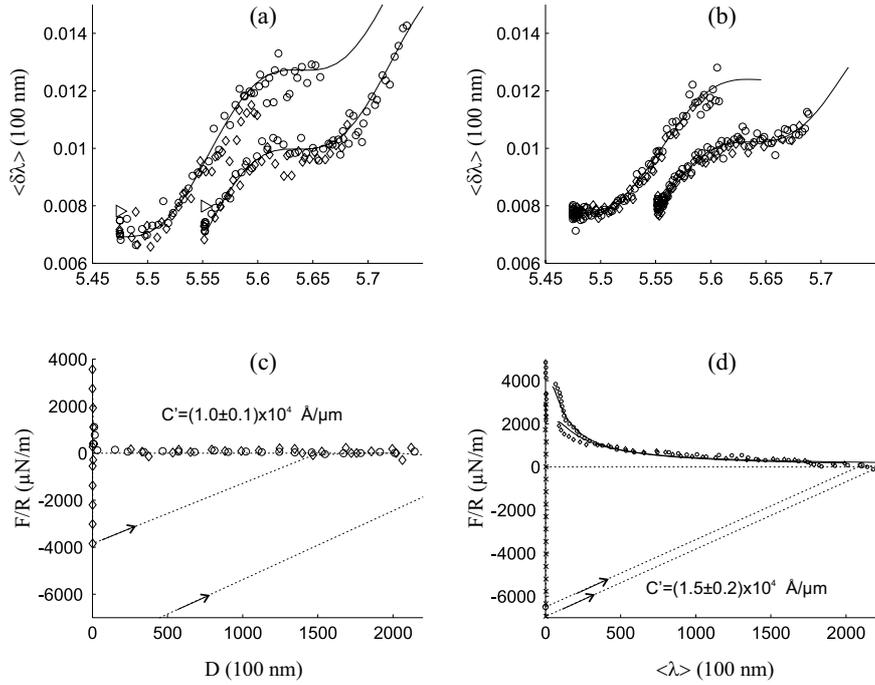


FIG. 5.10 – Exp279. Courbes de dédoublement (*a, b*) et courbes de force (*c, d*) pour un même échantillon sur deux points de contact différents (*a, c*) et (*b, d*) ($T = 29.50^\circ\text{C}$). Ligne continue en *a* : configuration équivalente oblique uniforme, avec une biréfringence $\delta n = 0.057$ ($n_o = 1.50$). L'axe optique est supposé parallèle au miroir σ du mica non-traité ($n_o = 1.50$, $\psi = (66 \pm 5)^\circ$). Ligne continue en *b* : simulation pour les mêmes micas ($\psi = (62 \pm 5)^\circ$) et le même alignement relatif du CL avec une biréfringence légèrement inférieure $\delta n = 0.045$. La biréfringence mesurée en conoscopie à la même T est $\delta n_{max} = 0.131$. Lignes continues en *d* : force élastique théoriques pour $L_h = 50 \text{ \AA}$, $L_p = 5 \text{ \AA}$ (ligne du haut) et $L_h = 90 \text{ \AA}$, $L_p = 5 \text{ \AA}$ (ligne du bas). On a considéré une constante élastique typique $K = 6 \times 10^{-12} \text{ N}$. La calibration nominale est $C' = 10^4 \text{ \AA}/\mu\text{m}$.

5.5 Discussion

Comportement optique

L'analyse optique montre que la biréfringence des échantillons de 5CB et de ME10.5 soumis à des conditions d'ancrage hybrides est intermédiaire entre la biréfringence totale, mesurée en conformation planaire et par conoscopie, et la biréfringence nulle, mesurée en conformation homéotrope.

Nous interprétons ces observations comme la réponse optique d'un échantillon "hybride". Cependant les seules mesures optiques ne permettent pas de déterminer le type de la distorsion hybride. Comme on l'a expliqué au paragraphe §5.3 la configuration idéale de splay/bend (voir §5.1) se comporte optiquement comme une configuration uniforme oblique par rapport aux surfaces, au moins dans la limite de D beaucoup plus grand que la longueur d'onde (§5.1). La comparaison de mesures optiques avec les profils de force est donc nécessaire.

Nous avons alors comparé le comportement optique observé pour les échantillons hybrides à celui d'un échantillon oblique uniforme équivalent, c.a.d qui donne la même réponse optique. Ceci nous permet de caractériser qualitativement l'état d'alignement du directeur dans l'épaisseur. Nous constatons que la biréfringence équivalente est toujours la moitié environ de la biréfringence maximale et, dans la limite de résolution de la technique FECO, on trouve que la direction d'alignement des molécules dans l'épaisseur est parallèle au miroir de symétrie σ de la surface de mica non-traitée (voir §4.2). De plus, on observe systématiquement des fluctuations dans la forme des franges qui dans les doublets se déplacent vers le rouge plus rapidement avec D (§5.3).

La biréfringence équivalente des échantillons hybrides est constante jusqu'à des épaisseurs de 300-400 Å et on n'observe pas de transition d'ancrage vers un état uniforme, ni planaire ni homéotrope. Pour des épaisseurs plus petites, l'erreur dans la mesure des indices devient importante et les mesures sont peu fiables (voir §3.5).

Dans le cadre du modèle élastique proposé par Barbero *et al.*, puisqu'on n'observe pas de transition d'ancrage jusqu'à 300-400 Å, on en conclue que les longueurs d'extrapolation homéotrope L_h et planaire L_p sont telles que la distance critique est $D_c = |L_h - L_p| < 400$ Å (voir §5.1). On remarque que pour l'analyse optique nous n'avons pas à inclure l'approximation de Derjaguin dans le modèle, car les mesures optiques sont locales au point de contact, avec une résolution latérale de l'ordre de 10 μm (voir §1.2).

Profils de force

Nous constatons que les échantillons soumis à des conditions d'ancrage hybrides ont une même réponse, quelque soit la nature du nématique (5CB ou ME10.5). L'interaction entre les surfaces est non-monotone, *répulsive à longue portée* puis fortement *attractive à courte portée* près du contact. Le passage d'un régime à l'autre se manifeste par un *saut vers le contact*, qui est dû à

l'instabilité mécanique du montage SFA pour $dF/dD > k$. L'attraction donne lieu à une forte *adhésion* au contact entre le mica et la couche de tensioactif qui donne l'ancrage homéotrope. L'adhésion est suffisamment forte pour entraîner une déformation élastique de la couche de colle entre les lentilles cylindriques et les feuillets de mica. *Aucune structuration* en couche n'est observée près du contact.

On note cependant des variations quantitatives d'un profil à l'autre, qui sont peu reproductibles. D'abord, il y a une certaine variabilité de la valeur de calibration pour les profils de force aux grandes séparations. Ce comportement avait déjà été remarqué pour les échantillons plans torsadés (voir §4.5). Dans la région de calibration aux grandes distances, les forces élastiques se superposent aux dérives thermiques et aux effets de mouillage de la goutte de nématique entre les deux micas. La procédure de calibration devient alors moins précise, car elle ne permet pas de distinguer ceux-ci de la composante élastique, a priori en $1/D$ et lentement variable aux grandes distances.

Deuxièmement, on observe une diminution progressive de l'intensité de la répulsion. Un effet similaire a été observé pour les échantillons torsadés mica/ME10.5/mica (voir §4.6 et §4.7). Dans ce cas l'évolution des profils de force avait été attribué à la dégradation des conditions d'ancrage, due à une contamination des surfaces par des impuretés présentes dans le nématique. Aucune évolution n'est observée dans les échantillons torsadés de 5CB.

Dans les échantillons hybrides de 5CB on observe une évolution de la répulsion qui est progressive, irréversible et indépendante du point de contact. Puisque on n'observe pas d'évolution significative pour du 5CB entre mica non-traités, l'évolution est liée à la présence du tensioactif sur une des surfaces. On suppose qu'une partie du tensioactif soit désorbée de la surface de mica traitée par le 5CB, qui est fortement polaire par son groupe $C\equiv N$ (voir §4.1). Le tensioactif désorbé peut contaminer la surface non-traitée, où il tend à produire un ancrage homéotrope. Il est probable que la faible séparation et les contacts répétés entre les deux surfaces favorisent le transfert de tensioactif d'une surface à l'autre. Dans l'état final de cette évolution les échantillons de 5CB deviennent homéotropes, comme on peut le voir du comportement grâce aux doublets de résonance.

Le ME10.5 a été choisi initialement pour éviter la désorption de tensioactif du mica, car ce nématique est beaucoup moins polaire que le 5CB [67]. Néanmoins on observe une diminution de l'intensité de la répulsion, au fur et à mesure que les surfaces sont amenés au contact. A la différence du 5CB, la diminution n'est pas irréversible et on retrouve parfois une intensité relativement forte en changeant de point de contact. Cette dépendance du point de contact est liée probablement à une certaine inhomogénéité de la monocouche de tensioactif adsorbée sur le mica (présence locale de trous, de bicouches [52] ou d'autres structures autorganisées de surface [51, 50]). Cependant, nous n'avons jamais observé d'évolution du comportement optique du ME10.5 hybride vers un état homéotrope non-biréfringent.

La diminution de l'intensité de répulsion est donc une caractéristique générale

des échantillons hybrides. Nous l’attribuons à une dégradation des conditions d’ancrage, notamment de l’ancrage planaire, induite par le transfert de tensioactif entre les surfaces et facilité par le contact répété entre elles. On pourrait limiter cet effet en utilisant un traitement de chemisorption de la couche de tensioactif sur le mica. Malheureusement le traitement de “silanage” du mica est beaucoup plus compliqué que celui pour le verre [85] et il tend à produire des surfaces trop irrégulières et rugueuse à l’échelle moléculaire.

Répulsion à longue portée

Pour $D > 1000 \text{ \AA}$, la force suit qualitativement une loi en $1/D$, dans la limite de précision et de reproductibilité de la calibration aux grandes distances (voir §5.3). Ceci laisse supposer que les longueurs d’extrapolations homéotrope L_h et planaire L_p sont telles que $L_h, L_p < 1000 \text{ \AA}$.

Pour les petites séparations, la répulsion mesurée est moins intense que pour une distorsion de splay-bend idéale, avec des ancrages homéotrope et planaire infiniment raides aux parois. En effet sous ces conditions, si on considère la position du maximum de répulsion $D \sim 110 \text{ \AA}$, on devrait avoir une force $F/R = \pi K(\pi/2)^2/D \sim 5 \text{ mN/m}$ utilisant l’approximation de Derjaguin, où $K = 6.5 \times 10^{-12} \text{ N}$ est une valeur typique pour la constante élastique de splay-bend [69]. Expérimentalement, le maximum de répulsion ne dépasse jamais 4 mN/m , indépendamment de la procédure utilisée pour calibrer la force à grandes distances (§5.3). Nous pouvons attribuer cette réduction d’intensité à une valeur non nulle des longueurs d’extrapolation L_h et L_p .

Pour des séparations inférieures à la valeur critique $D_c = |L_h - L_p|$, le modèle de transition d’ancrage de Barbero *et al.* prévoit un plateau de force, de hauteur $F_c/R = \pi K/L_h$. Expérimentalement, nous n’observons aucun plateau jusqu’à une distance d’environ 110 \AA , pour la quelle on passe directement dans le régime attractif par le saut d’instabilité. Si nous supposons le modèle valable jusqu’à de telles distances, nous admettons implicitement que le plateau est caché par la présence du saut attractif à partir d’une séparation $D_s \sim 110 \text{ \AA}$. Ceci revient à dire que la distance critique est $D_c = |L_h - L_p| \leq D_s \sim 110 \text{ \AA}$, en accord avec la conclusion de l’analyse optique du paragraphe précédent.

Pour expliquer le profil de force à petite distance, nous avons donc supposé que $L_h, L_p < 1000 \text{ \AA}$ et que $|L_h - L_p| \leq 110 \text{ \AA}$. De plus, nous avons supposé que la longueur d’extrapolation planaire zénithale est très petite $L_p \ll 10 \text{ \AA}$, ce qui implique que $L_h \sim D_c \leq 110 \text{ \AA}$. Ce choix est motivé par les observations faites pour les échantillons torsadés entre micas nus, pour lesquels nous avons expliqué qualitativement les profils de force avec une longueur d’extrapolation azimutale petite $L_\phi < 30 \text{ \AA}$ (§4.5 et §4.6). Du moment qu’en général l’ancrage zénithal est plus fort que l’ancrage azimutal [24], on peut supposer que $L_p \ll L_\phi \leq 30 \text{ \AA}$. Pour l’ancrage mica/ME10.5, qui apparaît moins fort et moins stable que l’ancrage mica/5CB (§4.6), nous avons constaté qu’on peut écranter quasiment complètement l’ancrage azimutal avec une monocouche de tensioactif, sans pour autant masquer l’ancrage zénithal, qui reste planaire (§4.7). Ceci confirme indirectement que l’ancrage zénithal est beaucoup plus fort que l’ancrage azimutal.

Si on suppose $L_p \sim 0$ et $L_h \sim 110 \text{ \AA}$, on retrouve qualitativement l'intensité de la répulsion à la position du maximum, qui correspond au début du saut vers le contact. Il est intéressant de remarquer qu'avec ces valeurs des longueurs d'extrapolation, nous trouvons aussi une valeur de D_c comparable à la position du maximum et donc du saut.

Cet accord est toutefois limité aux seuls profils de force pour lesquels l'intensité de la répulsion est suffisamment élevée. En général, cette condition est satisfaite pour les premières acquisitions, car la répulsion tend en suite à diminuer avec le temps. Puisque on a attribué l'évolution des profils de force au transfert de tensioactif entre les surfaces, on devrait pouvoir simuler la diminution de répulsion en faisant diminuer les énergies d'ancrage planaire (sur la surface non-traitée) et/ou homéotrope (sur la surface traitée), comme montré dans la Fig. 5.1c. Nous pouvons parfois suivre la diminution de répulsion en faisant augmenter L_h de quelques dizaines de \AA par rapport à la valeur initiale. L'effet d'une augmentation de L_p sur les courbes de force est trop petit pour expliquer la diminution observée. Lorsque la répulsion est trop faible, typiquement pour les dernières acquisitions sur un même point de contact, nous n'arrivons pas à trouver un couple de valeurs L_h et L_p qui donne un accord acceptable avec les données.

La valeur $L_h \sim 100 \text{ \AA}$ pour la longueur d'extrapolation homéotrope correspond à une énergie d'ancrage $W_h \geq 10^{-1} \text{ mJ/m}^2$, si on considère $K = 6.5 \times 10^{-12} \text{ N}$ [69]. Cette énergie est un ordre de grandeur plus grande que la valeur typique donnée dans la littérature [4]. Il est possible que, du fait d'utiliser une technique de confinement, sans appliquer des champs électriques aux échantillons, la mesure de l'énergie d'ancrage soit différente. Il serait intéressant de vérifier notre résultat avec par une autre technique sans-champ, telle que la diffusion de la lumière [77]. Cette méthode a d'ailleurs fourni une des rares évidences expérimentales de la transition d'ancrage dans des films hybrides de cyanobiphényles [76, 77, 12].

Le modèle élastique prévoit que l'état final de la transition d'ancrage soit uniforme. On s'est demandé alors si on pouvait mesurer des oscillations de structuration à très faible distance $D < 100 \text{ \AA}$, du moment que celles-ci ont été observées plusieurs fois pour des échantillons uniformes planaire ou homéotropes [17, 18, 21]. Malgré nos efforts, nous n'avons jamais pu mettre en évidence de telles oscillations.

Attraction à courte portée

La présence d'un régime attractif pour les échantillons hybrides est un point de désaccord fort entre les mesures et le modèle de Barbero *et al.* [75]. Elle nous amène à reconsidérer la pertinence du modèle élastique pour expliquer l'origine des forces à petites séparations $D < 100 \text{ \AA}$, compte tenu aussi des autres difficultés d'interprétation liées aux valeurs de L_h et L_p . A cette échelle, la théorie élastique des nématiques doit être utilisée avec précaution, puisque la longueur de cohérence nématique est typiquement de 100 \AA [2].

Nous avons constaté que la longueur du saut d'instabilité vers le contact n'est pas corrélée à l'intensité de la répulsion à plus grande portée. Puisque la répulsion à la position du saut varie d'une acquisition à l'autre, entre 0.1 mN/m et 1 mN/m, l'attraction doit avoir une intensité comparable et elle doit être très rapidement décroissante à cette distance.

Nous avons calculé la force de Van der Waals, qui en conditions hybrides est attractive aux très courtes distances, avec une faible composante répulsive à plus grandes distances [14, 86] (Fig. 5.11). L'attraction est trop petite à $D \sim 100$ Å pour expliquer le saut. S'il y avait seulement la force de Van der Waals et la répulsion du modèle élastique on devrait observer un saut autour de 10 Å seulement (Fig. 5.11). Nous rappelons aussi que dans un système planaire "dégénéré" HTAB/mica (§4.7) nous n'observons pas d'attraction ni de saut vers le contact. Du moment que ce système est chimiquement très similaire aux échantillons hybrides HTAB₂/ME10.5/mica, ceci nous fait supposer que l'attraction est de type structurale, c.a.d. liée à l'ordre orientationnel du nématique.

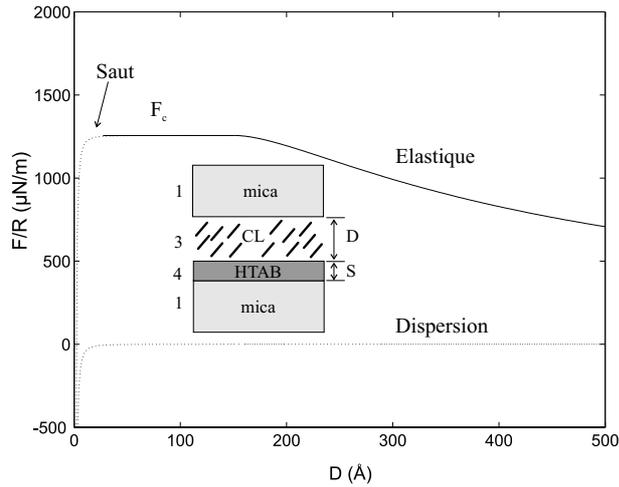


FIG. 5.11 – Force totale (élastique + force de dispersion) dans l'approximation de Derjaguin, en l'absence de forces de gradient ou de fluctuation d'ordre. La composante répulsive à longue portée se superpose à une composante de Van der Waals à courte portée, principalement attractive, donnée par $F/R = -(1/6\pi)(A_{431}/D^2 + A_{314}/(D+S)^2)$ [86]. A_{acb} est la constante de Hamaker pour deux milieux a et b , séparés par un milieu c . Paramètres mica : $\epsilon = 7, n = 1.6$; HTAB (\sim hexadecane) : $\epsilon = 2.05, n = 1.43, S = 20\text{Å}$; CL : $\epsilon = 17, n = 1.6$ [14, 87]. Constantes : $A_{431} = 1.0 \times 10^{-21}\text{J}$, $A_{314} = -0.7 \times 10^{-21}\text{J}$

Nous avons montré au chap. 2 que les *gradients* d'ordre smectique, induits par les parois dans un nématique, peuvent générer des forces mesurables. En particulier, lorsque l'ordre induit est le même sur les deux parois et il est fixe (indépendant de D), alors la force est attractive avec une portée comparable

à la longueur de corrélation de l'ordre smectique ξ (voir §2.2, [5, 6, 8]). Un effet similaire pourrait expliquer l'origine de l'attraction à courte portée dans les nématiques hybrides. Il a été montré récemment [10] que pour des épaisseurs inférieures à la séparation critique D_c , lorsque l'alignement du directeur est uniforme et il n'y a plus de forces élastiques, il peut y avoir une force de champ-moyen attractive, liée aux gradients d'ordre positionnel dans l'épaisseur de confinement. Cette situation se présente si au moins une des surfaces induit un excès d'ordre orientationnel par rapport au volume du nématique. La portée de l'attraction est comparable à la longueur de corrélation nématique, généralement de l'ordre de 100 Å [10]. Dans les échantillons hybrides que nous avons considérés, il est possible que le fort ancrage sur le mica soit associé à un excès d'ordre de surface par rapport au volume du nématique, ce qui peut engendrer de l'attraction à des distances $D < 100$ Å. Le calcul de ce type de force est plus difficile que pour les forces élastiques, parce il faut tenir compte des gradients de toutes les composantes du tenseur d'ordre (uniaxes et biaxes). Cette complication est intrinsèque aux nématiques nano-confinés, comme il a été montré récemment aussi pour des configurations planaires torsadées [88, 89].

Un autre type de force structurale, liée aux *fluctuations* d'ordre dans l'épaisseur de confinement (force de "pseudo-Casimir"), pourrait expliquer la présence d'une attraction à courte portée. Ceci a été montré récemment [80] pour des expériences de demouillage de films hybrides de 8CB sur des substrats de silice [12]. L'épaisseur de demouillage mesurée est autour de 190 Å, alors qu'avec les seules forces de dispersion on n'arrive pas à expliquer des valeurs supérieures à 30 Å. La valeur élevée de l'épaisseur de mouillage est attribuée à une force de fluctuation, de portée beaucoup plus longue que les forces de dispersion [80].

Cependant, pour l'instant il nous est difficile de dire si l'attraction observée pour $D < 100$ Å est due aux gradients ou aux fluctuations d'ordre dans l'épaisseur. Expérimentalement, nous sommes limités du fait que l'attraction se manifeste par un saut d'instabilité vers le contact. Nous ne disposons donc pas des données correspondant aux séparations telles que dF/dD et il nous est impossible de les comparer avec une courbe théorique. D'autre part, pour obtenir les courbes théoriques en question, il faudrait aborder des calculs et des simulations numériques [10, 80], dont la complexité dépasse le but de cette thèse.

Présence d'un défaut

Par rapport aux études théoriques et aux travaux expérimentaux sur des films entre surfaces planes et parallèles, le SFA introduit la complication supplémentaire d'un confinement de cylindres croisés. Cette géométrie est incompatible avec les conditions d'ancrages hybrides, même si on considère une valeur finie de l'énergie d'ancrage (Fig. 5.12). Un point de défaut, éventuellement dégénéré en une ligne de défaut, devrait passer par le point de contact, indépendamment de l'orientation des génératrices des cylindres par rapport aux directions d'ancrage sur le mica.

Expérimentalement nous n'avons pas observé des disclinaisons passant par le contact, bien que celles-ci pourraient être détectées comme des discontinuités

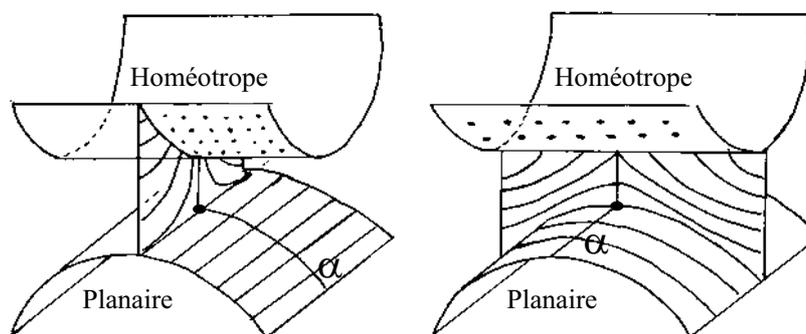


FIG. 5.12 – Exemples de points et lignes de disclinaison α dans un échantillon hybride confiné entre cylindres croisés. Les force d’ancrage sont considérées finies.

ou des déformations dans la forme des franges optiques. Nous avons constaté systématiquement la présence d’une boucle de défaut entourant le point de contact, à une distance de plusieurs micromètres. Cette ligne est visible dans l’oculaire du microscope, qui collecte vers le spectromètre la lumière transmise par la cellule. Lorsqu’on augmente la séparation, la ligne tend à se refermer sur le point de contact et devient alors visible aussi sur les franges de résonance. Aucun défaut n’est observé en conditions d’ancrage planaire ou homéotrope.

Une possible interprétation est que la direction d’ancrage sur la surface homéotrope est légèrement inclinée par rapport à la normale ($\theta_0^s > 0^\circ$ voir §4.2). Ceci pourrait modifier radicalement la topologie de la distorsion du directeur et empêcher la formation d’un défaut au point contact, sans pour autant produire des effets significatifs sur la mesure de force.

Pour mieux caractériser la boucle de défaut il faudrait déterminer l’orientation et la biréfringence des domaines qu’elle sépare. Cependant ceci poserait les mêmes difficultés rencontrées pour déterminer les propriétés optiques de l’échantillon au point de contact, avec en plus la complication de la courbure macroscopique du mica.

5.6 Conclusions

Nous avons mesuré les forces qui se produisent dans des échantillons de nématique hybrides, sujets à des conditions d’ancrage asymétriques planaire/homéotrope. Bien que les mesures présentent une certaine non-reproductibilité, nous avons montré que les profils de force ne sont pas monotones répulsifs comme pour les échantillons torsadés.

La répulsion est présente seulement à longue portée et elle est identifiée comme une composante élastique, due à la déformation de splay/bend dans le vo-

lume. Le maximum de la répulsion est moins intense que si on avait des ancrages infiniment raides et il tend à diminuer avec le temps. Nous avons interprété qualitativement ce résultat par une valeur d'énergie d'ancrage homéotrope finie, de l'ordre de 10^{-1} mJ/m², et par une dégradation progressive des conditions d'ancrage, due au transfert de tensioactif de la surface traitée vers celle non-traitée.

A très courte portée on observe une attraction très intense qui amène les surfaces au contact par un saut attractif. Cette attraction n'est pas de type élastique et elle n'est pas due aux forces de Van der Waals. Il est probable que des forces structurales dues aux gradients ou aux fluctuations d'ordre soient concernées aux très petites séparations, où le modèle de transition d'ancrage prévoit un état faiblement déformé. Un raffinement théorique est aussi nécessaire, pour expliquer l'absence de disclinaison passant par le point de contact.

5.7 Développements

Dans ce chapitre et dans le chap. 4 nous avons considéré les forces mesurées pour des gouttes de nématique confinées entre deux surfaces de mica. Nous avons été confrontés à différents problèmes expérimentaux, qui pourraient être résolus en optimisant le montage SFA pour l'étude des cristaux liquides :

Mica : le mica est un matériau avec des propriétés trop spécifiques par rapport aux substrats normalement utilisés dans le domaine des cristaux liquides, qui sont surtout le verre et les polymères. S'il est vrai d'une part le mica est facile à cliver et qu'il est lisse à l'échelle moléculaire, d'autre part il est biréfringent, ce qui complique beaucoup l'analyse optique. De plus, le mica est inerte à la chemisorption de tensioactif ("silanage" de la surface), utilisée couramment pour obtenir un ancrage homéotrope stable sur le verre. D'autres matériaux ont été utilisés dans des travaux SFA : le verre [25, 74], des films de métal [26, 27], des films diélectriques amorphes [28] ou des polymères [29]. Il serait bien de pouvoir substituer complètement le mica par des films de polymère isotropes ou qui présentent des axes optiques biréfringents facilement identifiables.

Effets de la goutte : Les dimensions de la chambre étanche du SFA, qui contient les surfaces et le ressort, sont trop grandes pour qu'elle puisse être remplie complètement par des nématiques thermotropes coûteux. On est donc obligé de travailler avec une goutte, confinée entre les surfaces par capillarité. Ceci implique la présence d'une interface nématique/air et d'une ligne de contact air/nématique/mica au bord de la goutte, qui produisent des forces parasites à longue portée. A grande séparation il est important de ne pas avoir de contribution de force autres que la force élastique. Dans le cas contraire, la procédure de calibration décrite au §1.4 devient peu précise, car elle tend à ajouter ou soustraire arbitrairement une composante linéaire au profil de force mesuré. Pour éliminer les forces capillaires et de mouillage de la goutte il faut travailler en immersion totale des surfaces. Ceci demande une réduction importante des dimensions du montage, en particulier du ressort utilisé pour la mesure de force.

Température : Avec un montage de plus petit volume on peut espérer de contrôler mieux la température et sur un intervalle plus étendu qu'actuellement. Pour les systèmes considérés dans ce chapitre, les mesures en phase isotrope (non présentées) étaient toujours très peu reproductibles ou même irréalisables, à cause de la température trop élevée. Il est important de pouvoir amener les échantillons en phase isotrope, car ceci constitue la méthode la plus simple et la plus efficace pour confirmer l'origine structurale des forces mesurées. Un meilleur contrôle de température permettrait aussi d'étudier d'autres mésophases que les nématiques, notamment les ferroélectriques qui ont des températures de transition plus élevées (voir aussi chap. 6).

Mesures optiques : Après le développement de la méthode des matrices (§3.1), nous sommes maintenant capables d'identifier l'état d'alignement d'un milieu biréfringent dans différentes situations, allant de la configuration homéotrope au twist. L'analyse des données optiques peut être beaucoup améliorée si la mesure des franges de résonance est faite par acquisition numérique du spectre transmis, du type dit e-SFA [60, 61]. En disposant d'un nombre plus élevé de franges, nous pourrions calculer directement un bon nombre des paramètres optiques de l'échantillon (épaisseur, indices, pitch, orientation, etc.) par la procédure de minimisation décrite au chap. 3.5.

Chapitre 6

Mesure AFM des forces structurales dans les smectiques

Dans ce chapitre nous reportons des mesures préliminaires d'épaisseur et de compressibilité des couches smectiques dans des cristaux liquides thermotropes smectiques A et smectique C*, effectuées avec un Microscope à Force Atomique en mode "Spectroscopie de Force" (SF-AFM).

Initialement nous nous sommes seulement intéressés à déterminer l'épaisseur des couches. L'étude des nématiques présmectiques, présenté au chap. 2, nous a montré que la mesure de la distance de répétition des couches dans un milieu stratifié est relativement facile à réaliser. Elle s'obtient par la *périodicité* spatiale des forces oscillantes de structuration et ne nécessite pas d'une grande précision dans la mesure de force.

Cependant nous avons constaté que les profils de force SF-AFM obtenus pour les smectiques thermotropes montrent globalement un bon accord avec un modèle élastique, développé par Richetti *et al.* [16] pour interpréter des mesures force SFA dans des mesophases lamellaires lyotropes [16, 90]. Ceci nous a permis d'estimer aussi la compressibilité des couches et, en général, de valider le modèle à l'échelle de l'AFM, qui est beaucoup plus petite que celle considérée originellement.

L'intérêt pour les mesures SF-AFM est motivé aussi par la facilité avec laquelle les profils de force sont acquis. Les volumes de produit employés sont très réduits (micro-gouttes), contrairement à ceux nécessaires dans les expériences SFA [18], de diffusion des rayons X [91] ou de la lumière [92] et, en général, des techniques macroscopiques [93, 94]. En plus, les temps d'acquisition sont très rapides (quelques dizaine de secondes), comparés à la durée typique d'une acquisition SFA (quelques heures).

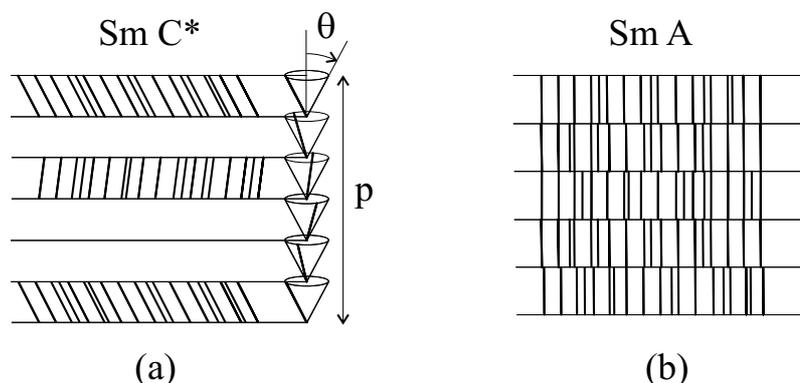


FIG. 6.1 – Les phases smectiques C* et A.

6.1 Partie expérimentale

6.1.1 Matériaux

On d’abord étudié un produit très connu, le 8CB (4’-n-octyl-4-Cyano-Biphenyl, fourni par Merck), appartenant à la même famille du 5CB (chap. 4 et 5). Le 8CB est smectique A (SmA) à l’ambient et transite en phase nématique (N) puis en phase isotrope (Iso) à plus haute température :

$$Cryst \leftarrow 21.5^\circ \rightarrow SmA \leftarrow 33.5^\circ \rightarrow N \leftarrow 40.5^\circ \rightarrow Iso \quad (6.1)$$

La structure du 8CB en phase smectique A est schématisée dans la Fig. 6.1b.

Ensuite, on a considéré le $\overline{10}$.S.C1 Isoleu (declyloxy-4-thiobenzoate de [(2s)-chloro-2méthyl-3-pentanoyloxy]-4’-phenyl), qui nous a été fourni par le prof. Tinh Nguyen du “Centre de Recherche Paul Pascal” [95, 96, 97]. Ce produit présente une phase smectique C* (SmC*) à basse température et une phase SmA à plus haute température, directement suivie de la phase isotrope [95] :

$$Cryst \leftarrow 54^\circ \rightarrow SmC^* \leftarrow 66^\circ \rightarrow SmA \leftarrow 74^\circ \rightarrow Iso \quad (6.2)$$

La structure de la phase SmC* est schématisée dans la Fig. 6.1a. Comme dans la phase SmA, les molécules ont une forme allongée et s’organisent en couches parallèles entre elles. A la différence de la phase SmA, les molécules ne sont pas orientées en moyenne selon la normale aux couches, mais forment un angle θ (zénithal) avec celle-ci.

De plus, puisque les molécules sont chirales, l’orientation moyenne des molécules tourne d’un angle azimutal fixe entre une couche et la suivante (Fig. 6.1a) . Les molécules se trouvent alors sur des cônes d’ouverture 2θ , comme montré dans la Fig. 6.1a. On retrouve la même orientation sur le cône en se déplaçant suivant la normale aux couches d’une distance p , appelée le “pas d’hélice” ou “pitch” de la structure chirale (Fig. 6.1a). L’épaisseur des couches est typiquement de quelques dizaines d’ångstroms, alors que le pitch est de quelques micromètres [1].

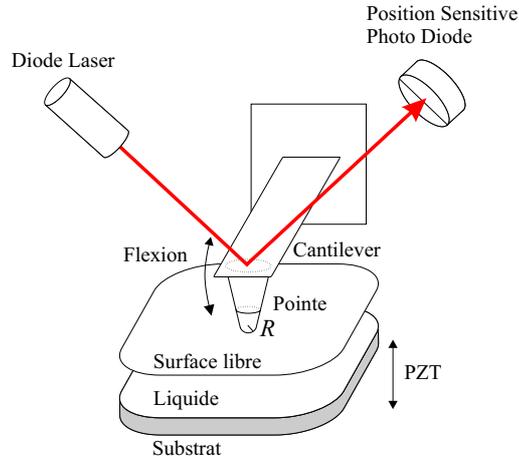


FIG. 6.2 – Montage AFM utilisé pour les mesures de force.

A l'approche de la transition SmC^*-SmA dans le Isoleu, les molécules tournent de plus en plus librement sur la surface des cônes et tendent à en sortir, débloquent l'angle zenithal θ . Ceci s'accompagne, pour des simples raisons géométriques, à une augmentation $\delta d = d(1 - \cos \theta)$ de l'épaisseur des couches, où d est l'épaisseur dans la phase SmA [96].

6.1.2 La Spectroscopie de Force AFM

Dans la Fig. 6.2 nous montrons le montage AFM utilisé pour la Spectroscopie de Force AFM (producteur Park Autoprobe CP). Un ressort microscopique en Si en forme de lame ("cantilever" de longueur 100-300 μm , largeur 35 μm , épaisseur 2 μm) est attaché par une extrémité à un support rigide et fixe. A l'extrémité libre du ressort se trouve une pointe conique de longueur 10-20 μm et d'angle d'ouverture $2\theta \sim 10^\circ$, micro-fabriquée dans le même matériau que celui du ressort (fournisseur MikroMasch).

Un laser illumine le coté supérieur du ressort, qui est recouvert par une mince couche métallique réfléchissante. La partie réfléchi du faisceau laser est renvoyée vers un photodiode à double secteur ("Position Sensitive Photo Diode - PSPD"), qui permet de mesurer (en Volts) la différence d'intensité lumineuse sur les deux secteurs (Fig. 6.2).

Lorsque le ressort n'est pas fléchi, le faisceau laser illumine également les deux secteurs du PSPD et on ne mesure pas de différence de voltage. Lorsqu'on applique une force au ressort, il fléchit et fait dévier le faisceau laser vers un des deux secteurs. On enregistre alors une différence de voltage A , qui est liée à l'amplitude L de la flexion.

La pointe conique attachée au ressort est *partiellement* immergée dans une goutte de smectique d'épaisseur micrométrique. La force qui s'exerce verticalement sur la pointe fléchit le ressort et peut être calculée simplement à partir de

la mesure de la flexion L , car la constante élastique k du ressort est connue : $F = kL$. La constante varie typiquement entre 0.01 N/m et 10 N/m, selon le type de ressort.

Le substrat qui supporte la goutte est collé sur un tube piezoélectrique du même type que celui utilisé pour le SFA (chap. 1, §4), et il peut se déplacer dans les trois directions de l'espace par des pas de longueur connue. Dans le mode de fonctionnement normal du AFM on impose un mouvement de balayage en x et y , parce que le but est d'obtenir une image de la surface à partir de la mesure de la force verticale ou du contrôle de celle-ci par un ajustement de la distance en z .

Dans le mode "Spectroscopie de Force" la position (x, y) n'est pas changée pendant l'acquisition. On fait des cycles d'approche/séparation entre le substrat et la pointe, en faisant varier verticalement la position du tube piezoélectrique par des pas de longueur imposée (typiquement 1-100 Å). Les cycles sont très rapides : un profil de force complet (compression/decompression) est acquis dans un temps allant de 1 sec à quelques dizaines de secondes.

Comme nous l'avons montré au chap. 1 (§1.4), avec un SFA seulement une mesure indirecte de la force est possible. On mesure directement la séparation D entre les surfaces et on utilise une procédure de calibration pour calculer la force F . De même, pour déterminer la flexion du ressort du AFM il est nécessaire de calibrer l'amplitude de la flexion L en différence de voltage A mesurée par le PSPD.

La Fig. 6.3 illustre la procédure à suivre. Comme pour le SFA (chap. 1, Fig. 1.8) les variations de distance ΔD entre la pointe et le substrat dépendent des variations de la position du tube piezoélectrique, ΔD_{pzt} , et des variations de la flexion du ressort ΔL . Ces quantités sont liées par la relation suivante :

$$\Delta D = -\Delta D_{pzt} + \Delta L = \tag{6.3}$$

Pour déterminer la valeur du coefficient de calibration C , tel que $\Delta L = C\Delta A$, on suppose que le contact pointe/substrat est incompressible et donc $\Delta D = 0, \Delta D_{pzt} = \Delta L = C\Delta A$ (Fig. 6.3). De plus, on suppose que la force et la flexion sont négligeables aux grandes séparations. Il est clair que par cette méthode non seulement on ne peut pas déterminer le zéro de la force, comme pour le SFA, mais on ne peut pas déterminer non plus le zéro des distances entre la pointe et la surface.

Après calibration, la précision typique pour la mesure de flexion L est meilleure que 1 nm. La sensibilité en force F est $10^{-11} - 10^{-9}$ N, selon la constante élastique k du ressort. La résolution sur la mesure de la distance (relative) D est déterminée par la précision dans le déplacement du tube piezoélectrique, qui normalement est inférieure au nanomètre.

La technique SF-AFM a été employée récemment pour l'étude de différentes propriétés des nématiques [36, 37, 98]. La pointe était complètement immergée dans une goutte macroscopique de cristal liquide. La goutte était délimitée supérieurement par une lame de verre, collée au même support rigide que le ressort. Cette configuration permet d'avoir un contrôle de température très précis,

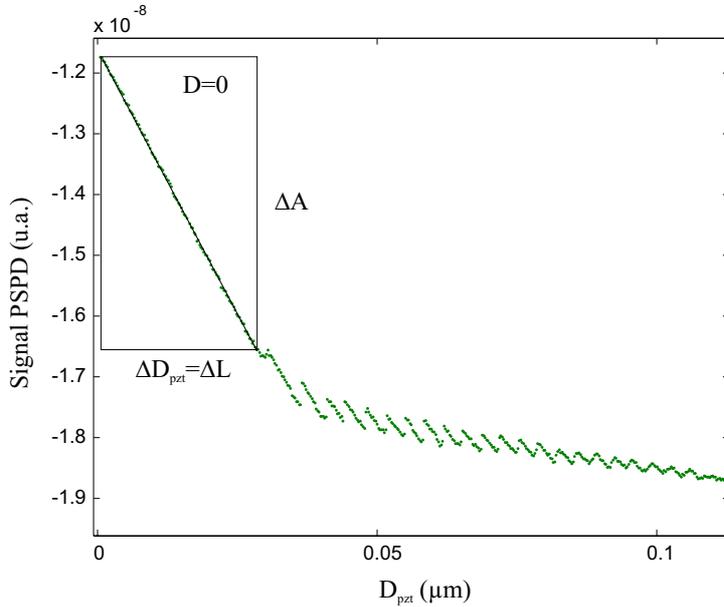


FIG. 6.3 – Procédure de calibration du signal PSD en amplitude L de flexion du ressort. Au contact pointe/surface (petits D_{pzt}) on suppose que la variation de flexion soit égale à la variation d’extension du tube piezoélectrique.

ce qui est décisif pour étudier le comportement des cristaux liquides au voisinage des transitions de phase [98]. De plus, cette configuration élimine les effets de mouillage dus à la ligne de contact air/liquide/pointe (Fig. 6.4). Cependant, les cristaux liquide sont très turbides à l’échelle macroscopique et diffusent fortement la lumière [5]. Dans la configuration d’immersion complète du ressort dans la goutte la mesure de force est précise seulement pour la phase isotrope, puisque dans ce cas le faisceau n’est pas trop diffusé dans le nématique avant et après la réflexion sur le ressort.

6.1.3 Géométrie de confinement

Des micro-gouttes de cristal liquides en phase isotrope sont déposées sur une lame de verre avec l’extrémité d’un fil métallique de diamètre inférieur au millimètre. Le verre et la pointe de l’AFM sont traités avec le silane DMOAP (N,N-Dimethyl-N-Octadecyl-3-AminoPropyl-trimethoxysilyl chloride) qui est connu pour donner un bon ancrage homéotrope des cyanobiphenyls sur le verre.

On a vérifié que les films smectiques de 8CB et de Isoleu en phase SmA entre deux lames de verres ainsi traitées, apparaissent parfaitement sombres entre polariseurs croisés. De plus, les gouttes de smectique ne mouillent pas les lames de verre/DMOAP. La pointe de l’AFM est insérée en proximité du bord de la goutte, où l’épaisseur est plus petite que 1 micromètre.

La pointe en Si de l’AFM a une forme conique, avec un rayon de courbure

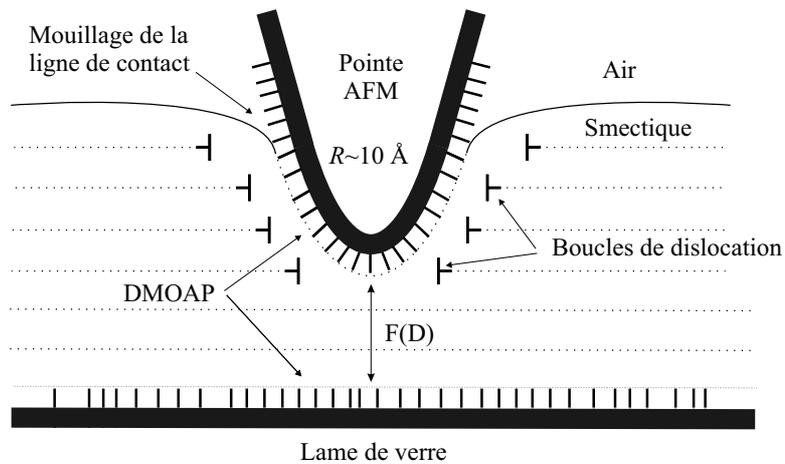


FIG. 6.4 – Géométrie de confinement du smectique entre la pointe et le substrat de verre, l'un et l'autre recouverts de DMOAP.

finale typique de 10 nm. On suppose que l'ancrage des molécules sur la surface de la pointe AFM est homéotrope, ce qui sera confirmé a posteriori par la comparaison des données avec le modèle théorique. La géométrie de confinement du smectique entre la pointe et le substrat de verre est schématisée dans la Fig. 6.4.

6.2 Partie théorique

A cause des conditions d'ancrage homéotropes, il y a une incompatibilité entre la courbure des parois et la tendance des molécules à former des couches parallèles d'épaisseur uniforme. Pour que le smectique remplisse le volume du confinement il faut générer des *boucles de dislocation*, c'est-à-dire des lignes de défaut dans la structure du smectique, où une couche smectique s'interrompt ou se forme brusquement [2]. Ceci est montré dans la Fig. 6.4.

Le modèle qui décrit le comportement d'un smectique homéotrope entre une sphère de rayon R et une surface plane a été développé par Richetti et al [16]. Ce travail est une extension des études de Pershan et Prost sur la nucléation de dislocations entre deux parois planes et parallèles [99].

6.2.1 Parois planes et parallèles

On considère d'abord un empilement de n couches smectiques non déformées entre deux parois planes et parallèles séparées par une distance $D = nd$, où d est l'épaisseur d'une couche. La contrainte appliquée aux couches est nulle.

Si on augmente ou on diminue l'espacement D à partir de cette configuration initiale, la déformation élastique des couches génère une énergie élastique E :

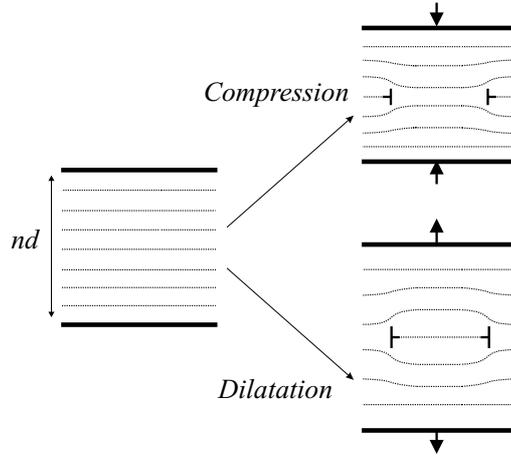


FIG. 6.5 – Nucléation d’une boucle de dislocation dans un empilement de n couches smectiques parallèles.

$$E(D) = \frac{B}{2} \frac{(D - nd)^2}{nd} \quad (6.4)$$

où B est le *module de compression* des couches [2]. Cette formule, qui traduit pour le smectiques la loi de Hook, est valide seulement si on néglige les gradient d’ordre smectique dans l’épaisseur de confinement. Comme on l’a vu dans le chap. 2, si le parois renforcent (ou réduisent) l’ordre smectique, la différence de compressibilité entre les couches de surface et les couches centrales introduit des termes supplémentaires dans l’expression de l’énergie.

Si on continue à faire varier la séparation D jusqu’à atteindre la valeur $D' = (n \pm 1)d$, on pourrait avoir un nouveau zéro d’énergie s’il y avait un nombre $n \pm 1$ de couches dans l’empilement. La transition entre la configuration à n couches et celle à $n \pm 1$ peut en effet se produire avant que la valeur D' soit atteinte, par nucléation d’une boucle de dislocation circulaire [99].

Une boucle créée en compression sépare une région externe, avec n couches comprimées, d’une région interne avec $n - 1$ couches dilatées. Un bouclé crée en décompression divise l’empilement en une région externe, avec n couches dilatées, d’une région interne avec $n + 1$ couches comprimées. Ce mécanisme est illustré dans la Fig. 6.5.

La configuration avec la boucle devient énergétiquement préférable lorsque le déplacement de la séparation initiale $D = nd$ est supérieur au seuil $\delta D_c = \pm d/2$ [99]. Les boucles générées sont instables et tendent à augmenter indéfiniment leur rayon, jusqu’à ce qu’une couche entière soit éliminée (en compression) ou insérée (en décompression) dans l’empilement.

L’énergie élastique $E(D)$ entre deux plans parallèles est donc représentée par une successions de paraboles (equ. 6.4), chacune correspondante à un nombre différent n de couches dans l’empilement. Les zéro des paraboles correspondent

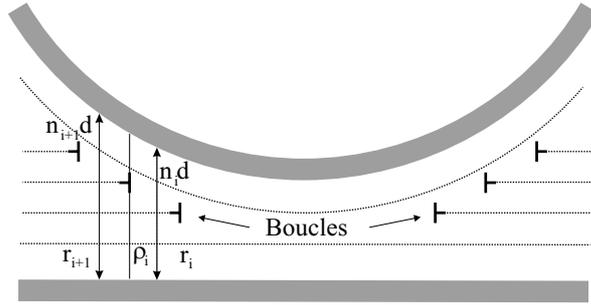


FIG. 6.6 – Détail de la géométrie de confinement et des boucles de dislocation autour du point de contact sphère/substrat.

aux séparations $D = nd$. Les maxima d'énergie correspondent à la condition $|D - nd| = d/2$, pour laquelle une boucle est créée ou éliminée dans l'empilement.

6.2.2 Géométrie sphère-plan

Comme on l'a dit précédemment, pour que le smectique s'adapte à la géométrie sphère-plan il faut des boucles de dislocation permanentes dans le confinement. Pour des raisons de symétrie, les boucles seront circulaires et centrées sur la verticale passant par le point de contact (de distance minimale) entre la sphère et le plan.

Si on appelle $u(x, y, z)$ la déformation des couches smectiques [5] de la configuration d'équilibre, le modèle suppose que la seule dérivée significative est celle par rapport à la verticale, $\partial u / \partial z$. La courbure des parois en x et y intervient dans le modèle seulement par la valeur $h(x, y)$ de l'épaisseur locale de confinement.

On divise donc le volume du confinement en une série de cellules toroïdales concentriques, coaxiales avec les boucles (Fig. 6.6). Une cellule est définie par un rayon interne r_i , correspondant à un espacement $h(r_i) = n_i d$ entre la sphère et le plan, et un rayon externe r_{i+1} , tel que $h(r_{i+1}) = (n_i + 1)d$. La cellule ainsi définie doit contenir une boucle de dislocation.

On suppose aussi que les dislocations cellules n'interagissent ni avec les parois, ni entre elles. La distorsion élastique du smectique autour d'une ligne de dislocation est localisée dans une parabole d'équation $r^2 = \lambda z$, où $\lambda \sim 10$ nm est la longueur de pénétration du smectique [2]. Cette approximation est sûrement valide pour le SFA, qui a un rayon de courbure $R \sim 2$ cm [16]. Pour le AFM seulement les boucles centrales, de rayon plus petit, sont suffisamment espacées horizontalement pour ne pas interagir entre elles. Néanmoins, les mesures AFM sont qualitativement en accord avec le modèle, ce qui semble confirmer la validité des approximations utilisées.

Dans chaque cellule la partie interne ($r_i < r < \rho_i$) est comprimée, alors que la partie externe est dilatée ($\rho_i < r < r_{i+1}$). Si on intègre l'énergie élastique

dans le volume d'une telle cellule, on trouve que la force verticale exercée sur les parois est presque nulle [16]. La contribution dominante à la force est alors générée par la seule cellule centrale.

La cellule centrale est définie par un rayon interne nul et un rayon externe r_1 tel que $h(r_1) = n_1 d$. La séparation $h(r)$ entre la sphère et le plan dans cette cellule est telle que : $(n_1 - 1)d < h(r) < n_1 d$. Dans l'approximation $d/R \ll 1$, le plus grand rayon possible pour la cellule centrale est $r_1 = \sqrt{2Rd}$. Pour le AFM cette approximation est moins bonne que pour le SFA, du moment que pour les smectiques considérés $d/R \sim 3/10$.

Comme pour le cas d'une géométrie plan-plan, une boucle peut être créée dans la cellule centrale lorsque l'épaisseur des n_1 couches devient inférieure à une valeur critique $D_c = \sqrt{n_1(n_1 - 1)d}$. Le rayon de la boucle est $r_0 = \sqrt{2R(D_c - D)}$ et il est stable, à la différence du cas plan-plan. La boucle sépare une région externe avec n_1 couches comprimées de la région centrale avec $n_0 = n_1 - 1$ couches dilatées.

Après intégration de l'énergie élastique dans le volume de la cellule centrale, il résulte que la force produite par celle-ci est donnée simplement par la formule de Derjaguin, appliquée à l'equ. 6.4 [16] :

$$F(D) = 2\pi R E(D) = \pi R B \frac{(D - nd)^2}{nd} \quad (6.5)$$

Les n couches à considérer sont celles présentes au point de contact. Leur nombre n est réglé par le mécanisme de nucleation/annihilation des boucles qu'on vient de décrire. La force théorique est une succession de paraboles, comme l'énergie $E(D)$ dans le cas plan-plan. Les minima correspondent à la position $D = nd$ et sont des zéros de force. Les maxima se trouvent aux positions $D = \sqrt{n_1(n_1 - 1)d}$ et leur enveloppe suit une loi en $1/D$ [16]. La Fig. 6.7 montre le profil de force théorique, calculé à partir de l'equ. 6.5.

6.3 Discussion des résultats expérimentaux

Échantillons 8CB

La Fig. 6.8 montre le profil de force typique obtenu pour un échantillon de 8CB en phase SmA à l'ambiant. La partie en compression correspond à la courbe non calibrée de Fig. 6.3.

Le profil est caractérisé par la présence d'oscillations périodiques, dont on voit seulement la partie descendante telle que $\partial F/\partial < k$ (instabilité mécanique, voir §1.4). Les oscillations sont reproductibles entre la courbe en compression et en décompression et leur amplitude diminue avec la séparation D . On note toutefois que le nombre d'oscillations mesurées est beaucoup plus grand que pour le nématique présmectique du chap. 2 : au moins 20 oscillations sont visibles dans la Fig. 6.8.

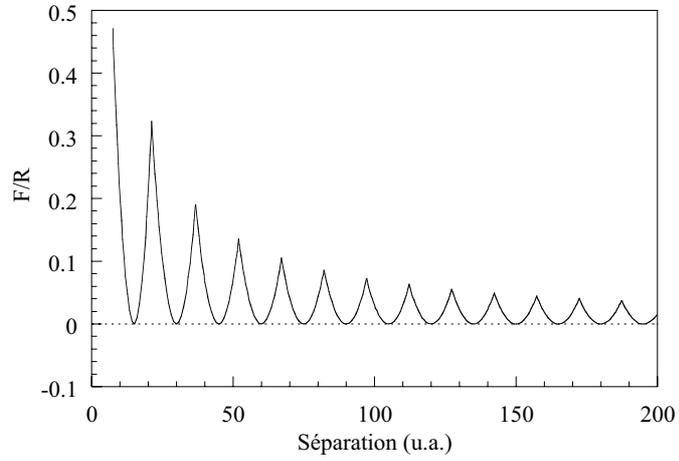


FIG. 6.7 – Force élastique théorique pour un smectique entre une sphère et un plan.

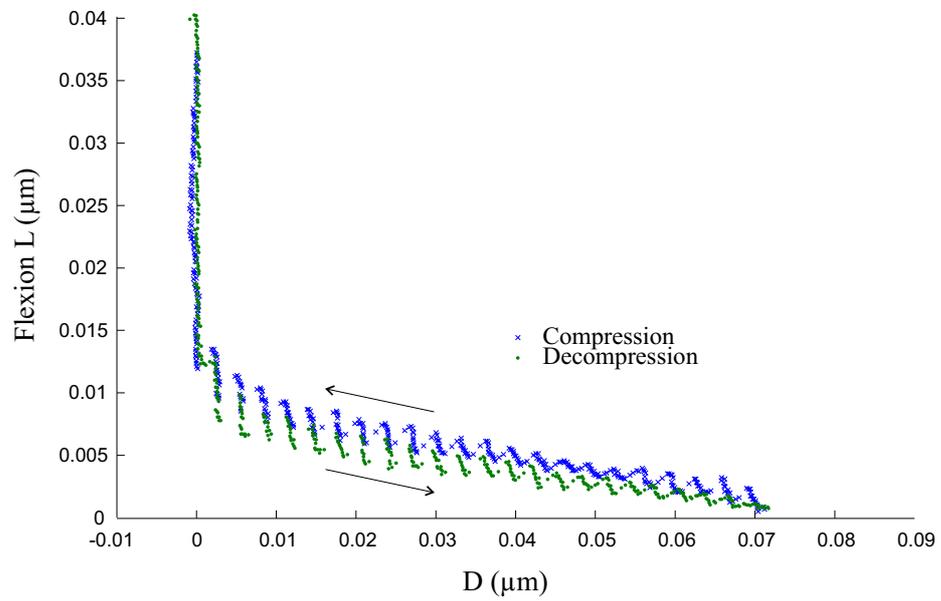


FIG. 6.8 – Flexion du ressort en fonction de la séparation pour le 8CB en phase SmA.

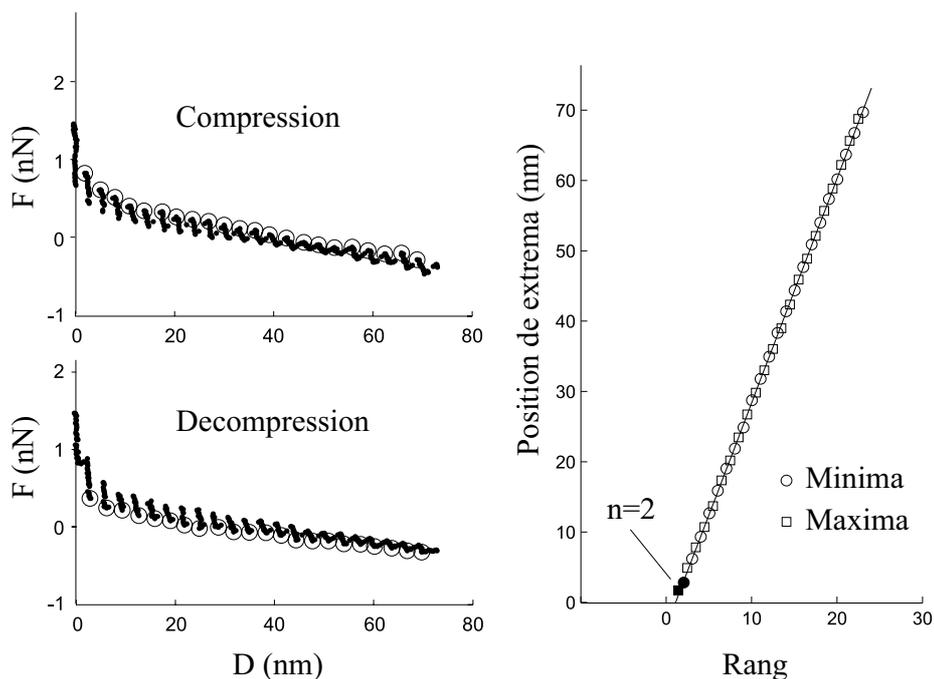


FIG. 6.9 – Épaisseur des couches smectiques dans le 8CB. La position des minima est tracée en fonction de leur rang n , la position des maxima en fonction de $\sqrt{n(n-1)}$. On suppose que le rang du premier minimum est $n = 2$.

Une plaque chauffante peut être insérée entre le substrat et le tube piezoélectrique, pour chauffer le 8CB dans les phases nématique et isotrope. Le nombre d'oscillations observées chute alors brusquement à 2 ou 3 seulement. On n'a pas pu détailler ce point d'avantage, à cause du mauvais contrôle de la température et de la stabilité thermique de l'échantillon.

Le paramètre le plus simple à caractériser dans un système stratifié est la période d des couches. Dans la Fig. 6.9 nous présentons le même type d'interpolation linéaire que celle utilisée au chap. 2 pour déterminer l'épaisseur des couches dans un échantillon présmectiques. La position des minima est toujours $D = nd$, mais les maxima se trouvent maintenant aux positions $D = \sqrt{n(n-1)}d$ et non plus en $(n-1/2)d$, comme pour un nématique présmectique (§2.2).

L'interpolation de la Fig. 6.9 donne une épaisseur des couches $d = (32 \pm 1) \text{Å}$. Cette valeur correspond bien à la longueur d'un dimère [66], déjà trouvée par d'autres techniques (diffusion des rayons X [91], AFM mode image [100], SFA [18]). L'erreur de 1 Å se réfère à l'ensemble des mesures effectuées, mais l'erreur sur une acquisition particulière est parfois encore plus petite (0.5 Å).

Puisque on ne connaît pas la distance absolue entre les surfaces, mais seulement leur distance relative, on ne peut pas déterminer le rang du premier minimum. On suppose que la forte répulsion observée pour $D \rightarrow 0$ correspond à la compression de la dernière couche confinée et que le premier minimum me-

surés est de rang $n = 2$. On constate alors que le modèle élastique décrit bien la position des minima et des maxima, qui se trouvent sur la même droite (Fig. 6.9).

Le profil de flexion de Fig. 6.8 est comparé à la courbe théorique utilisant la valeur de d trouvée, afin de déterminer la compressibilité B des couches. Comme on peut le voir dans la Fig. 6.10, il est difficile d'interpoler globalement la courbe expérimentale avec la force théorique de l'equ. (6.5). Les oscillations sont superposées à une ligne de base (ligne des minima) répulsive à longue portée, non linéaire et peu reproductible d'une mesure à l'autre. On ne sais pas quelle est l'origine de cette répulsion. On pense qu'elle pourrait être due à la viscosité, puisque les acquisitions sont faites en 1-10 secondes. Le mouillage de la ligne de contact air/smectique/pointe AFM (Fig. 6.4) pourrait aussi contribuer à cette force. De plus on ne peut pas contrôler précisément la température et les dérives thermiques sont asservies à la stabilité thermique de l'ambiant.

Nous avons choisi alors d'interpoler les données expérimentales par des paraboles indépendantes $y(D)$ [16]. On considère seulement la courbe de décompression et on fait correspondre à la position D_0 et à l'amplitude de flexion L_0 du minimum de rang n le centre et le minimum de la n -ème parabole. Le coefficient parabolique α , tel que $y = L_0 + \alpha(D - D_0)^2$, est lié à la compressibilité des n couches par la relation suivante (voir equ. 6.5) :

$$\alpha = \frac{\pi RB}{knd} \quad (6.6)$$

La régression linéaire de α sur $1/n$ nous donne la valeur du module de compressibilité B . Si on accepte les valeurs $k = 0.1$ N/m et $R = 10$ nm données par le fabricant des pointes, on trouve que $B = (1 \pm 1) \times 10^{-7}$ J/m². D'après la littérature [92], la valeur de B à l'ambiante devrait être autour de $B = 3 \times 10^{-7}$ J/m², qui est comparable à la valeur mesurée. La source d'erreur la plus importante dans la mesure de B est que la forme des oscillations dévie significativement de la forme parabolique prévue par le modèle. Les oscillations tendent à avoir une forme en "dent de scie", ce qui rend l'interpolation des paraboles moins stable.

Échantillons Isoleu

Puisque l'Isoleu est cristallin à l'ambiant, le substrat de verre est chauffé par la plaque posée sur le tube piezoélectrique, pour amener l'échantillon dans les phases smectiques SmA et SmC*. Le contrôle de température ainsi réalisé n'est pas très précis, car la pointe de l'AFM n'est pas chauffée directement et il y a sûrement de gradients thermiques entre le substrat et la pointe AFM. Cependant, du moment que la distance pointe/substrat est de quelques centaines de nanomètres au maximum, on peut espérer que les gradients soient négligeables dans l'épaisseur de confinement.

La transition entre les phases SmC* et SmA est identifiée à l'aide d'un microscope optique en réflexion (non polarisé), focalisé sur la région où la pointe de l'AFM rentre dans la goutte. A la transition on observe un changement de

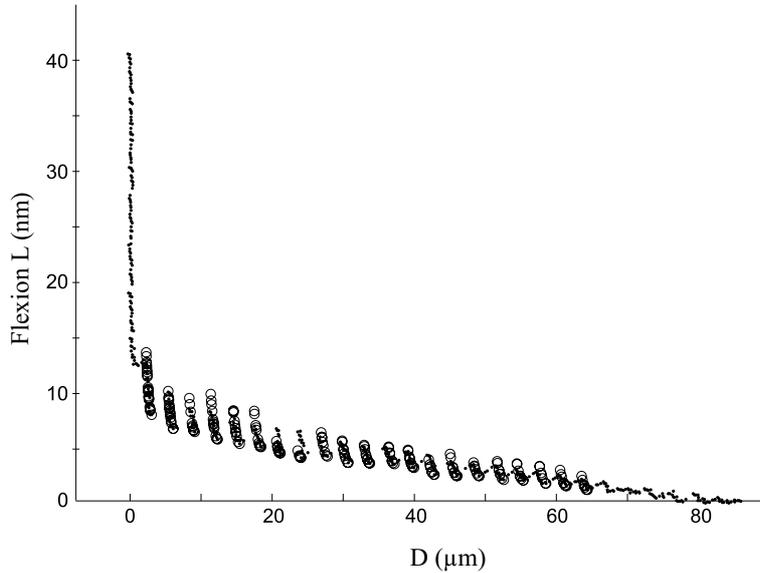


FIG. 6.10 – Interpolation de la courbe expérimentale de Fig. 6.8 avec des paraboles indépendantes. Les symboles (\circ) représentent la valeur de la force calculée avec le coefficient d’interpolation α pour la position des points expérimentaux (\bullet).

texture de la goutte, en particulier la disparition des anneaux concentriques typiques de la phase chirale [64].

Les mesures d’épaisseur dans la phase SmC^* et SmA sont montrées respectivement dans la Fig. 6.11 et dans la Fig. 6.12. L’épaisseur des couches dans la phase SmC^* est $d = (28 \pm 1) \text{ \AA}$, alors que dans la phase SmA^* il est $d = (31 \pm 1) \text{ \AA}$. Ces valeurs sont en accord (à moins de 1 \AA) avec celles trouvées dans la littérature [96]. La variation d’épaisseur entre les deux phases était prévue par la théorie (sec. 6.1.1) et confirme la fiabilité de la technique SF-AFM.

Nous ne montrons pas la mesure de compressibilité, car elle présente une forte dispersion. Le problème principal est la présence d’une forte modulation de la ligne de base des minima, associée à une déviation de la forme parabolique des oscillations encore plus importante que pour le 8CB (Figs. 6.11 et 6.12). On attribue une partie de ces difficultés au mauvais contrôle de température, qui devra être amélioré dans le futur.

6.4 Conclusions

Les mesures de force présentées dans ce chapitre sont des résultats préliminaires. Elles ont été effectuées dans le but d’étendre l’applicabilité de la Spectroscopie de Force AFM, déjà expérimentée pour les nématiques, à la phase smectique.

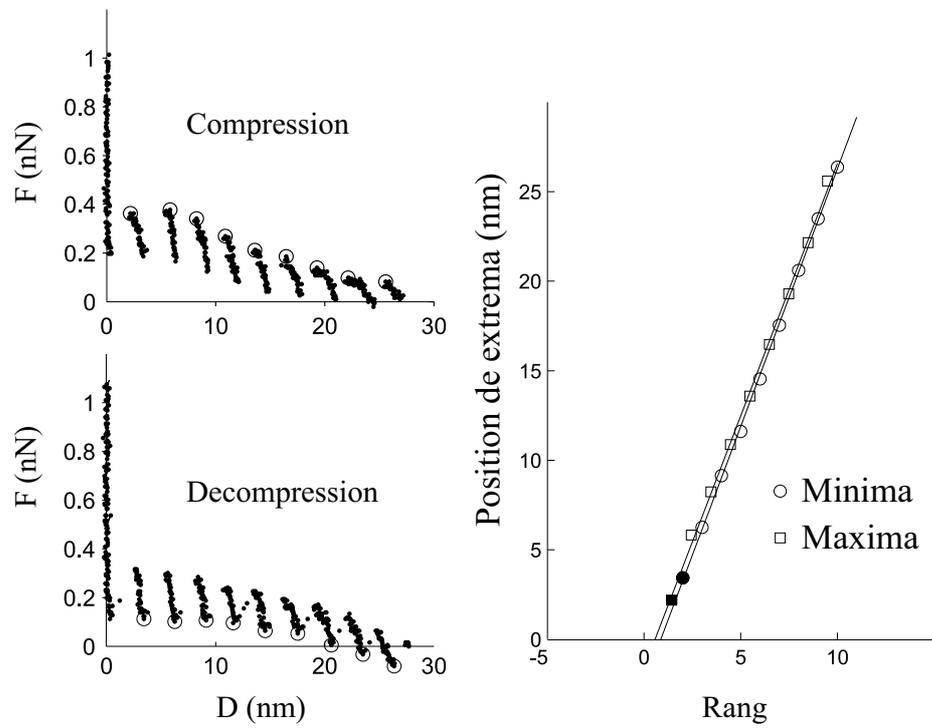


FIG. 6.11 – Profils de force pour le Isoleu en phase SmC*.

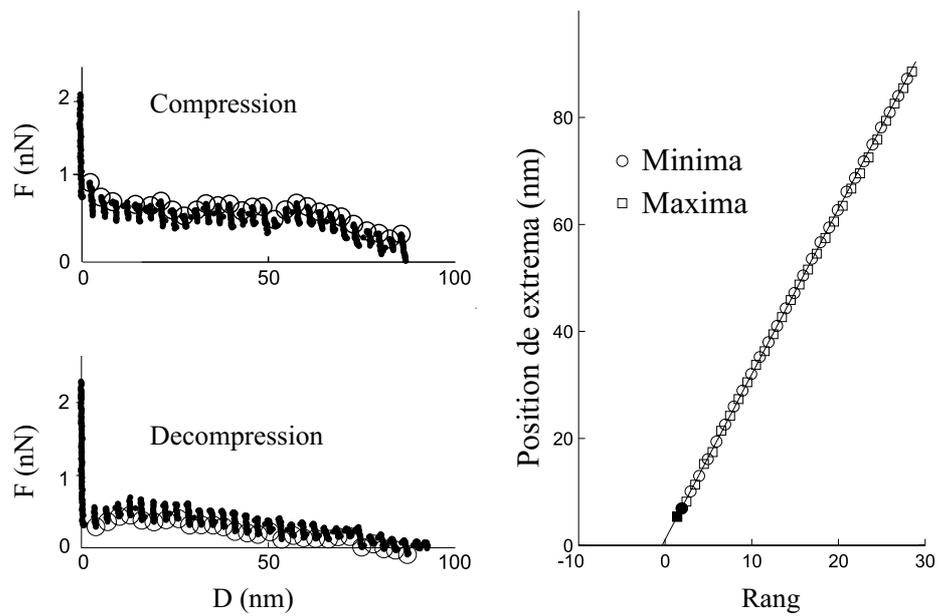


FIG. 6.12 – Profils de force pour le Isoleu en phase SmA.

On a considéré un modèle élastique, bien vérifié par les études SFA sur les mésophases lamellaires, qui décrit la réponse élastique d'un smectique sujet à un confinement nanométrique [16]. Le modèle néglige les dérivées de la déformation des couches dans les directions parallèles aux couches et l'interaction entre les boucles de dislocations. Pour le SFA ces hypothèses sont vérifiées a priori, car la géométrie locale de sphère/plan a un rayon de courbure R beaucoup plus grand que l'épaisseur d des couches smectiques.

Dans l'AFM cette condition n'est pas complètement satisfaite. L'extrémité de la pointe a un rayon de courbure de 10 nm, qui est juste 3/4 fois plus grand que l'épaisseur des couches. De plus, la forme de la pointe est conique loin du point de contact (voir Fig. 6.2), alors que la géométrie considérée dans le modèle est de sphère-plan.

Néanmoins les profils de force sont raisonnablement en accord avec le modèle développé pour le SFA. On observe juste des petites déviations dans la forme des oscillations, qui tendent à être linéaires, et des composantes de force modulées à longue portée, qui sont dues probablement à la viscosité des échantillons, au mouillage de la ligne de contact air/smectique/pointe AFM et au contrôle imprécis de température.

Si le modèle est valable à l'échelle du AFM, cela implique un certain nombre de résultats. D'abord la dimension de la région centrale, qui produit des oscillations mesurables, est beaucoup plus petite que pour les SFA. Le rayon maximum de la cellule centrale est environ $r_1 = \sqrt{2Rd}$, donc inférieur à 10 nm. La mesure de force ne concerne donc pas seulement une épaisseur nanométrique de smectique, mais aussi une extension latérale nanométrique.

Dans la cellule centrale on crée des boucles avec un taux de nucléation très élevé : l'ensemble des oscillations d'un profil de force est acquis en une dizaine de secondes au maximum. De plus, du fait que la position des maxima s'interprète bien par le modèle, le mécanisme de nucléation ne doit pas être très différent de celui supposé pour la géométrie du SFA.

La mesure d'épaisseur des couches d à partir de la périodicité des oscillations semble très fiable, quoique moins précise que la mesure équivalente par diffusion des rayons X [91]. La mesure de compressibilité B est sans doute à améliorer par rapport à d'autres techniques plus spécifiques [92, 93, 94], mais donne des valeurs raisonnables.

L'intérêt des mesures de Spectroscopie de Force AFM est qu'elles combinent la mesure simultanée de d (structure du smectique) et de B (réponse de la structure à une déformation) en un seul profil de force. De plus, les mesures sont acquises typiquement en quelques secondes et elles demandent une quantité de produit beaucoup inférieure que d'autres techniques (SFA [16, 18], rayons X [91], diffusion de la lumière [92], excitations par des plaques piezoélectriques [93, 94]).

Bibliographie

- [1] S. Chandrasekhar. *Liquid Crystals*. Cambridge, 1992.
- [2] P. G. De Gennes. *The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Oxford, 1975.
- [3] C. Mauguin. *R. Acad. Sci. Paris*, 156 :1246, 1913.
- [4] L. M. Blinov and V.G. Chigrinov. *Electrooptic effects in liquid crystals*. Springer, 1994.
- [5] P. G. de Gennes. Interaction between solid surfaces in a presmectic fluid. *Langmuir*, 6 :1448, 1990.
- [6] L. Moreau, P. Richetti, and P. Barois. Direct measurement of interaction between two ordering surfaces confining a presmectic film. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :3556, 1994.
- [7] P. Richetti, L. Moreau, P. Barois, and P. Kekicheff. Measurement of the interaction between two ordering surfaces under symmetric and asymmetric boundary condition. *Phys. Rev. E*, 54 :1749, 1996.
- [8] S. Marcelja and C. Radic. *Chem. Phys. Lett.*, 42 :1976, 129.
- [9] A. Ajdari, L. Peliti, and J. Prost. *Phys. Rev. Lett.*, 66 :1481, 1991.
- [10] A. Sarlah, P. Ziherl, and S. Zumer. Casimir interaction and instability of thin nematic films. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 36 :443, 2001.
- [11] P. Ziherl and I. Musevic. A note on observability of fluctuation-induced structural interaction in a nematic mesophase. *Liqu. Cyst.*, 28 :1057, 2001.
- [12] F. Vandenbrouck, M. P. Valignat, and A. M. Cazabat. Thin nematic films : Metastability and spinodal dewetting. *Phys. Rev. Lett*, 82 :2693, 1999.
- [13] J. N. Israelachvili and D. Tabor. *Proc. R. Soc. London*, A331 :19, 1972.
- [14] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, 1985.
- [15] B. N. J. Persson. *Sliding friction*, chapter 7 and 9. Springer, 1998.
- [16] P. Richetti, P. Kékicheff, and P. Barois. Measurement of layer compressibility modulus in lamellar mesophases with a SFA. *J. Phys. (France) II*, 5 :1129, 1995.
- [17] R. G. Horn, J. N. Israelachvili, and E. Perez. Forces due to structure in a thin liquid crystal film. *J. Physique*, 42 :39, 1981.
- [18] M. Ruths, S. Steinberg, and J. Israelachvili. Effects of confinement and shear on the properties of thin films of thermotropic liquid crystal. *Langmuir*, 12 :6637, 1996.

- [19] J. Janik, R. Tadmor, and J. Klein. Shear of molecularly confined liquid crystals. 1. Orientation and transition under confinement. *Langmuir*, 13 :4466, 1997.
- [20] V. Kitaev and E. Kumacheva. Thin films of liquid crystals confined between crystalline surfaces. *J. Phys. Chem. B*, 104 :8822, 2000.
- [21] M. Ruths and S. Granick. Influence of alignment of crystalline confining surfaces on static forces and shear in a liquid crystal. *Langmuir*, 16 :8368, 2000.
- [22] A. Artsyukhovich, L. D. Broekman, and M. Salmeron. Friction of the liquid crystal 8CB as probed by the surface forces apparatus. *Langmuir*, 15 :2217, 1999.
- [23] J. Janik, R. Tadmor, and J. Klein. Shear of molecularly confined liquid crystals. part 2. Stress anisotropy across a model nematogen compressed between sliding solid surfaces. *Langmuir*, 17 :5476, 2001.
- [24] B. Jérôme. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 54 :391, 1991.
- [25] R. G. Horn and D. T. Smith. W. Halles. *Chem. Phys. Lett.*, 162 :404, 1989.
- [26] C. P. Smith, M. Maeda, L. Atanososka, H. S. White, and D. J. McCllure. *J. Chem. Phys.*, 92 :199, 1988.
- [27] R. G. Horn. D. R. Clark and M.T. Clarkson. *J. Mater. Res.*, 3 :413, 1988.
- [28] Y. Golan, N. Alcantar, T. C. Kuhl, and J. Israelachvili. *Langmuir*, 16 :6955, 2000.
- [29] G. Luengo, J. Pan, M. Heuberger, and J. N. Israelachvili. Temperature and time effects on the adhesion dynamics of PBMA surfaces. *Langmuir*, 14 :3873–3881, 1998.
- [30] J. N. Israelachvili and P. M. McGuiggan. Adhesion and short-range force between surfaces : new apparatus for surface force measurements. *J. Mater. Res*, 5 :2223, 1990.
- [31] J. N. Israelachvili. Thin film studies using multiple-beam interferometry. *J. Coll. Interf. Sci.*, 44 :259, 1973.
- [32] R. G. Horn and D. T. Smith. Analytic solution for the three-layer multiple beam interferometer. *Appl. Optics*, 30 :59, 1991.
- [33] M. T. Clarkson. Multiple-beam interferometry with thin films and unsymmetrical systems. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 22 :475, 1989.
- [34] S. Ohnishi, M. Hato, K. Tamada, and H. K. Christenson. Presence of particles on melt-cut mica sheets. *Langmuir*, 15 :3312, 1999.
- [35] P. M. McGuiggan and J. N. Israelachvili. *J. Mater. Res.*, 5 :2232, 1990.
- [36] K. Kocevar, A. Borstnik, I. Musevic, and S. Zumer. Capillary condensation of a nematic liquid crystal observed by force spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 86 :5915, 2001.
- [37] K. Kocevar and I. Musevic. Observation of an electrostatic force between charged surfaces in liquid crystals. *Phys. Rev. E.*, 65 :21703, 2002.
- [38] J. Charvolin, E. Samulski, and A. M. Levelut. *J. Phys (Paris) Lett.*, 40 :L-587, 1979.

- [39] R. Bartolino, T. Chiaranza, M. Meuti, and R. Compagnoni. Uniaxial and biaxial lyotropic nematic liquid crystals. *Phys. Rev. A.*, 26 :1116, 1982.
- [40] M. Meuti, G. Barbero, R. Bartolino, T. Chiaranza, and F. Simoni. Optical properties of lyotropic mesophases. *Il Nuovo Cimento*, 3D :30, 1984.
- [41] Y. Hendrikx, J. Charvolin, M. Rawiso, L. Liebert, and M. C. Holmes. *J. Chem. Phys.*, 87 :3991, 1983.
- [42] Y. Galerne, A. M. Figueiredo Neto, and L. Liebert. *J. Chem. Phys.*, 87 :1851, 1987.
- [43] E. A. Oliveira, L. Liebert, and A. M. Figueiredo Neto. *Liqu. Cryst.*, 5 :1669, 1989.
- [44] M. B. Lacerda-Santos, Y. Galerne, and G. Durand. Critical slowing down of biaxiality fluctuations at the uniaxial-to-biaxial phase transition in a lyotropic disklike nematic LC. *Phys. Rev. Lett.*, 53 :787, 1984.
- [45] P. Toledano and A. M. Figueiredo Neto. Topological metamorphosis in the phase diagram of a liquid of biaxial micellar aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 73 :2216, 1994.
- [46] A. Borstnik and S. Zumer. Forces in an inhomogeneously ordered nematic liquid crystal : Stable and metastable states. *Phys. Rev. E*, 56 :3021, 1997.
- [47] R. de Turchiello and E. A. Oliveira. Behaviour of the director reorientation time on glass surfaces of lyotropic liquid crystals in the nematic to biaxial transition. *Phys. Rev. E*, 54 :1618, 1996.
- [48] V. L. Lorman, E. A. Oliveira, and B. Mettout. Theory of the orientational transitions in lyotropic liquid crystal : twist-and-glide states. *Physica B*, 262 :55, 1999.
- [49] R. Bartolino, M. Meuti, G. Chidichimo, and G. A. Ranieri. Lyotropic liquid crystals. *Physics of amphiphiles : micelles, vesicles and microemulsions*, page 524, 1985.
- [50] H. N. Patrick, G. G. Warr, S. Manne, and I. A. Aksay. Surface micellization patterns of quaternary ammonium surfactant on mica. *Langmuir*, 15 :1685, 1999.
- [51] B. G. Sharma, S. Basu, and M. M. Sharma. Characterization of absorbed ionic surfactants on mica substrate. *Langmuir*, 12 :6506, 1996.
- [52] Y. L. Chen, S. Chen, C. Frank, and J. Israelachvili. Molecular mechanism and kinetics during the self-assembly of surfactant layers. *J. Coll. Interf. Sci.*, 153 :244, 1992.
- [53] J. N. Israelachvili and R. M. Pashley. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solution. *J. Coll. Interf. Sci.*, 98 :500, 1983.
- [54] R. M. Pashley, P. M. Mc Guiggan, R. G. Horn, and B. W. Ninham. Force between bilayers of CTAB in micellar solutions. *J. Coll. Interf. Sci.*, 2 :569, 1988.
- [55] P. Pieranski and B. Jérôme. Adsorption-induced anchoring transition at nematic-liquid-crystal interface. *Phys. Rev. A.*, 40 :317, 1989.
- [56] J. Bechofer, J. L. Duvail, L. Masson, B. Jérôme, R. M. Hornreich, and P. Pieranski. Critical behavior in anchoring transition of nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 64 :1911, 1990.

- [57] L. M. Blinov and A. A. Sonin. The interaction of nematic liquid crystals with anisotropic substrates. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 179 :13, 1990.
- [58] B. Jérôme. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, 54 :391, 1991.
- [59] P. Rabinowitz. Eigenvalue analysis of the surface forces apparatus interferometer. *J. Opt. Soc. Am. A*, 12 :1593, 1995.
- [60] M. Heuberger. The extended surface forces apparatus. Part 1. fast spectral correlation interferometry. *Rev. Sci. Inst.*, 3 :1700, 2001.
- [61] R. A. Quon, J. M. Levins, and T. K. Vanderlick. High-precision automated measurement of surface force separation for the SFA. *J. Coll. Interf. Sci.*, 171 :474–82, 1995.
- [62] D. W. Berreman. Optics in stratified and anisotropic media : 4×4 matrix formulation. *J. Optical Soc. Am.*, 62 :502–510, 1972.
- [63] P. Yeh. Electromagnetic propagation in birefringent layered media. *J. Optical Soc. Am.*, 69 :742–756, 1979.
- [64] H. S. Kitzerow and C. Bahr. *Chirality in liquid crystals*. Springer, 2001.
- [65] E. Dubois-Violette and P. G. De Gennes. Effects of long range van der waals forces on the anchoring of a nematic fluid at an interface. *J. Coll. Interf. Sci.*, 57 :403, 1976.
- [66] A. J. Leadbetter and A. I. Mehta. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.*, 72 :51, 1981.
- [67] I. H. Ibrahim and W. Haase. Molecular properties of some nematic liquids. *J. Physique*, 40 :191, 1979.
- [68] I. C. Koo and S. T. Wu. *Optics and nonlinear optics of liquid crystals*. World Scientific, 1993.
- [69] N. V. Madhusudana and R. Pratibha. Elasticity and orientational order in some cyanobiphenyls. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 89 :249, 1982.
- [70] A. M. Sonnet and T. Gruhn. On the origin of the repulsive forces of nematic LC films in the SFA. *J. Phys : Cond. Mat.*, 11 :8005, 1999.
- [71] E. M. Terentjev. *Phys. Rev. E*, 51 :1330, 1995.
- [72] R. W. Ruhnwandl and E. M. Terentjev. *Phys. Rev. E*, 56 :5561, 1997.
- [73] J. L. Parker, P. M. Claesson, and P. Attard. Bubbles, cavities and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *J. Phys. Chem.*, 98 :8468, 1994.
- [74] J. L. Parker and P. M. Claesson. Force between hydrophobic silanated glass surfaces. *Langmuir*, 10 :635, 1994.
- [75] G. Barbero and R. Barberi. Critical thickness of a hybrid aligned nematic liquid crystal cell. *J. Physique*, 44 :609, 1983.
- [76] G. Barbero, N. V. Madhusudana, and G. Durand. Weak anchoring energy and pretilt of a nematic liquid crystal. *J. Phys. Lett*, 45 :L–613, 1984.
- [77] M. M. Wittebrood, Th. Rasing, S. Stallinga, and I. Musevic. Confinement effects on the collective excitations in thin nematic films. *Phys. Rev. Lett*, 80 :1232, 1998.
- [78] A. Sarlah and S. Zumer. Equilibrium structure and pretransitional fluctuations in a very thin hybrid nematic film. *Phys. Rev. E*, 60 :1821, 1999.

- [79] I. Rodriguez-Ponce, J. M. Romero-Enrique, and L. F. Rull. Orientation transition in a nematic LC confined by competing surfaces. *Phys. Rev. E*, 64 :051704, 2001.
- [80] P. Zihlerl, R. Podgornik, and S. Zumer. Pseudo-Casimir structural force drives spinoidal dewetting in nematic liquid crystals. *Phys. Rev. Lett*, 84 :1228, 2000.
- [81] C. Chiccoli, P. Pasini, A. Sarlah, C. Zannoni, and S. Zumer. Structures and transitions in thin hybrid nematic films : a Monte Carlo study. *Phys. Rev. E*, 67 :050703, 2003.
- [82] P. Palffy-Muhoray, E. C. Gartland, and J.R. Kelly. A new configurational transition in inhomogeneous nematics. *Liq. Cryst.*, 16 :713, 1994.
- [83] H. G. Galabova, N. Kothekar, and D. W. Allender. Stable configuration in hybrid nematic cells in relation to thickness and surface order. *Liq. Cryst.*, 23 :803, 1997.
- [84] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of continuous media*. Pergamon, 1960.
- [85] A.G. Lambert, D. J. Neivandt, R. A. Mc Aloney, and P. B. Davies. A protocol for the reproducible silanization of mica validated by sum frequency spectroscopy and AFM. *Langmuir*, 16 :8377, 2000.
- [86] J. Mahanty and B. W. Ninham. *Dispersion forces*. Academic Press, 1976.
- [87] A. Sarlah. S. Zumer. Van der waals interaction mediated by an optically uniaxial layer. *Phys. Rev. Lett*, 64 :051606, 2001.
- [88] F. Bisi, E. C. Gartland, R. Rosso, and E. G. Virga. Order reconstruction in frustrated nematic twist cells. *Phys. Rev. E*, 68 :021707, 2003.
- [89] R. Barberi, F. Ciuchi, G. E. Durand, M. Iovane, D. Sikharulidze, A. M. Sonnet, and E. G. Virga. Electric field induced order reconstruction in a nematic cell. *European Journal of Physics (accepted)*, 2004.
- [90] Ph. Richetti, P. Kékicheff, J. L. Parker, and B. W. Ninham. *Nature*, 346 :252, 1990.
- [91] C. R. Safinya, E. B. Sirota, R. F. Bruinsma, C. Jeppesen, R. J. Plano , and L. Wenzel. *Science*, 261 :588, 1993.
- [92] M. Benzekri, T. Claverie, J.P. Marcerou, and J.C. Rouillon. Non vanishing of the layer compressional elastic constant at the smectic-A - to - nematic phase transition. *Phys. Rev. Lett*, 68 :2480, 1992.
- [93] R. Bartolino and G. Durand. Plasticity in smectic-A liquid crystals. *Phys. Rev. Lett*, 39 :1346, 1977.
- [94] S. Shibahara, J. Yamamoto, Y. Takanishi, K. Ishikawa, H. Takezoe, and H. Tanaka. *Phys. Rev. Lett*, 85 :1670, 2000.
- [95] P. S. Twieg, K. Betterton, H. T. Nguyen, W. Tang, and W. Hinsberg. *Ferroelectrics*, 91 :243, 1989.
- [96] M. Zgonik, M. Rey-Lafon, C. Destrade, C. Leon, and H. T. Nguyen. Microscopic ordering in smectic phases of liquid crystals. *J. Phys. France*, 51 :2015, 1990.
- [97] B. Desbat, M. Brunet, and H. T. Nguyen. *Soft Materials*, 1 :75, 2003.

- [98] K. Kocevar and I. Musevic. Forces in the isotropic phase of a confined nematic liquid crystal 5CB. *Phys. Rev. E.*, 64 :51711, 2001.
- [99] P. S. Pershan and J. Prost. *J. Appl. Phys.*, 46 :2343, 1975.
- [100] L .Xu, M. Salmeron, and S. Bardon. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :1519, 2000.

Remerciements

Je tiens à remercier mes deux directeurs de thèse, Ph. Richetti et R. Bartolino, pour les idées et les conseils qu'ils m'ont offert et les solutions qu'ils ont proposé au problèmes non seulement scientifiques, mais aussi pratiques, liés aux difficultés de synchronisation du travail et de mobilité entre l'Italie et la France entraînés par une thèse en cotutelle.

Je remercie les chercheurs, permanents et non, au Centre de Recherche "Paul Pascal" de Pessac, en particulier le directeur Ph. Barois, pour l'accueil qu'il m'ont réservé, soit d'un point de vue scientifique que personnel. Je remercie le doct. C. Drummond pour les réponses à mes nombreuses questions sur le SFA, le doct. T. Nguyen pour avoir fourni certains des produits étudiés dans cette thèse et J.C. Rouillon pour les mesures de conoscopie et le traitement homéotrope des surfaces.

Je remercie également les membres du Laboratoire de Physique Moléculaire de l'Université de la Calabre : le prof. Riccardo Barberi pour avoir été quasiment mon troisième directeur de thèse, le prof. Lev Blinov pour les explications sur l'ancrage des nématiques sur le mica, G. Carbone et le doct. G. Strangi pour les mesures sur les smectiques thermotropes et le prof. N. Scaramuzza pour les conversations sur les propriétés dynamiques des films présmectiques.

Une partie de cette thèse, concernant les nématiques lyotropes, n'aurait pas pu être développée sans la collaboration de E. A. Andreoli de Oliveira et Viviane Alves Moraes, de l'Université de São Paulo du Brésil.

Il y a enfin les nombreuses personnes avec lesquelles j'ai pu discuter dans les deux laboratoires, auxquels je dois des idées, des conseils ou simplement quelques instants de bonheur.