



**HAL**  
open science

# Propriétés structurales et magnétiques d'un cristal liquide minéral, les suspensions de goethite (alpha-FeOOH)

Bruno J. Lemaire

► **To cite this version:**

Bruno J. Lemaire. Propriétés structurales et magnétiques d'un cristal liquide minéral, les suspensions de goethite (alpha-FeOOH). Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2002. Français. NNT: . tel-00002172

**HAL Id: tel-00002172**

**<https://theses.hal.science/tel-00002172>**

Submitted on 18 Dec 2002

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

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

Etude des propriétés structurales et magnétiques  
d'un cristal liquide minéral, les suspensions de  
goëthite ( $\alpha$ -FeOOH)

B. Lemaire

5 août 2002



# Remerciements

Je voudrais remercier tout d'abord ceux qui m'ont permis de réaliser cette thèse, Brigitte Pansu qui a fait passer ma candidature dans le laboratoire, Patrick Davidson qui m'a accepté comme étudiant et avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler, l'Ecole normale supérieure et l'Ecole nationale des ponts et chaussées qui m'ont financé durant ces trois années, ainsi que Bertrand Deloche, Pierre Léviz, Henk Lekkerkerker, Françoise Hippert et Jean-Pierre Jolivet qui ont bien voulu former mon jury de thèse.

J'ai eu un très grand plaisir à travailler au Laboratoire de physique des solides, en raison de la diversité des équipes de recherche avec lesquelles j'ai travaillé (groupe des rayons X, groupe de magnéto-optique), ou que j'ai cotoyées. Les ingénieurs et techniciens, Didier Dallé, Denis Petermann, Agnès Gourbil, Jean-Pierre Wagner, Brahim Kasmi, Daniel Bréüs et Jeannine Borget et m'ont été d'un grand secours pour la préparation des échantillons, des dispositifs expérimentaux et des dépouillements. De nombreuses personnes m'ont également aidé ponctuellement : André Thiaville, Dominique Imhoff, Brigitte Pansu, Michèle Véber, Eric Grelet, Cedric Lorthioir, Fabrice Bert.

Je voudrais également remercier les membres des autres laboratoires dans lesquels j'ai travaillé ou qui m'ont aidé : Jean-Pierre Jolivet, Agnès Pottier, Cédric Froidefond au Laboratoire de chimie de la matière condensée, Pierre Panine et Anders Madsen à l'E.S.R.F., Ivan Dozov et Daniel Stoenescu de la société Nemoptic, sans oublier Michel Lavergne du C.R.M.P. (Jussieu).

Je voudrais encore remercier les étudiants du laboratoire, thésards ou stagiaires, pour leur amitié que je n'oublierai pas.





# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1 Synthèse et caractérisation des suspensions</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	13
1.2 Synthèse . . . . .	13
1.2.1 Généralités sur la polycondensation inorganique . . . . .	13
1.2.2 Synthèse de la goëthite . . . . .	15
1.2.3 Mode opératoire . . . . .	15
1.2.4 Produit obtenu . . . . .	16
1.2.5 Reproductibilité de la synthèse . . . . .	18
1.3 Caractéristiques physico-chimiques . . . . .	18
1.3.1 pH et charge de surface . . . . .	18
1.3.2 Force ionique . . . . .	21
1.3.3 Stabilité des échantillons . . . . .	21
1.4 Dimensions et dispersion de taille des particules . . . . .	23
1.4.1 Diffusion des rayons X aux grands angles, diagramme de poudre . . . . .	24
1.4.2 Microscopie électronique en transmission . . . . .	26
1.4.3 Diffusion des rayons X aux petits angles . . . . .	27
1.4.4 Tableau récapitulatif des dimensions des particules de goëthite . . . . .	32
1.4.5 Surface et volume moyens des particules . . . . .	32
1.5 Caractéristiques magnétiques . . . . .	33
1.5.1 Propriétés décrites dans la littérature . . . . .	33
1.5.2 Mesures de susceptibilité statique sur poudre . . . . .	35
1.6 Caractéristiques optiques . . . . .	35
1.7 Récapitulatif . . . . .	38
<b>2 La transition isotrope-nématique en champ nul</b>	<b>39</b>
2.1 Introduction . . . . .	39
2.2 Modèle . . . . .	40
2.2.1 Le modèle d'Onsager . . . . .	40

2.2.2	Extension du modèle d'Onsager pour des sphérocyindres peu allongés : le modèle de Lee . . . . .	43
2.2.3	Simulations numériques sur des sphérocyindres . . . . .	44
2.2.4	Comparaison des modèles et des simulations . . . . .	46
2.2.5	Corrections électrostatiques . . . . .	47
2.3	Expériences . . . . .	52
2.3.1	Séparation entre une phase isotrope et une phase nématique . . . . .	52
2.3.2	Caractère athermal du système . . . . .	53
2.3.3	Paramètre d'ordre nématique . . . . .	53
2.3.4	Concentrations des deux phases à la coexistence . . . . .	61
2.4	Conclusion . . . . .	62
<b>3</b>	<b>Phase isotrope sous champ magnétique</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Basculement des particules (rayons X) . . . . .	64
3.2.1	Basculement des particules lorsque le champ augmente . . . . .	64
3.2.2	Paramètre d'ordre nématique en fonction du champ à différentes concentrations . . . . .	67
3.2.3	Comparaison avec d'autres systèmes . . . . .	68
3.3	Biréfringence sous champ magnétique statique . . . . .	68
3.3.1	Lien entre biréfringence et paramètre d'ordre . . . . .	68
3.3.2	Temps de réponse de l'orientation de la suspension au champ magnétique . . . . .	72
3.3.3	Observation au microscope polarisant et mesure de la biréfringence induite avec un compensateur . . . . .	73
3.3.4	Mesures systématiques de la biréfringence en fonction du champ . . . . .	74
3.3.5	Biréfringence induite par un faible champ, en fonction de la fraction volumique . . . . .	75
3.3.6	Comparaison des différentes techniques . . . . .	77
3.4	Biréfringence sous champ magnétique alternatif . . . . .	78
3.4.1	Evolution de la réponse avec la fréquence . . . . .	79
3.4.2	Biréfringence en fonction du champ . . . . .	80
3.4.3	Biréfringence en fonction de la concentration . . . . .	80
3.5	Mesures magnétiques statiques . . . . .	80
3.5.1	Susceptibilités parallèle et orthogonale . . . . .	82
3.5.2	Evaluation du moment dipolaire . . . . .	84
3.5.3	Essai de retournement du moment dipolaire des particules . . . . .	85
3.5.4	Mesure du paramètre d'ordre dipolaire de la phase isotrope . . . . .	86
3.6	Modèle . . . . .	86
3.6.1	Energie magnétique d'une particule . . . . .	87
3.6.2	Explication qualitative des phénomènes observés . . . . .	89

3.6.3	Energie libre de la suspension . . . . .	91
3.6.4	Distribution d'orientation . . . . .	94
3.6.5	Paramètres d'ordre en champ statique . . . . .	95
3.6.6	Paramètres d'ordre en champ de fréquence élevée . . . . .	99
3.6.7	Polydispersité . . . . .	100
3.7	Discussion des résultats . . . . .	101
3.7.1	Biréfringence en fonction du champ magnétique . . . . .	101
3.7.2	Biréfringence sous champ faible en fonction de la fraction volumique	102
3.7.3	Mesure du paramètre dipolaire de la phase isotrope . . . . .	104
3.7.4	Diffusion des rayons X aux petits angles . . . . .	104
3.7.5	Résumé des résultats . . . . .	104
3.8	Conclusion . . . . .	105
<b>4</b>	<b>Phase nématique sous champ magnétique</b>	<b>107</b>
4.1	Introduction . . . . .	107
4.2	Transition de Frederiks . . . . .	108
4.2.1	Ancrage de surface, élasticité, seuil de Frederiks . . . . .	108
4.2.2	Mesure du seuil de Frederiks . . . . .	114
4.3	Renforcement de l'ordre orientationnel sous champ . . . . .	115
4.3.1	Paramètre d'ordre dipolaire . . . . .	116
4.3.2	Paramètre d'ordre nématique . . . . .	117
4.3.3	Interprétation . . . . .	119
4.4	Basculement des particules . . . . .	119
4.4.1	Observation du basculement . . . . .	119
4.4.2	Interprétation des instabilités successives . . . . .	125
4.4.3	Domaine orthogonal au champ magnétique . . . . .	125
4.5	Cristallisation colloïdale bidimensionnelle . . . . .	129
4.5.1	Observation par diffusion des rayons X . . . . .	129
4.5.2	Groupe d'espace . . . . .	131
4.5.3	Orientation des domaines et des particules dans les domaines . . .	131
4.5.4	Taille des domaines . . . . .	132
4.5.5	Observation sous microscope . . . . .	132
4.5.6	Cristallisation bidimensionnelle sous champ en fonction de la concentration . . . . .	135
4.5.7	Cristallisation colloïdale bidimensionnelle en champ nul . . . . .	136
4.5.8	Ebauche d'interprétation . . . . .	137
4.6	Ebauche de diagramme de phases en l'absence de champ magnétique . .	137
4.7	Conclusion . . . . .	137
	<b>Conclusion générale</b>	<b>139</b>

<b>Annexes</b>	<b>143</b>
<b>A Echantillons</b>	<b>143</b>
A.1 Conditionnement . . . . .	143
A.2 Dosage . . . . .	144
A.3 Titres et fractions . . . . .	145
<b>B Montage magnéto-optique</b>	<b>147</b>
B.1 Les effets magnéto-optiques . . . . .	147
B.2 Montage . . . . .	149
B.3 Variantes du montage . . . . .	152
B.4 Mesure des autres effets magnéto-optiques . . . . .	153
B.4.1 Dichroïsme linéaire magnétique . . . . .	154
B.4.2 Dichroïsme circulaire magnétique . . . . .	154
B.4.3 Rotation Faraday ou biréfringence circulaire magnétique . . . . .	154
B.4.4 Mesure sur un échantillon sec . . . . .	155
B.4.5 Conclusion . . . . .	155
<b>C Diffusion des rayons X aux petits angles</b>	<b>157</b>
C.1 Montage du laboratoire . . . . .	158
C.2 La ligne D24 de L.U.R.E. . . . .	158
C.3 La ligne ID2 de l'E.S.R.F. . . . .	161
C.4 Traitement des données . . . . .	162
<b>D Expériences sous champ électrique</b>	<b>163</b>
D.1 Objectifs . . . . .	163
D.2 Rappels d'électro-optique . . . . .	163
D.3 Montage . . . . .	164
D.4 Expériences sur la phase nématique . . . . .	165
D.4.1 Champ de basse fréquence . . . . .	165
D.4.2 Champ de haute fréquence . . . . .	168
D.4.3 Difficultés expérimentales . . . . .	170
D.5 Conclusion . . . . .	170
<b>E Systèmes d'unités électromagnétiques</b>	<b>171</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>173</b>
<b>Publications</b>	<b>179</b>

# Introduction

Nous présentons dans cette thèse l'étude expérimentale d'un cristal liquide lyotrope nématique minéral, les suspensions aqueuses de goëthite ( $\alpha$ -oxyhydroxyde ferrique), réalisée sous la direction de M. Patrick Davidson au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Dans cette introduction, nous rappellerons quelques notions sur les cristaux liquides, puis nous présenterons le domaine encore assez peu connu des cristaux liquides minéraux, avant de nous concentrer sur les colloïdes de goëthite.

Les phases cristallines liquides ou mésophases, découvertes à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle par O. Lehmann, sont des états de la matière intermédiaires entre le solide et le liquide. Elles sont constituées d'objets anisotropes, allongés ou aplatis, formant un liquide (molécules anisotropes) ou en suspension dans un solvant (particules colloïdales, polymères, micelles de tensioactifs...) [1]. On distingue deux classes de cristaux liquides, les thermotropes, dont les différentes phases sont obtenues par variation de la température, et les lyotropes, dont les phases apparaissent lorsqu'on fait varier la concentration en objets anisotropes. Dans ce qui suit, nous nous limiterons sauf exception aux lyotropes constitués de particules colloïdales rigides en suspension.

Lorsqu'on accroît la concentration en particules à partir de la phase isotrope, où la position et l'orientation des objets sont désordonnées, on peut voir se succéder plusieurs phases (fig. 1). Dans la première, la phase nématique, existe un ordre d'orientation, mais pas d'ordre de position. Les particules y sont parallèles à une direction appelée directeur nématique. Aux concentrations plus élevées, on trouve les phases smectiques où les particules ont, en plus de l'ordre orientationnel nématique, un ordre positionnel. La plus simple de ces phases, le smectique A, possède un ordre de position unidimensionnel définissant des couches. Dans chaque couche, les positions des particules sont désordonnées (liquide bidimensionnel). On peut encore trouver des phases où l'ordre dans les couches est celui d'un solide bidimensionnel (cristal hexagonal pour le smectique B par exemple).

Revenons sur l'ordre orientationnel de la phase nématique (fig. 1b). Les particules y sont localement parallèles à un directeur nématique  $\mathbf{n}$ , de direction arbitraire dans l'espace. En pratique, le directeur nématique est fixé par des forces peu intenses comme l'interaction avec les parois de l'échantillon (forces d'ancrage). La phase possède une symétrie de révolution autour du directeur. Soit  $\vec{m}$  un vecteur unitaire orienté suivant

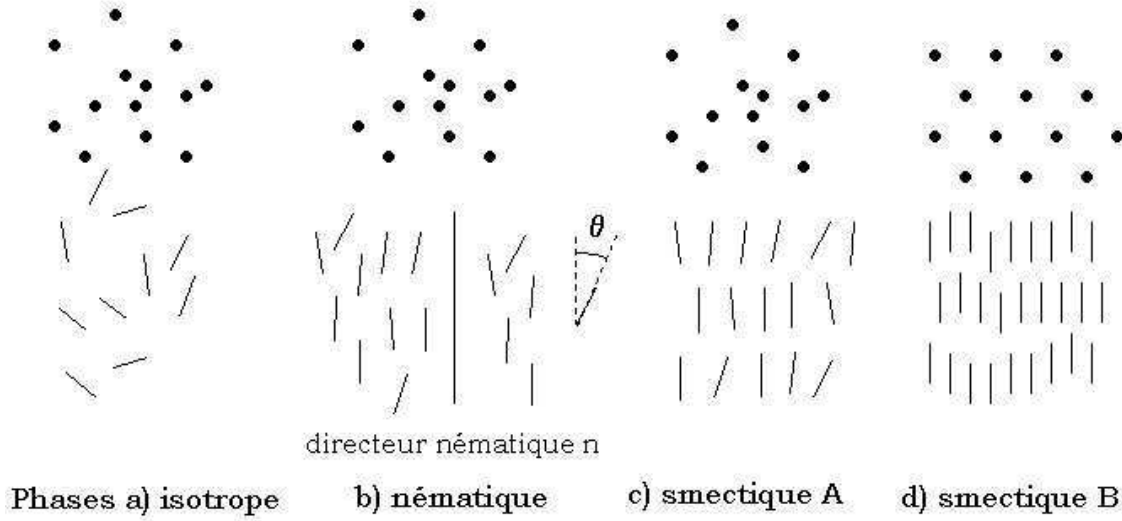


FIG. 1 – Les différentes phases des cristaux liquides lyotropes : en haut, position des centres de gravité des particules (vue de dessus) ; en bas, orientation des particules (vue de côté)

la longueur d'une particule,  $\theta$  l'angle entre  $\vec{m}$  et le directeur  $\mathbf{n}$  (compté entre 0 et  $\pi$ ). On notera dans toute la suite  $f(\theta)$  la distribution d'orientation des particules autour du nématique.  $2\pi f(\theta) \sin\theta d\theta$  est la probabilité qu'à une particule de pointer à un angle  $\theta$  du directeur ( $f$  est normalisée par  $\int_0^\pi d\theta 2\pi \sin\theta f(\theta) = 1$ ). La phase est également invariante par retournement de l'ensemble des particules ( $f(\pi - \theta) = f(\theta)$ ). Les propriétés de la phase nématique vérifient ces symétries de rotation autour du directeur et de retournement d'ensemble. D'une part, la phase ne possède ni dipôle magnétique ni dipôle électrique ; d'autre part, elle est optiquement uniaxe, d'axe optique le directeur nématique. On mesure l'ordre orientationnel grâce au paramètre d'ordre nématique [1] :

$$S_2 = \langle (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle = \langle P_2(\cos \theta) \rangle$$

où  $P_n$  est le  $n^{\text{e}}$  polynôme de Legendre. La moyenne porte sur l'ensemble des particules, c'est-à-dire sur la distribution d'orientation  $f$  :

$$S_2 = \int_0^\pi d\theta 2\pi \sin\theta f(\theta) P_2(\cos\theta).$$

On n'utilise pas le paramètre dipolaire

$$S_1 = \langle \cos \theta \rangle = \langle P_1(\cos \theta) \rangle = 0$$

car celui-ci est nul, par symétrie de retournement d'ensemble des particules. Le paramètre d'ordre nématique varie entre -1/2 (particules orthogonales au directeur) et 1 (particules parallèles au directeur). Dans la phase isotrope,  $S_2 = 0$ . Un nématique ordinaire aura, en l'absence de champ extérieur, un paramètre  $S_2$  compris entre 0 et 1. On rencontre le cas où  $S_2$  est négatif lorsque l'on force l'orientation d'une phase isotrope

avec un champ extérieur, magnétique ou électrique, si les particules ont une anisotropie magnétique ou électrique négative. On peut également imaginer d'obtenir un paramètre négatif grâce à un champ de cisaillement dans un écoulement hydrodynamique [2].

Après avoir introduit les phases cristallines liquides et nous être arrêtés sur la phase nématique, voyons maintenant quels sont les cristaux liquides minéraux. L'écrasante majorité des cristaux liquides connus à ce jour, dont l'ensemble de ceux qui sont utilisés pour les dispositifs d'affichage, sont des cristaux liquides organiques. Les cristaux liquides minéraux ne sont encore qu'une poignée [3]. Ce sont des colloïdes anisotropes de différents types : des polymères rigides ( $\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ ) ou flexibles ( $\text{NaNb}_2\text{PS}_{10}$ ,  $\text{KNiPS}_4$ ,  $\text{KPdPS}_4$ ) [4], des rubans ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) [5, 6, 7, 8, 9, 10] ou des aiguilles (bœhmite ou  $\gamma\text{-AlOOH}$ ) [11, 12, 13, 14, 15, 16], des plaquettes comme les argiles (laponite, montmorillonite) [17, 18, 19, 20, 21, 22] ou des hydroxydes métalliques (gibbsite, hydroxyde de nickel (II)) [23, 24, 25, 26] ou encore des plans covalents rigides ( $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$  [27]). On peut classer les cristaux liquides minéraux en deux types : ceux dont la synthèse part d'un solide cristallin qu'on sépare en petits objets par exfoliation ou dispersion ( $\text{Li}_2\text{Se}_6\text{Mo}_6$ ,  $\text{NaNb}_2\text{PS}_{10}$ ,  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ), et ceux qui sont produits par polycondensation d'ions en solution aqueuse ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\gamma\text{-AlOOH}$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$ ) [3, 28]. La recherche sur ces systèmes est motivée par la découverte possible de cristaux liquides présentant des propriétés électroniques intéressantes. Mais elle a permis de faire d'autres types de découverte comme la phase nématique biaxe de  $\text{V}_2\text{O}_5$  [7], ou la phase lamellaire gonflée formée par les plans covalents de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ . Nous allons voir, avec la goëthite, un système qui présente des propriétés magnétiques inhabituelles dans le domaine des cristaux liquides.

Il est temps d'expliquer quelle fut la motivation de ce travail sur le cristal liquide formé par les suspensions aqueuses de goëthite. Notre groupe travaille en collaboration avec celui du Pr. J.-P. Jolivet au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée à Jussieu. Dans le cadre de leurs études sur les colloïdes d'oxydes, les membres du groupe ont préparé des suspensions stables de goëthite [29]. A forte concentration est apparue une phase liquide biréfringente (nous verrons au chapitre 2 que c'est la phase nématique), déjà observée [30]. Cette phase nématique s'oriente sous un champ magnétique exceptionnellement faible (de l'ordre de quelques milliteslas). Par ailleurs, la phase isotrope présente une biréfringence magnétique beaucoup plus élevée que les autres lyotropes. Ce sont ces propriétés magnétiques exceptionnelles qui ont été au départ de notre étude. En effet, cela fait déjà quelque temps qu'on recherche des cristaux liquides magnétiques [31, 32].

Dans le chapitre 1, nous présentons la synthèse des particules de goëthite, puis nous caractérisons les propriétés physiques des particules (taille, propriétés magnétiques, propriétés optiques) et les propriétés physico-chimiques des suspensions que nous avons utilisées (charge de surface, force ionique, stabilité).

Dans le chapitre 2, nous montrons que les suspensions aqueuses de goëthite forment un nouveau cristal liquide nématique minéral. La théorie de la transition isotrope-



nématique dans les lyotropes, ainsi que les simulations numériques, permettent de décrire les propriétés observées.

Dans le chapitre 3, nous étudions les propriétés induites par un champ magnétique dans la phase isotrope, en mesurant la biréfringence de la suspension ainsi que la diffusion des rayons X aux petits angles. Sous un champ *statique* faible, les particules s'orientent partiellement le long du champ, mais elles basculent progressivement perpendiculairement au champ lorsqu'il augmente. Par contre, sous un champ magnétique *alternatif* de fréquence suffisamment élevée, les particules prennent l'orientation perpendiculaire quelle que soit la valeur du champ. Par ailleurs, contrairement aux autres cristaux liquides nématiques qui présentent une symétrie par retournement de l'ensemble des particules, la phase isotrope de goëthite présente une aimantation induite macroscopique, qui se traduit par un paramètre d'ordre dipolaire  $S_1$  non nul. Nous présentons un modèle qui rend compte de l'évolution de l'aimantation et de la biréfringence (par l'intermédiaire des paramètres d'ordre dipolaire et nématique) en fonction du champ magnétique (statique ou alternatif) et de la fraction volumique en particules.

Dans le chapitre 4, nous étudions les propriétés de la phase nématique lorsqu'on la soumet à un champ magnétique croissant. Aux champs faibles, la phase s'aligne le long du champ. C'est la transition d'alignement de Frederiks, propriété classique des cristaux liquides nématiques. Puis nous mesurons un accroissement de l'ordre nématique avec la valeur du champ magnétique, qui pourrait s'expliquer par le blocage des fluctuations d'orientation des particules. Ensuite intervient le basculement des particules, correspondant à celui que nous avons déjà décrit dans la phase isotrope. Cette fois-ci, le basculement prend la forme d'une instabilité transitoire. Au-delà, la phase nématique, orientée perpendiculairement au champ magnétique, semble présenter une symétrie biaxe. A champ encore plus élevé, nous observons une propriété inédite dans le domaine des cristaux liquides, une transition entre la phase nématique et un cristal colloïdal bidimensionnel.

Nous présentons en annexe la préparation des échantillons pour les différentes expériences, les montages magnéto-optiques que nous avons utilisés pour mesurer la biréfringence, les montages de diffusion des rayons X, ainsi que des expériences préliminaires d'orientation de la phase nématique sous champ électrique. Enfin, nous incluons nos publications, qui ont porté sur les suspensions de goëthite, mais aussi sur d'autres cristaux liquides minéraux, les plans covalents rigides de  $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ , les polymères flexibles de  $\text{NaNb}_2\text{PS}_{10}$  et les plaquettes de laponite.

# Chapitre 1

## Synthèse et caractérisation des suspensions

### 1.1 Introduction

Ce premier chapitre a pour but de présenter la synthèse et la caractérisation des suspensions de goëthite utilisées dans les chapitres suivants. La goëthite ( $\alpha$ -FeOOH) est un des oxyhydroxydes ferriques. Il en existe d'autres ( $\beta$ -FeOOH, akaganéite et  $\gamma$ -FeOOH, lépidocrocite).

Le § 1.2 décrit les différents modes de synthèse possibles et le protocole retenu.

Le § 1.3 décrit les propriétés physico-chimiques des suspensions : la charge de surface des particules, la force ionique du solvant et la stabilité des suspensions.

Puis nous donnerons les caractéristiques physiques des particules : leur taille (§ 1.4), leurs propriétés magnétiques (§ 1.5) et leurs propriétés optiques (§ 1.6).

Pour finir, nous récapitulerons les différentes caractéristiques des suspensions utiles pour la suite (§ 1.7).

### 1.2 Synthèse

Nous avons effectué les synthèses au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de l'Université Paris VI, dans le groupe du professeur Jean-Pierre Jolivet, avec l'aide de ce dernier, d'Agnès Pottier et de Cédric Froidefond.

#### 1.2.1 Généralités sur la polycondensation inorganique

Nous résumons dans ce paragraphe une partie de la thèse de Julien Hernandez [29]. Pour de plus amples renseignements sur la polycondensation inorganique, on pourra se référer au livre de J.-P. Jolivet [28].

### Polycondensation

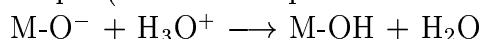
La goëthite se forme par polycondensation de cations ferriques en solution. C'est l'équivalent de la polycondensation en chimie organique.

On note M le cation,  $-H_2O$  est le groupe aquo,  $-OH$  le groupe hydroxo et  $-O$  le groupe oxo. La polycondensation se déroule en plusieurs étapes, l'initiation, la croissance et la précipitation.

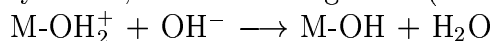
### Initiation

L'initiation consiste à former un précurseur réactif, de la forme M-OH. Il est doublement réactif, puisque le cation M est électrophile, et le groupe hydroxo  $-OH$  nucléophile. On appelle cette réaction hydroxylation.

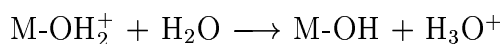
On peut procéder de différentes façons, en ajoutant de l'acide à un complexe anionique (l'élément M possède un haut degré d'oxydation, supérieur ou égal à 4)



ou une base à un complexe cationique dont l'élément M possède un bas degré d'oxydation, inférieur ou égal à 4 (c'est la méthode que nous utilisons)



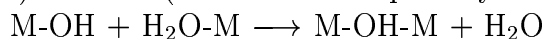
ou en chauffant la solution acide d'un cation (thermohydrolyse)



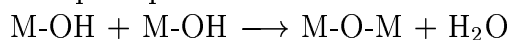
### Croissance

Après l'initiation, intervient la phase de croissance des germes, qui se fait suivant deux mécanismes, l'olation et l'oxolation :

i) l'olation (formation d'un pont hydroxo M-OH-M) est une réaction rapide



ii) la vitesse de l'oxolation (formation d'un pont oxo M-O-M), par contre, dépend beaucoup du pH



Si le précurseur est chargé, la charge limite la croissance des germes, qui aboutit à des polycations. Par contre, si le précurseur a une charge nulle, la croissance des germes n'est pas limitée. Un solide amorphe ou cristallisé se forme, c'est un précipité.

### Vieillessement

L'initiation et la croissance sont des étapes contrôlées par la cinétique. Le précipité formé immédiatement est souvent un solide métastable. La métastabilité peut être due à la nature amorphe ou très mal organisée du solide et/ou à la très petite taille des particules initiales (quelques nanomètres). Le vieillissement correspond à l'évolution vers un état d'équilibre ou de pseudo-équilibre thermodynamique. Il peut

suivre trois mécanismes. Le premier est la dissolution-recristallisation : les complexes solubles participent à la formation de germes cristallins ; la transformation de phase s'effectue progressivement grâce au transport de matière via la solution. Le mûrissement d'Ostwald, croissance des grosses particules aux dépens des petites sans changement de type cristallin, est un cas particulier de ce mécanisme.

Le deuxième mécanisme de vieillissement est le réarrangement à l'état solide. Il intervient lorsque le pH correspond au minimum de solubilité d'une phase déjà très peu soluble. Les réactions chimiques se font sur place. Un exemple de réaction de ce type est la déshydratation du précipité.

Le dernier mécanisme de vieillissement est l'agrégation de particules, pouvant former des monocristaux par élimination des joints de grain.

### 1.2.2 Synthèse de la goëthite

Pour le mode de synthèse que nous avons retenu, les différentes étapes sont les suivantes. On part d'une solution d'ions ferriques. On élève le pH à 7 pour que les cations solvatés aient une charge nulle. C'est alors qu'intervient la polycondensation, par une réaction d'olation très rapide. De grands polymères cationiques se forment. Ils se lient les uns aux autres par oxolation pour donner un précipité appelé la ferrihydrite. Le vieillissement de ce précipité dépend du pH. A pH proche de 7, la dissolution-recristallisation est moins rapide que le réarrangement à l'état solide. On obtient de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), espèce chimique thermodynamiquement stable. Par contre, à pH acide ou basique, la dissolution-recristallisation domine. On obtient alors de la goëthite, espèce thermodynamiquement métastable.

### 1.2.3 Mode opératoire

Nous avons utilisé le mode opératoire décrit par Julien Hernandez dans sa thèse [29].

On ajoute, à température ambiante et sous agitation, une solution molaire d'hydroxyde de sodium à 400 mL d'une solution décimolaire de nitrate de fer jusqu'à atteindre un pH voisin de 11. Un précipité ocre se forme instantanément, c'est un composé mal organisé, la ferrihydrite. On laisse vieillir la suspension à température ambiante pendant 10 jours. Séparé du surnageant, le précipité ocre est lavé deux fois de suite pour éliminer les ions inutiles. Cela consiste à centrifuger la suspension et disperser le précipité dans de l'eau distillée. Puis on centrifuge encore la suspension et on disperse le précipité dans de l'acide nitrique 3 M, ce qui permet de charger au maximum la surface des particules de goëthite (§ 1.3.1). Pour éviter la dissolution des particules par l'acide, on élève le pH à 3 par trois lavages successifs. Le volume final de la suspension est choisi pour que la concentration soit assez élevée. On observe alors la séparation entre la phase nématique, dense et biréfringente, et la phase isotrope, moins dense et isotrope optiquement, comme nous le verrons au § 2.3.1. On obtient environ 5 mL de

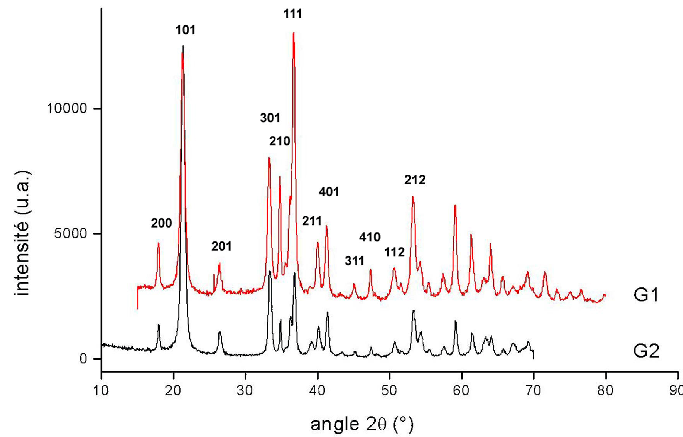


FIG. 1.1 – Diagramme de poudre de la goëthite (suspensions n<sup>os</sup> 1 et 2)

produit, de couleur ocre jaune dans les deux phases. La suspension diphasique obtenue à la fin de la synthèse sera appelée suspension-mère par la suite.

#### 1.2.4 Produit obtenu

Pour vérifier la qualité du produit, on enregistre son diagramme de diffraction des rayons X. Pour cela, le solide est récupéré par centrifugation à partir de la suspension-mère. Il est séché sous flux d'azote puis broyé avant d'être introduit dans le diffractomètre. Le diffractogramme est celui de la goëthite pure (fig. 1.1). On vérifie qu'il ne s'est pas formé d'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), un oxyde de fer qui se forme dans des conditions assez proches de celles de la goëthite. On fera l'analyse de la largeur des raies du diffractogramme de poudre au § 1.4.1.

La structure cristallographique de la goëthite peut être décrite selon deux groupes d'espace,  $Pnma$  et  $Pbnm$ , qui correspondent à des choix différents pour les axes de la maille. La structure cristallographique est représentée sur la figure 1.2 dans le groupe d'espace  $Pnma$ . Les paramètres de maille sont  $a = 0,995$ ,  $b = 0,302$  et  $c = 0,460$  nm (dans le groupe  $Pbnm$ ,  $a = 0,460$ ,  $b = 0,995$  et  $c = 0,302$  nm). Les atomes d'oxygène forment un empilement hexagonal compact suivant la direction  $c$  et les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. On peut aussi voir la structure comme un assemblage de doubles chaînes d'octaèdres d'oxygène occupés par des cations  $\text{Fe}^{3+}$ , dirigées dans la direction  $b$ , et connectées par des ponts  $\mu_3\text{-O}$  et des liaisons hydrogène.

Les particules de goëthite, dans les conditions de synthèse ci-dessus, sont des parallélépipèdes dont la longueur  $L_b$ , la largeur  $L_a$  et l'épaisseur  $L_c$  sont dirigées suivant les axes  $b$ ,  $a$  et  $c$  [29] (fig. 1.3).

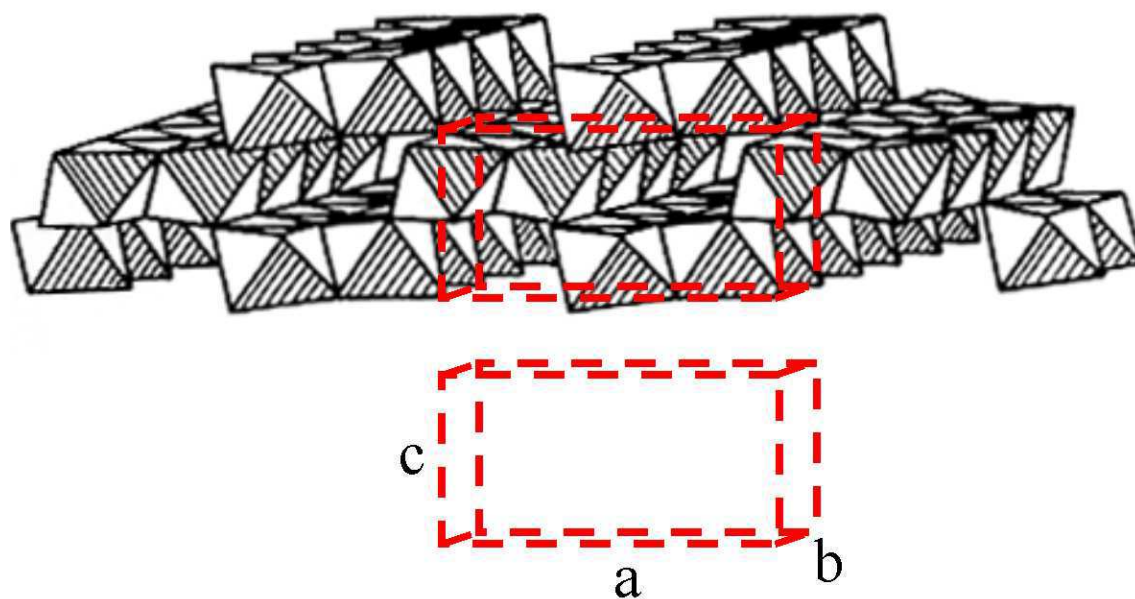
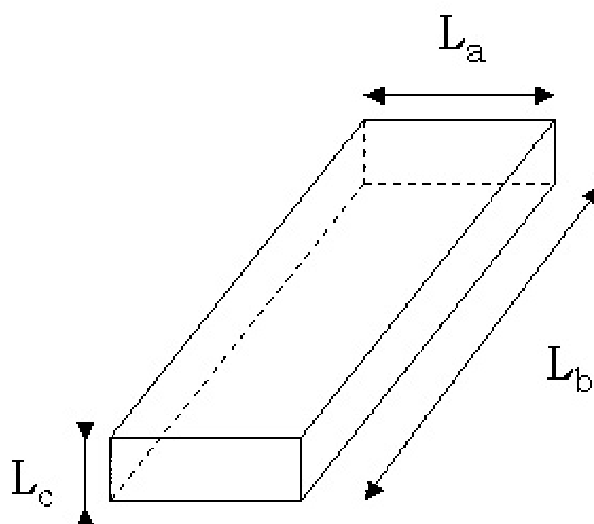
FIG. 1.2 – Structure cristallographique de la goëthite dans le groupe d'espace  $Pnma$ 

FIG. 1.3 – Schéma d'une particule avec les axes cristallographiques

### 1.2.5 Reproductibilité de la synthèse

Nous avons effectué cinq synthèses, étalées sur un an. À part la seconde, plus concentrée, toutes les suspensions-mères étaient séparées en deux phases, ce qui donnait un point de référence de concentration pour les dilutions (annexe A). Les suspensions avaient à peu près la même couleur et la même turbidité, à part la dernière, très claire, et qui diffusait beaucoup la lumière. Les fractions volumiques des deux phases (isotrope et nématique) varient de 5,5 et 8,5 % (suspension 4) à 10,2 et 12,4 % (suspension 1). Au microscope électronique (suspensions 1, 3 et 4), les particules ont la même forme et des dimensions comparables. La diffraction des rayons X aux grands angles a montré la pureté des suspensions et la reproductibilité des synthèses (les particules des suspensions n<sup>os</sup> 1, 2 et 4 ont des dimensions comparables :  $24 \times 11$ ,  $28 \times 12$  et  $29 \times 12$  nm). Nous n'avons pas caractérisé entièrement tous les échantillons car le diffractomètre était assez demandé. Nous avons effectué de nombreuses expériences préliminaires sur la suspension n° 3. Mais toutes les expériences rapportées et analysées dans ce mémoire ont porté sur la même suspension (n° 4), que nous avons auparavant caractérisée, pour pouvoir comparer et mieux modéliser les différentes expériences.

## 1.3 Caractéristiques physico-chimiques

### 1.3.1 pH et charge de surface

Pour que les suspensions d'aiguilles de goëthite soient stables, il faut que la répulsion entre particules soit maximale, ce qui est assuré par une forte charge de surface et une force ionique relativement faible. La charge de surface de la goëthite a déjà été mesurée par titrage acido-basique [29, 33]. Cependant les mesures dépendant beaucoup des échantillons, nous avons préféré les reproduire.

La charge des groupes de surface dépend à la fois du pH et de la force ionique.

À pH faible, des groupes hydroxo -OH adsorbent des protons pour former des groupes aquo  $-\text{OH}_2^+$ . À pH élevé, d'autres groupes hydroxo perdent un proton pour former des groupes oxo  $-\text{O}^-$ . Les particules sont chargées positivement à bas pH et négativement à fort pH. La charge globale des particules s'annule pour un pH appelé le point isoélectrique ; les particules comportent alors autant de charges négatives et positives. Il est nécessaire de connaître le point isoélectrique car il servira de point de référence pour la mesure de la charge de surface, comme nous allons le voir.

La charge de surface varie aussi avec la force ionique. Plus on ajoute de sel dans la suspension, plus les charges de surface sont écrantées. Ainsi, davantage de sites sont susceptibles de se charger car la répulsion créée par les charges de surface voisines se fait moins sentir. À pH donné, la valeur absolue de la charge de surface augmente avec la force ionique. C'est seulement au point isoélectrique que la charge ne dépend pas de la force ionique. Ainsi, on peut déterminer le point isoélectrique par dosage acido-basique,

c'est le point de concours des courbes de dosage faites à différentes forces ioniques. Cette méthode est standard pour les oxydes et hydroxydes [28].

On prépare une suspension diluée en diluant 100 fois 1 mL de la phase nématique de la suspension-mère dans de l'eau distillée. Sa fraction volumique est  $1,0 \cdot 10^{-3}$ , le pH n'est plus égal à 3. On en prélève 5 mL qu'on complète à 25 mL en ajoutant une solution de nitrate de sodium. On dose par de la soude 0,01 M trois suspensions de ce type, de forces ioniques respectives en nitrate de sodium ajouté 0 M, 0,01 M et 0,1 M. Les courbes de dosage concourent au point isoélectrique,  $\text{pH} = 9,2 \pm 0,1$  (fig. 1.4a).

Lorsqu'on dose une suspension de goëthite, une partie seulement des ions  $\text{OH}^-$  neutralise les charges de surface positives. Le reste dose le solvant ( $\text{pH} < 7$  au départ). Pour connaître les charges de surface, il faut donc déterminer le volume de soude qui les dose. Pour cela, on dose un blanc, solution de même force ionique que le solvant de la suspension. On décale la courbe de dosage du blanc pour qu'elle coupe celle de la suspension au point isoélectrique (fig. 1.4b), car on sait que la charge  $y$  est nulle. A un pH donné, la différence de volume de soude  $\delta V$  est proportionnelle à la charge de surface :

$$\sigma = \frac{N_A e V_m \delta V c}{\phi V_{susp} s_m} \quad (1.1)$$

où  $\sigma$  est la densité surfacique de charge,  $N_A$  la constante d'Avogadro,  $e$  la charge élémentaire,  $V_m$  et  $s_m$  le volume et la surface moyens d'une particule,  $c = 0,01$  M la concentration de la soude,  $\phi$  la fraction volumique en goëthite ( $2,0 \cdot 10^{-4}$ ),  $V_{susp}$  le volume dosé (25 mL).

Comme la force ionique de la suspension est faible mais mal connue, on l'impose en ajoutant du nitrate de sodium centimolaire. De plus, par ajout d'acide nitrique, on ajuste le pH de départ à une valeur faible ( $\text{pH} = 3,2$ ), de manière à balayer une grande plage de pH.

La courbe de charge de surface pour une force ionique de 0,05 M se superpose quasiment à celle obtenue par Julien Hernandez [29] (fig. 1.4c), ce qui montre la reproductibilité des synthèses. Comme il explorait des pH plus faibles, il a mesuré un plateau de la charge pour des pH inférieurs à 3,5. Ainsi, pour assurer une répulsion électrostatique optimale, on conserve les suspensions à  $\text{pH} \leq 3,5$ . Mais aux pH trop acides, les particules se dissolvent, d'autant plus et d'autant plus vite que le pH est faible. Au-dessus de  $\text{pH} = 4$ , on peut négliger cette dissolution. Nous n'avons pas pu nous placer à une valeur de pH si élevée, car nous avons besoin de charger au maximum les particules pour limiter l'agrégation. Nous avons donc choisi un compromis entre dissolution et agrégation à  $\text{pH} = 3$ , pour lequel  $\sigma \simeq 0,2 \text{ C.m}^{-2}$ . Nous avons préparé les suspensions-mères à ce pH et effectué nos dilutions dans de l'acide nitrique à  $\text{pH} = 3$ .



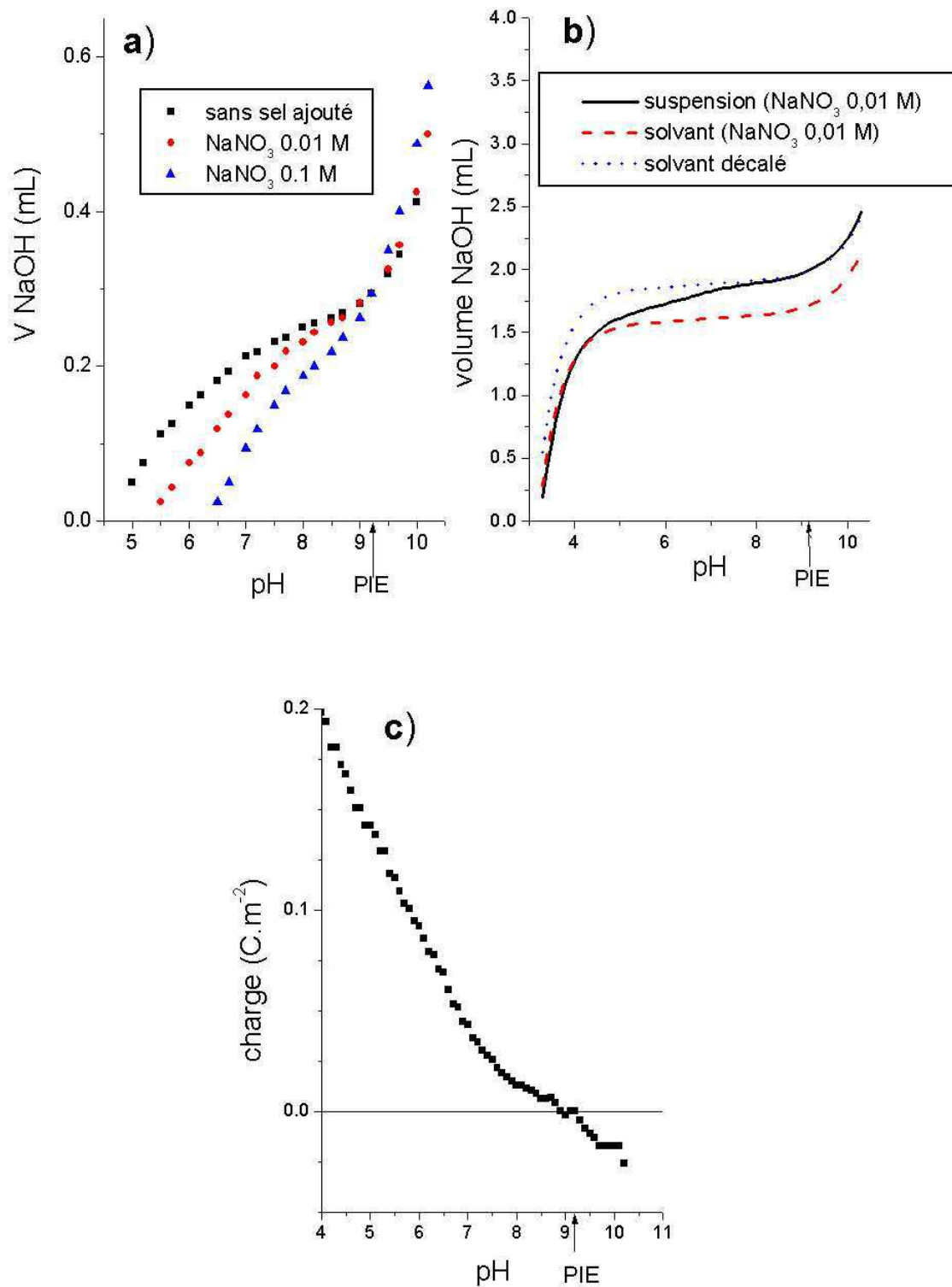


FIG. 1.4 – Charge de surface de la goéthite : a) détermination du point isoélectrique, b) dosage d'une suspensions et d'un blanc, c) charge de surface de la goéthite pour une force ionique de 0,05 M

### 1.3.2 Force ionique

Les dosages de détermination du point isoélectrique donnent également la force ionique de la suspension. L'électroneutralité de chaque phase de la suspension-mère est assurée par les ions nitrates, selon l'équation :

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{\text{nombre de charges de surface}}{N_A V} + [\text{H}^+] = \frac{\sigma \phi s_m}{N_A e V_m} + [\text{H}^+] \quad (1.2)$$

où  $V$  est le volume de la phase. La fraction volumique en particules est  $\phi = 0,055$  dans la phase isotrope et  $0,085$  dans la phase nématique. Le pH vaut 3. La concentration en nitrates doit donc être différente dans les deux phases, du fait de la concentration différente en particules (le terme dû aux charges de surface domine dans l'équation 1.2).

Le dosage s'effectue sur 25 mL d'une fraction de la phase nématique diluée 500 fois dans de l'eau distillée, sans ajout de sel. Au point isoélectrique, on a remplacé les protons en solution et les charges positives de surface par des ions sodiums et hydroxydes. L'électroneutralité s'écrit

$$[\text{NO}_3^-] + [\text{OH}^-] = [\text{Na}^+] \quad (1.3)$$

On connaît  $[\text{Na}^+]$  par le volume de soude ajouté (0,294 mL de soude 0,01 M), et  $[\text{OH}^-]$  par le pH (pH=9,2). On peut alors calculer la concentration en nitrates de départ,  $5,1 \cdot 10^{-4}$  M pour une fraction volumique en particules de  $1,7 \cdot 10^{-4}$ .

Ainsi, à la coexistence de phases, la phase nématique, de fraction volumique 8,5 %, contient  $5,1 \cdot 10^{-2}$  M ( $4,3 \cdot 10^{-2}$  M si l'on prend  $\phi = 10^{-4}$  pour la suspension diluée 100 fois et dosée) de nitrates et  $10^{-3}$  M de protons solvatés (pour assurer le pH). Dans la phase isotrope, de fraction volumique 5,5 %, la concentration en nitrates doit être légèrement différente, de l'ordre de  $3,3 \cdot 10^{-2}$  M ( $2,8 \cdot 10^{-2}$  M). Même lorsqu'elles coexistent, il devrait y avoir une petite différence de force ionique entre les phases isotrope et nématique.

On peut comparer les valeurs précédentes à ce que donne directement l'équation 1.2 pour une charge de surface  $\sigma = 0,2 \text{ C.m}^{-2}$ , un volume moyen par particule  $V_m = 5,6 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$  et une surface moyenne par particule  $s_m = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$  (§ 1.4.5). On trouve  $4,2 \cdot 10^{-2}$  M de nitrates dans la phase nématique à la coexistence et à pH=3, ce qui est en très bon accord avec le résultat ci-dessus.

### 1.3.3 Stabilité des échantillons

#### Absence d'agrégation

Lors de la synthèse, pour s'assurer que les particules sont bien dispersées, on vérifie qu'il n'y a aucun dépôt au fond de la suspension-mère. Celle-ci est très concentrée (de l'ordre de 6 M de fer) et très opaque. Il est très difficile de voir à l'œil nu s'il y a des agrégats. On prépare donc des capillaires plats optiques de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Sous microscope, on vérifie l'homogénéité de la suspension et l'absence d'agrégats.

Cette méthode permet de déceler des agrégats de taille minimale de l'ordre de quelques microns. Comme on utilise également la microscopie électronique pour vérifier la qualité des particules et mesurer leur taille (§ 1.4.2), on vérifie au passage que les particules ne sont pas agrégées. On constate sur la figure 1.7 que certaines particules sont au contact mais peu sont collées suivant leur longueur. Les premières ont dû venir au contact lors du séchage de la goutte sur la grille de microscopie, alors que les dernières ont dû se souder lors de la synthèse. Ce type d'agrégation suivant la longueur est observé lors de la synthèse à pH plus élevé (13 par exemple) [29]. Effectuer la synthèse à pH=11 permet d'obtenir des particules composées d'un seul cristal, plus allongées qu'un fagot de cristaux agrégés suivant leur longueur.

### Conservation des suspensions-mères

Pour conserver les échantillons, il faut éviter l'évaporation de l'eau. On les conserve dans des récipients en verre fermés par un bouchon entouré de plusieurs épaisseurs de ruban de téflon. Les échantillons se conservent pendant plus d'un an. Si d'aventure ils viennent à sécher partiellement, on peut leur redonner leur volume d'origine en leur ajoutant de l'eau distillée.

### Evolution des suspensions

Nous avons constaté que les échantillons fonçaient à l'échelle de plusieurs semaines, sans variation de volume. Partant d'une couleur ocre, on arrive à un marron foncé. Sous microscope, des échantillons ocres sont mêmes devenus rouge sombre après quelques mois (suspension n° 3). En quelques mois également, les propriétés magnétiques des suspensions varient. Les suspensions conservent les propriétés principales que nous allons voir dans les chapitres 3 et 4 (basculement sous champ magnétique, biréfringence magnétique en phase isotrope), mais les effets sont moins marqués. Par exemple, le basculement est moins brusque, sans instabilité, dans la phase nématique. Par ailleurs, la biréfringence magnétique de la phase isotrope a fortement diminué en quelques mois.

La coloration rouge est probablement due à la transformation de la goëthite en hématite ( $\alpha$ -FeOOH), espèce thermodynamiquement plus stable, par un lent processus de dissolution-recristallisation.

Par ailleurs, il semblerait que les fractions volumiques des deux phases de la suspension-mère augmentent avec le temps. Sur la suspension n° 4, les fractions volumiques des deux phases sont passées de 5,5 % et 8,5 % au départ à 8,5 et 12,5 % après un an (fig. 1.5). (Ce n'est pas un simple problème de séchage, car la suspension deviendrait entièrement nématique. Il s'agit d'un déplacement de l'équilibre thermodynamique entre les deux phases que nous étudierons au § 2.)

Nous verrons au § 2.2.1 que dans la théorie d'Onsager, les fractions volumiques à la coexistence sont proportionnelles aux dimensions latérales des particules à condition

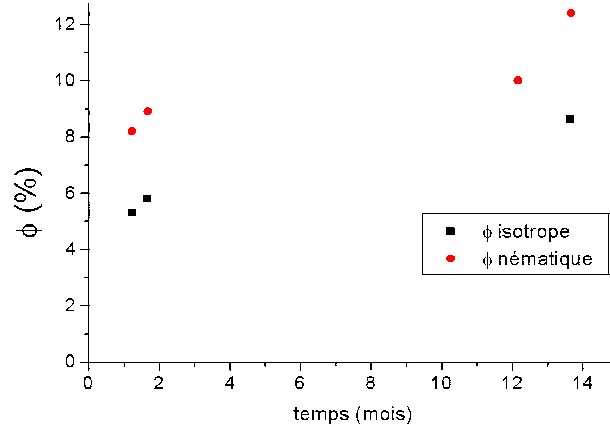


FIG. 1.5 – Déplacement de la coexistence de phases au cours du temps : évolution de la fraction volumique des phases isotrope et nématique de la suspension n°4, mesurée par séchage (annexe A)

que leur longueur ne varie pas (éq. 2.11). Or l'agrégation des particules de goëthite se fait préférentiellement tranche contre tranche [34, 29], ce qui laisse à penser que les dimensions latérales des agrégats augmentent au cours du temps alors que la longueur varie peu. Nous verrons au chapitre 2 que les fractions volumiques à la coexistence varient en  $D/L$  où  $D$  est le diamètre des particules et  $L$  leur longueur (éq. 2.11). Ainsi l'élargissement des agrégats à longueur constante pourrait expliquer l'accroissement des fractions volumiques à la coexistence au cours du temps.

Pour conclure sur la stabilité des suspensions, il apparaît que celle-ci est limitée à quelques mois, contrairement à d'autres suspensions comme celles de rubans de  $V_2O_5$  qui se conservent plusieurs années. Dans l'état actuel du système, les particules chargées sont soumises à l'agitation thermique, et la floculation de la suspension à long terme est inévitable. Même si la probabilité qu'un choc entre particules donne lieu à une agrégation est très faible, celle-ci rend le système instable. On pourrait envisager de greffer des polymères sur les particules pour éviter que celles-ci ne s'agrègent, mais cela changerait beaucoup le système. Plus simplement, on peut aussi conserver les suspensions gelées : les particules y sont figées.

## 1.4 Dimensions et dispersion de taille des particules

Une des caractéristiques primordiales pour bien comprendre le comportement des particules est leur taille. Sa détermination précise est rendue difficile par la forte

polydispersité de nos suspensions. Un autre inconvénient de la dispersion de taille est qu'elle rend plus difficile la comparaison entre un modèle et des expériences, comme nous le verrons au chapitre 3. On aurait pu chercher à la réduire en utilisant une méthode de tri des particules par ajouts successifs de sel, qui s'apparente à une distillation fractionnée [35]. Il existe une autre méthode : on aurait pu centrifuger la suspension à faible vitesse et supprimer le dépôt (grosses particules), puis centrifuger à grande vitesse et supprimer le surnageant (petites particules). Nous n'avons pas cherché à obtenir une dispersion de taille moindre pour deux raisons. Tout d'abord, la polydispersité ne nous a posé problème que pour la modélisation des phénomènes, pas pour leur observation proprement dite. Le problème s'est donc posé assez tard, et nous avons déjà entrepris toutes nos expériences sur une même suspension pour pouvoir en comparer les résultats. D'autre part, pour obtenir un volume suffisant d'échantillon de faible dispersion de taille, il aurait fallu synthétiser de grands volumes d'échantillons bruts (polydispersés) avant de les traiter. C'était très faisable, mais cela nous aurait pris beaucoup de temps (plus d'une semaine).

Il est rare qu'une technique permette de déterminer précisément et simultanément les dimensions moyennes et la dispersion de taille d'une assemblée de particules. En effet, la diffusion des rayons X aux grands angles donne des tailles pondérées de façon complexe par la dispersion de taille. Quant à la microscopie électronique, elle ne permet souvent de déterminer que deux des trois dimensions (avec leur dispersion) car les particules reposent très souvent sur la même facette. Aussi avons-nous combiné différentes techniques : la diffraction des rayons X aux grands angles (largeur et épaisseur), la microscopie électronique en transmission (longueur et largeur, dispersion), la diffusion des rayons X aux petits angles en phase isotrope diluée (largeur) et en phase nématique (longueur).

### 1.4.1 Diffusion des rayons X aux grands angles, diagramme de poudre

On a déjà présenté le diffractogramme de poudre (fig. 1.1) au § 1.2.4. Les raies de diffraction ont des largeurs très différentes, ce qui montre que les particules sont anisotropes. La diffraction des rayons X aux grands angles permet d'estimer la taille des domaines cohérents. Dans le cas présent, elle donne la taille apparente moyenne des particules, qui sont des monodomains cristallins, comme le montre la microscopie électronique en transmission (fig. 1.7). Pour cela, on utilise la formule de Scherrer qui donne la taille apparente moyenne  $L_{hkl}$  des cristaux dans la direction  $[hkl]$  [36] :

$$L_{hkl} = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta_{hkl}} \quad (1.4)$$

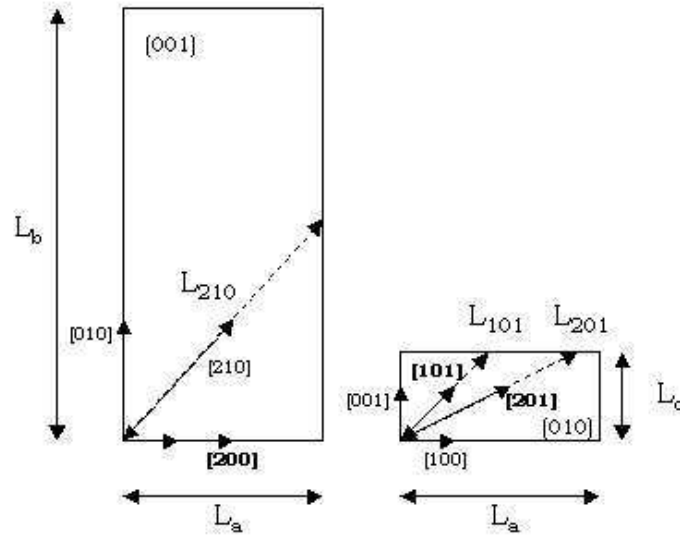


FIG. 1.6 – Détermination des dimensions des particules grâce aux raies (200) et (10*l*) (adapté de [29]) ; la raie (210) ne permet pas de mesurer la longueur des particules

où  $\lambda = 0,1542$  nm est la longueur d'onde des rayons X (raie  $K_\alpha$  du cuivre),  $\Delta(2\theta)$  est la largeur à mi-hauteur de la raie ( $hkl$ ) en radians, corrigée de la résolution expérimentale,  $2\theta_{hkl}$  est l'angle de diffraction.

La raie (200) fournit directement la largeur moyenne apparente  $L_a$  (voir tableau ci-après).

On obtient un ordre de grandeur de l'épaisseur  $L_c$  de manière indirecte, car les raies (00*l*) ne sont pas assez intenses. Aussi utilise-t-on les raies (10*l*), qui donnent une taille apparente  $L_{10l}$  reliée approximativement à l'épaisseur  $L_c$  par la formule suivante (fig. 1.6) :

$$L_c \approx L_{10l} \cos\left(\arctan \frac{l c}{a}\right) \quad (1.5)$$

Quant à la longueur, les raies (0*l*0) se superposent à d'autres ou sont trop peu intenses. La raie mixte (210) ne permet pas de mesurer la longueur des particules car elles sont trop allongées (fig. 1.6). On utilisera donc la microscopie électronique pour mesurer la longueur des particules.

Les dimensions obtenues sont rassemblées dans le tableau ci-dessous.  $\Delta(2\theta)_{exp}$  est la largeur de raie expérimentale,  $\Delta(2\theta)_{inst}$  l'élargissement de la raie dû à la résolution instrumentale et  $\Delta(2\theta)_{corr} = \sqrt{\Delta(2\theta)_{exp}^2 - \Delta(2\theta)_{inst}^2}$  la largeur corrigée de la résolution instrumentale (correction gaussienne [36]).

$(hkl)$	$2\theta(^{\circ})$	$\Delta(2\theta)_{exp}$	$\Delta(2\theta)_{inst}$	$\Delta(2\theta)_{corr}$	$L_{hkl}$ (nm)	axe $i$	$L_i$ (nm)
200	17,94	0,29	0,077	0,28	28,8	$a$	29
101	21,33	0,59	0,078	0,58	13,8	$c$	12
201	26,46	0,52	0,08	0,51	15,9	$c$	12

Les rayons X de poudre donnent donc une largeur moyenne apparente de 29 nm et une épaisseur moyenne apparente de 12 nm. Ces valeurs sont approximatives, particulièrement celle de l'épaisseur, d'une part parce que la suspension a une grande dispersion de taille, et d'autre part parce que nous avons utilisé des formules approchées : celle de Scherrer (éq. 1.4) et celle de l'éq. 1.5. Il aurait été utile de tenir compte de la dispersion de taille des particules. Or cela ne nous a pas été possible car nous ne connaissions pas l'évolution de  $\Delta(2\theta)$  en fonction de la statistique de taille. En conclusion, on prendra les valeurs suivantes, avec des barres d'erreur larges :  $L_a = 29 \pm 10$  nm et  $L_c = 12 \pm 5$  nm.

### 1.4.2 Microscopie électronique en transmission

Une goutte de suspension-mère est diluée dans un grand volume d'eau. On prélève une goutte de cette suspension diluée, et on la laisse sécher sur une grille de microscopie. La figure 1.7 présente un cliché de particules de goëthite. Lorsqu'on examine attentivement les particules, on voit que ce sont des monodomains cristallins. Dans nos conditions de préparation des grilles de microscopie, les particules reposent sur leur grande face, d'indices (001) [29], ce qui permet de mesurer la distribution de longueur et de largeur des particules. Toutes deux sont gaussiennes, de moyennes respectives 105 et 18 nm, d'écart-type normalisé  $\Delta L_i/L_i = 0,4$  (fig. 1.8). Cette dernière quantité caractérise la dispersion de taille des particules, qui est ici très élevée. Il sera nécessaire de la prendre en compte pour interpréter les mesures décrites dans les chapitres suivants.

Remarques :

- Pour ce type de particules, on trouve d'habitude une statistique log-normale. Effectivement, d'autres suspensions-mères ont présenté ce type de distribution, mais pas celle sur laquelle toutes les expériences décrites dans cette thèse ont été réalisées. A la fin de la synthèse, la statistique devait être log-normale. Mais il est probable que nous ayons éliminé une partie des petites particules avec le surnageant lors des différentes centrifugations, ce qui a eu pour effet de rendre la distribution plus symétrique.

- La microscopie en balayage ne permet pas toujours de distinguer des particules au contact et fait ainsi surestimer les dimensions des particules. Ainsi, alors que la microscopie électronique en transmission donne des dimensions  $105 \times 18$  nm, la microscopie en balayage, sur un échantillon préparé le même jour et de la même façon, donne  $150 \times 27$  nm.

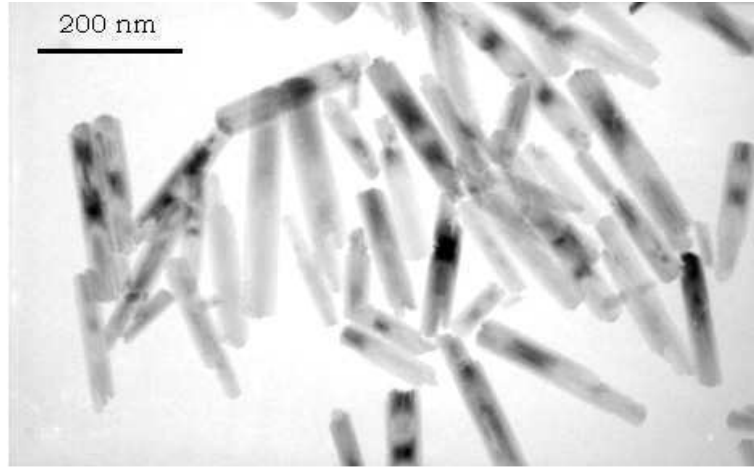


FIG. 1.7 – Cliché de microscopie électronique en transmission (réalisé par Michel Lavergne, du service de microscopie électronique du C.R.M.P., à l'Université Paris VI)

### 1.4.3 Diffusion des rayons X aux petits angles

#### Facteur de forme

Soit  $\vec{q}$  le vecteur de diffusion. Son module s'écrit

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (1.6)$$

où  $2\theta$  est l'angle de diffusion et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda = 0,1542$  nm pour la raie  $K_\alpha$  du cuivre).

Dans une suspension très diluée, on peut négliger les interférences entre les ondes diffusées par les différentes particules (le facteur de structure de la suspension est égal à 1). Comme les particules ont une orientation équiprobable dans toutes les directions, l'intensité diffusée est isotrope, c'est-à-dire qu'elle ne dépend que du module du vecteur de diffusion  $\vec{q}$ , par l'intermédiaire du facteur de forme  $F(\vec{q})$  d'une particule [36] :

$$I(q) = N \langle |F(\vec{q})|^2 \rangle (\rho_g^e - \rho_0^e)^2 I_e \quad (1.7)$$

où  $N$  est le nombre de particules,  $\rho_g^e$  et  $\rho_0^e$  sont les densités électroniques de la goëthite et de l'eau,  $I_e$  est l'intensité diffusée par un électron,  $\langle \rangle$  désigne la moyenne sur l'ensemble des orientations possibles pour une particule.  $F(\vec{q})$  est la transformée de Fourier du volume d'une particule. Dans le repère de la particule  $(\vec{a}, \vec{b}, \vec{c})$ ,  $\vec{q} = q(\sin \theta \cos \psi, \sin \theta \sin \psi, \cos \theta)$  et :

$$F(\vec{q}) = \text{sinc}\left(\frac{qL_c \cos \theta}{2}\right) \text{sinc}\left(\frac{qL_a \sin \theta \cos \psi}{2}\right) \text{sinc}\left(\frac{qL_b \sin \theta \sin \psi}{2}\right) \quad (1.8)$$



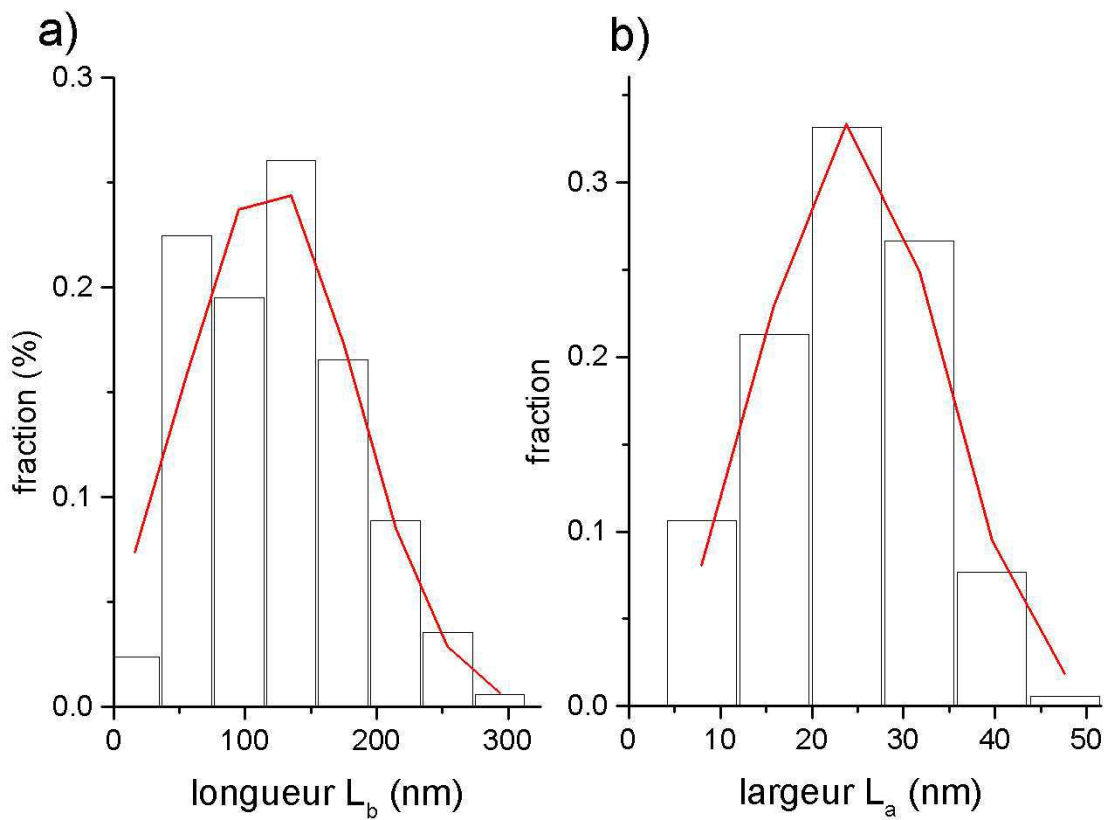


FIG. 1.8 – Statistique de taille des particules de la suspension n°4 (microscope électronique en transmission de Jussieu). Les données sont ajustées par une statistique gaussienne.

où  $\text{sinc } x = \sin x/x$ .

Suivant la gamme de vecteurs de diffusion accessibles, on mesure les différentes dimensions :

- les rayons X aux petits angles ( $2\pi/200 < q < 2\pi/10 \text{ nm}^{-1}$ ) permettent de mesurer la largeur des particules, comme nous allons le montrer ci-dessous,
- la diffusion de lumière ( $2\pi/250 < q < 2\pi/50 \text{ nm}^{-1}$ ) permet, dans les cas favorables, de mesurer la longueur des particules ainsi que leur rayon de giration (en analysant la diffusion centrale).

Nous avons utilisé la première de ces techniques, sur la ligne ID2 de l'ESRF (annexe C). Les échantillons avaient des concentrations décroissantes :  $\phi_0/10$ ,  $\phi_0/31,6$ ,  $\phi_0/100$ ,  $\phi_0/316$ ,  $\phi_0/1000$ , où  $\phi_0 = 5,5\%$  est la fraction volumique de la phase isotrope (la moins dense de la suspension-mère). Le régime de concentration dans lequel la diffusion est due uniquement au facteur de forme est donné par  $\phi \leq \phi_0/316$ . En effet, à ces fractions volumiques, l'intensité diffusée est proportionnelle à la fraction volumique (les courbes  $I(q)/\phi$  se superposent sur la figure 1.9a). Pour les fractions volumiques plus élevées, les ondes diffusées par les particules interfèrent constructivement, ce qui se traduit par une augmentation de  $I(\phi)/\phi$  : les courbes ne se superposent plus.

On peut ajuster l'intensité diffusée par l'échantillon de fraction volumique  $\phi_0/316$  par l'expression théorique de l'intensité diffusée par une suspension monodisperse. On combine pour cela les équations 1.7 et 1.8. L'ajustement est très sensible à la largeur  $L_a$ , très peu à la longueur  $L_b$ , et peu à l'épaisseur  $L_c$ . Il donne un ordre de grandeur de la largeur,  $L_a=22 \text{ nm}$ , mais ne permet de déterminer ni la longueur ni l'épaisseur des particules (fig. 1.9b). L'accord avec les résultats de diffraction sur poudre est relativement bon (§ 1.4.1).

Pour une assemblée monodisperse, cette méthode donnerait une valeur précise de la largeur  $L_a$ , mais aussi de l'épaisseur car on observerait un zéro de l'intensité pour  $q = 2\pi/L_c$ . Or ici, la forte dispersion de taille lisse la courbe, ce qui empêche de mesurer l'épaisseur des particules. Par ailleurs, la largeur mesurée n'est pas une fonction simple de la largeur moyenne des particules. La valeur trouvée n'est qu'un ordre de grandeur de la largeur moyenne des particules. On peut donc considérer que cette méthode donne une largeur moyenne des particules  $L_a = 22 \pm 10 \text{ nm}$ .

### Domaines smectiques

Nous avons effectué d'autres mesures sur ID2 à l'ESRF, sur des suspensions nématiques de goëthite. Elles seront expliquées en détail au chapitre 4. On remarque sur les clichés (fig. 1.10), des pics très fins et peu intenses aux tout petits angles. Ils traduisent vraisemblablement la présence de petits domaines smectiques au sein de la phase nématique (cf. introduction). Qui plus est, une phase smectique est présente dans le diagramme de phases en fraction volumique obtenu par simulation numérique

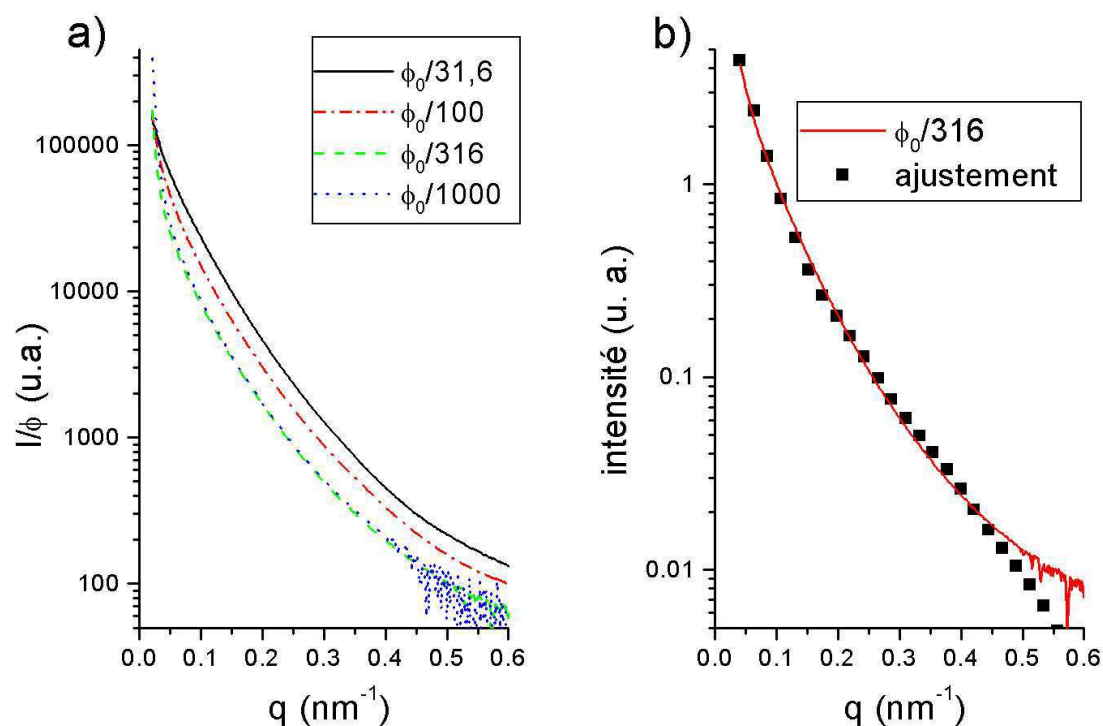


FIG. 1.9 – Facteur de forme de la goëthite a) essai de superposition de l'intensité normalisée pour différentes concentrations de suspensions diluées ( $\phi_0$  est la fraction volumique de la phase isotrope à la coexistence, b) ajustement de l'intensité diffusée par le facteur de forme de parallélépipèdes

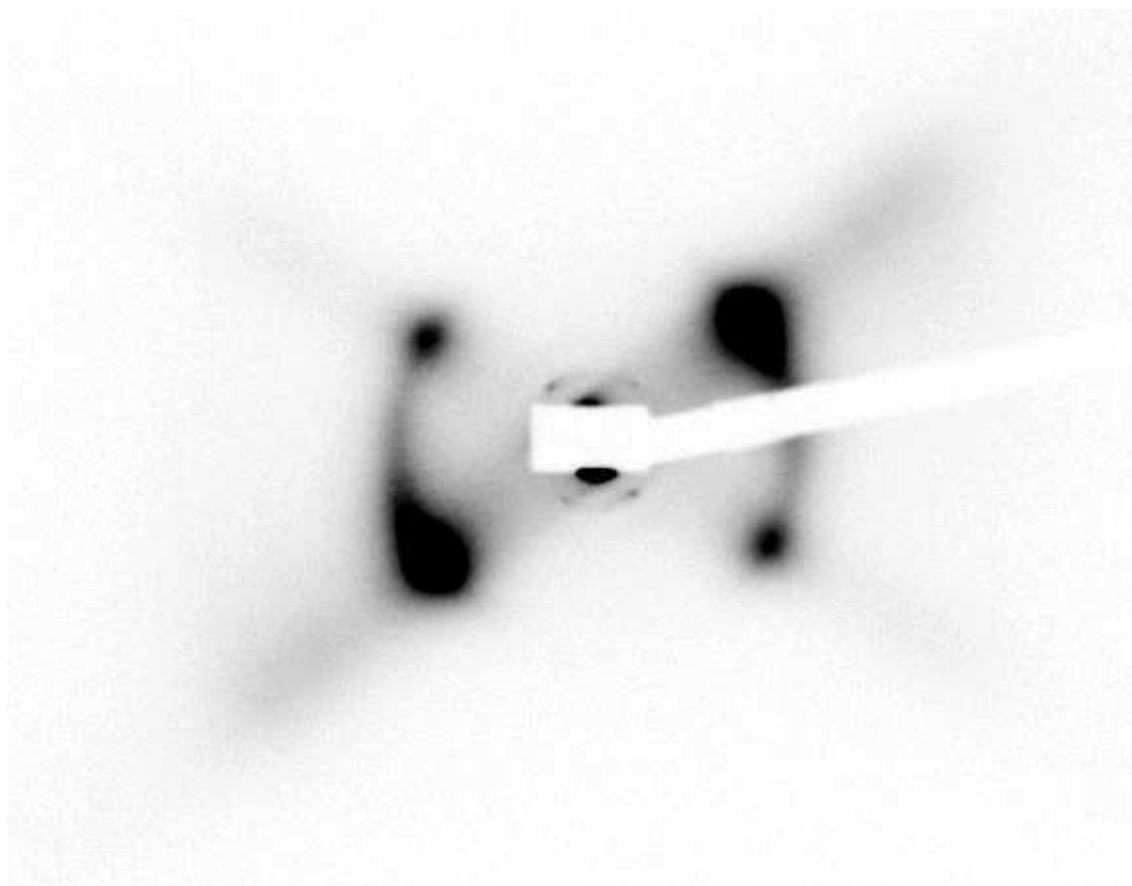


FIG. 1.10 – Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles sur la phase nématique à la coexistence ( $\phi = 8,5\%$ ), les pics de faible intensité, proches du piège, sont dus à de petits domaines smectiques

(§ 2.2.3). Si la suspension était monodisperse, on observerait certainement une belle phase smectique homogène, comme dans le virus *fd* [37]. Mais la forte dispersion de taille doit limiter ici la phase smectique à quelques petits domaines répartis dans la phase nématique.

Dans les domaines smectiques, les particules s'ordonnent en couches, d'espacement proche de leur longueur  $L_b$ . La position des pics donne l'espacement des couches,  $162 \pm 5$  nm, qui donne la longueur moyenne des particules, à la longueur de Debye près. L'espacement des couches est plus élevé que la longueur moyenne déterminée par microscopie électronique. C'est probablement dû à la répulsion électrostatique entre les particules, qui les empêche de trop approcher leurs extrémités. On considérera donc que la diffusion aux petits angles par les domaines smectiques donne donc une longueur moyenne des particules  $L_b = 162 \pm 10$  nm.

#### 1.4.4 Tableau récapitulatif des dimensions des particules de goëthite

	longueur (nm)	largeur(nm)	épaisseur (nm)
rayons X de poudre		$29 \pm 10$	$12 \pm 5$
microscopie élec. en transmission	105(48) 118(66)	18(7) 24(10)	
microscopie élec. en balayage	150(57)	27(11)	
facteur de forme		$22 \pm 10$	
fluctuations smectiques	$162 \pm 10$		

Les valeurs entre parenthèses sont des écarts-types.

Considérant les fortes incertitudes dont sont entachées les différentes mesures des dimensions des particules, on prendra pour dimensions moyennes  $(150 \pm 25) \times (25 \pm 10) \times (10 \pm 5)$  nm. On décrira les particules comme des parallélépipèdes rectangles homothétiques par rapport à cette taille moyenne, avec un facteur d'échelle  $\nu$  de statistique gaussienne et d'écart-type  $\Delta\nu = 0,4$ , calculés à partir des images de microscopie électronique (400 particules). En particulier, nous faisons l'hypothèse que la dispersion de l'épaisseur des particules est du même type que celles de la longueur et de la largeur.

#### 1.4.5 Surface et volume moyens des particules

A l'aide de la statistique gaussienne décrite au § 1.4.4, on calcule aisément la surface moyenne  $s_m$  d'une particule :

$$s_m = s_0 \frac{\int_0^\infty d\nu \nu^2 e^{-(\nu-1)^2/(2\Delta\nu^2)}}{\int_0^\infty d\nu e^{-(\nu-1)^2/(2\Delta\nu^2)}} \quad (1.9)$$

où  $s_0 = 2(L_a L_b + L_a L_c + L_b L_c) = 1,1 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$  est la surface d'une particule ayant les dimensions moyennes ( $\nu = 1$ ). On trouve  $s_m = 1,3 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2$ , ou encore  $s_m/s_0 = 1,17$ .

De même, le volume moyen  $V_m$  des particules est donné par :

$$V_m = V \frac{\int_0^\infty d\nu \nu^3 e^{-(\nu-1)^2/(2\Delta\nu^2)}}{\int_0^\infty d\nu e^{-(\nu-1)^2/(2\Delta\nu^2)}} \quad (1.10)$$

où  $V = L_a L_b L_c = 3,7 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$  est le volume d'une particule de taille moyenne ( $\nu = 1$ ). On trouve  $V_m = 5,6 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3$ , ou encore  $V_m/V = 1,5$ .

## 1.5 Caractéristiques magnétiques

### 1.5.1 Propriétés décrites dans la littérature

La structure magnétique de la goëthite a été déterminée initialement avec une faible résolution par diffraction des neutrons sur des particules synthétiques de dimensions moyennes  $400 \times 60 \times 60$  nm [38]. Elle a été affinée sur un échantillon naturel (monocristaux macroscopiques) [39]. La goëthite est un antiferromagnétique à quatre sous-réseaux (fig. 1.11). Pour des généralités sur les antiferromagnétiques, on pourra se reporter à [40]. Les deux principaux sous-réseaux sont orientés suivant la longueur des particules (axe  $b$ ). Ainsi, l'axe antiferromagnétique du matériau est l'axe  $b$ . La goëthite est composée de doubles chaînes d'octaèdres occupés par des atomes de fer (fig. 1.2). Leurs spins sont parallèles dans une chaîne mais antiparallèles entre chaînes voisines. Il existe aussi deux autres sous-réseaux, orientés suivant la largeur des particules (axe  $a$ ).

Les propriétés magnétiques de la goëthite dépendent de la taille des particules. En particulier, la température de Néel  $T_N$ , qui marque le passage d'un comportement antiferromagnétique à un comportement paramagnétique, varie entre 325 K et 400 K suivant les dimensions des cristaux [41]. Pour la taille moyenne de nos cristaux, la température de Néel est de l'ordre de 350 K. Mais la dispersion de taille implique une dispersion de température de Néel. Cependant, nous ne travaillons pas à température assez élevée pour que certaines des particules soient paramagnétiques.

L'énergie d'anisotropie est très grande. Ainsi la transition de basculement des spins (dite transition de *spin flop*) n'intervient que pour un champ de 20 T appliqué perpendiculairement à l'axe antiferromagnétique sous 4,2 K [39]. A température ambiante, ce champ seuil est plus faible mais il doit rester de l'ordre de plusieurs teslas. On peut donc considérer que l'aimantation induite est linéaire en champ dans la gamme que nous utilisons (0 à 1,5 T), ce que l'on peut voir notamment sur la fig. 3.13. Les susceptibilités parallèle ( $\chi_{//}$ ) et orthogonale ( $\chi_{\perp}$ ) à l'axe antiferromagnétique ont un comportement classique d'antiferromagnétique dans la goëthite naturelle (fig. 1.12) : l'anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta\chi = \chi_{//} - \chi_{\perp}$  est négative et décroît avec la température jusqu'à  $T_N$  où elle s'annule [39]. La susceptibilité moyenne,  $(\chi_{//} + 2\chi_{\perp})/3$  croît faiblement jusqu'à  $T_N$ . Par contre, dans les échantillons de synthèse, la susceptibilité moyenne décroît avec la température [42] (fig. 1.14a).

Une autre propriété magnétique intéressante est la présence d'un faible moment ferromagnétique le long de l'axe antiferromagnétique ( $b$ ), que les particules soient des monocristaux macroscopiques naturels [39] ou des particules synthétiques [43]. On a proposé plusieurs origines possibles quoique controversées, parmi lesquelles des lacunes en volume ou des moments non compensés en surface. Cette dernière interprétation est celle que Néel a donnée au ferrimagnétisme des colloïdes de matériaux habituellement antiferromagnétiques [44]. Elle est d'autant plus vraisemblable que l'axe  $b$ , le long duquel s'étendent les doubles chaînes de spins, est parallèle à la quasi-totalité de la surface des

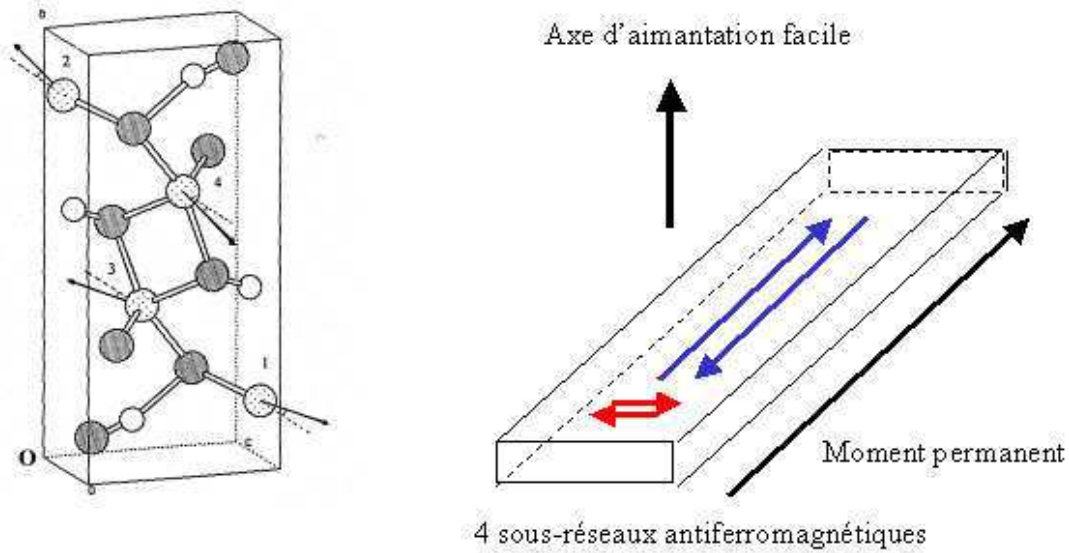


FIG. 1.11 – Maille magnétique des particules, d'après [39]; les quatre sous-réseaux antiferromagnétiques sont inclinés de  $\pm 13^\circ$  par rapport à l'axe long des particules ( $b$ )

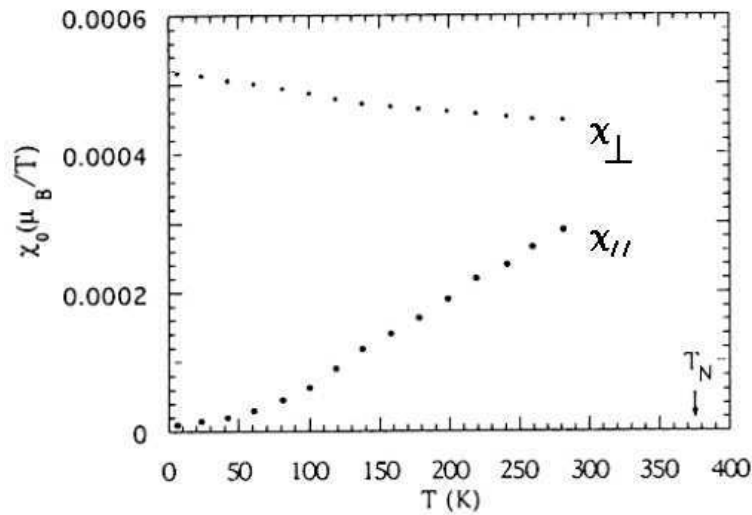


FIG. 1.12 – Susceptibilités magnétiques de la goëthite naturelle en fonction de la température, déterminées à partir de l'aimantation mesurée dans un champ de 1 à 7 T, perpendiculairement et parallèlement à la longueur des cristaux (axe  $b$ ). Figure reproduite de [39]

particules (fig. 1.11). Il suffit que deux faces en vis-à-vis aient des spins de même sens, c'est-à-dire que le nombre de chaînes de spins compté suivant  $a$  ou  $c$  soit impair, pour que la particule porte un moment longitudinal assez important. Si l'on suit ce raisonnement, seule une partie des particules doit porter un moment longitudinal, tandis que les autres, qui ont un nombre pair de chaînes de spins suivant les directions  $a$  et  $c$ , ne doivent pas en porter. Il est probable que ces particules suivent l'évolution que leur imposent les autres.

Dans les gros cristaux naturels, l'aimantation longitudinale présente un cycle d'hystérésis. 1 T suffit pour la retourner à température ambiante [39]. Ainsi, à l'antiferromagnétisme de volume semble se superposer un ferromagnétisme probablement dû aux moments non compensés de surface. Nous verrons au § 3.5.3 que le moment longitudinal de nos particules de synthèse a un comportement différent, puisque, même sous 5 T, il ne se retourne pas.

## 1.5.2 Mesures de susceptibilité statique sur poudre

Les mesures décrites dans la littérature sont souvent faites à basse température. Nous avons voulu mesurer un ordre de grandeur de la susceptibilité magnétique de nos particules à température ambiante, grâce à un magnétomètre à SQUID. L'échantillon (32,5 mg) est une poudre obtenue par séchage à 180°C d'une goutte de suspension-mère. On constate que l'aimantation est bien linéaire en champ, de susceptibilité  $\chi = (1,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$  et qu'il n'y a pas de moment significatif en champ nul (fig. 1.13). Ces résultats sont conformes à ceux de la littérature [42]. En champ nul, on peut supposer que les particules se disposent de manière à annuler le moment macroscopique de la suspension comme le fait un ferrofluide en champ nul. Lors du séchage, le moment résultant est resté nul. Nous vérifierons au § 3.5.2, à partir de mesures magnétiques sur des suspensions, que les particules portent effectivement un moment magnétique en champ nul. Nous essaierons de l'évaluer.

L'évolution de la susceptibilité de poudre en fonction de la température peut surprendre : la susceptibilité des particules synthétiques décroît, alors qu'on s'attendrait à une variation en sens contraire pour un matériau antiferromagnétique, ce qui est d'ailleurs observé sur de gros monocristaux naturels (fig. 1.12). Or nos observations sont conformes à celles décrites dans [42], qui oppose particules synthétiques et gros cristaux (fig. 1.14). La décroissance de la susceptibilité en fonction de la température  $y$  est interprété comme une conséquence du moment longitudinal des particules.

## 1.6 Caractéristiques optiques

Les propriétés optiques des suspensions interviennent dans une grande partie de nos expériences. Aussi précisons-nous ici les caractéristiques optiques des cristaux de goëthite



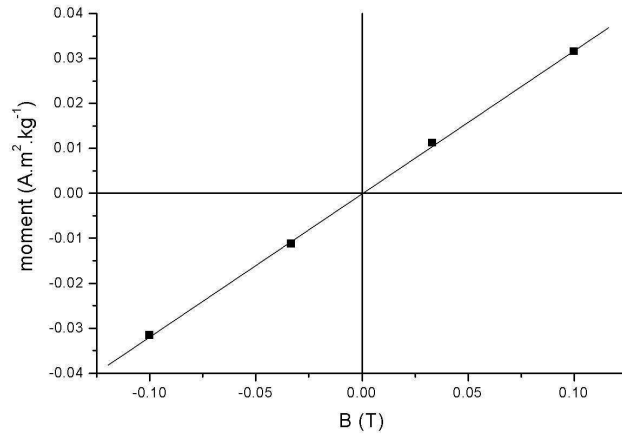


FIG. 1.13 – Mesure au magnétomètre à SQUID de la susceptibilité magnétique de la goëthite en poudre à température ambiante

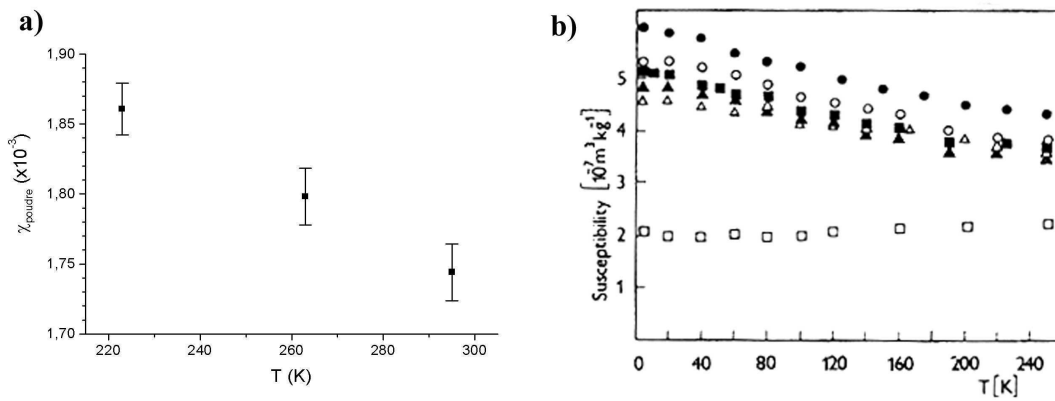


FIG. 1.14 – Evolution de la susceptibilité magnétique de poudres de goëthite en fonction de la température : a) notre échantillon de 32,5 mg ; b) reproduit de [42], tous les échantillons sont synthétiques sauf celui qui prend les valeurs les plus faibles ; la susceptibilité est donnée par la pente de l'aimantation mesurée dans un champ montant jusqu'à 4,2 T.

telles qu'on les trouve dans la littérature. Pour les généralités sur l'optique des cristaux, on pourra se reporter à [45].

La goëthite est un cristal biaxe négatif, d'axe rapide  $a$  (largeur des particules), d'axe moyen  $c$  (épaisseur) et d'axe lent  $b$  (longueur) aux basses longueurs d'onde ( $\lambda < 610$  nm). Entre 610 et 620 nm, on peut considérer que le cristal est uniaxe négatif. Au-delà de 620 nm, le cristal redevient biaxe, mais les axes moyen et lent sont inversés ( $b$  moyen,  $c$  lent) [46, 47].

Le tableau ci-dessous rassemble des valeurs qu'on trouve dans la littérature.

$\lambda$ (nm)	$n_{\text{petit}}$	axe rapide	$n_{\text{moyen}}$	axe moyen	$n_{\text{grand}}$	axe lent	réf.
589 (Na)	2,260	$a$	2,393	$c$	2,398	$b$	[46]
589 (Na)	2,268	$a$	2,401	$c$	2,457	$b$	[48]
589 (Na)	2,275	$a$	2,409	$c$	2,515	$b$	[47]
671 (Li)	2,217	$a$	2,346	$b$	2,356	$c$	[47]
850	2,185	$a$	2,292	$b$	2,304	$c$	[34]

Pour la longueur d'onde du laser He-Ne (632,8 nm), nous considérerons que les particules sont quasiment uniaxes négatives d'indices  $n_a = 2,24$  suivant la largeur des particules et  $n_{b,c} = 2,38$  suivant la longueur et l'épaisseur, ce qui correspond à une biréfringence intrinsèque  $\Delta n_{\text{intrinsèque}} = 0,14$ . On obtient ces valeurs en interpolant les valeurs du tableau à 589 et 671 nm.

On notera que la biréfringence de la suspension ne dépend pas seulement de la biréfringence intrinsèque des cristaux de goëthite, mais également de leur forme et de leur distribution d'orientation, ainsi que de l'indice du solvant. Nous mesurerons et calculerons la biréfringence de suspensions isotropes au chapitre 3.

Insistons sur le fait que l'anisotropie optique n'a pas pour axe la longueur des particules, mais leur largeur (axe  $a$ ). Cette propriété n'interviendra ni dans le chapitre 2 (transition isotrope-nématique), ni dans le chapitre 3 (phase isotrope sous champ magnétique). Par contre, au chapitre 4 (phase nématique sous champ magnétique), nous devons tenir compte de l'anisotropie de la section. En effet, pour des champs élevés, la symétrie de la phase par rotation des particules autour de leur grand axe ne sera plus vérifiée.

## 1.7 Récapitulatif

On considérera dans la suite que les particules ont pour dimensions moyennes  $150 \times 25 \times 10$  nm, avec une statistique gaussienne d'écart-type normalisé 0,4. Elles portent un moment magnétique longitudinal indépendant du champ et ont une anisotropie de susceptibilité magnétique négative suivant leur longueur. Par contre, l'anisotropie optique, négative elle aussi, a pour axe la largeur des particules. Le petit indice est 2,24 tandis que le grand est 2,38 pour la longueur d'onde du laser He-Ne. La masse molaire de la goëthite est  $M_g = 88,85$  g/mol et sa masse volumique  $\rho_g = 4,37 \cdot 10^3$  kg.m<sup>-3</sup>.

On travaille à partir d'une suspension-mère constituée de deux phases, que nous identifierons comme la phase isotrope et la phase nématique au chapitre 2. La suspension-mère a un pH de 3. La force ionique est de 0,045 M dans la phase nématique et 0,03 M dans la phase isotrope. Lors des dilutions, on s'attachera à maintenir le pH à 3, de sorte que la densité surfacique de charges reste maximale, à 0,2 C.m<sup>-2</sup>. Le tableau ci-dessous récapitule les différentes grandeurs que nous utiliserons dans les chapitres suivants.

<b>Gœthite cristalline</b>	
masse volumique $\rho_g$	4370 kg.m <sup>-3</sup>
masse molaire $M_g$	88,85 g.mol <sup>-1</sup>
indices optiques (à 632,8 nm)	
$n_a$	2,24
$n_b = n_c$	2,38
<b>Particules</b>	
dimensions	
longueur $L_b$	$150 \pm 25$ nm
largeur $L_a$	$25 \pm 10$ nm
épaisseur $L_c$	$10 \pm 5$ nm
distribution $P(\nu)$	gaussienne
écart-type $\Delta L_i/L_i$	0,4
volume moyen $V_m$	$5,6 \cdot 10^{-23}$ m <sup>3</sup>
surface moyenne $s_m$	$1,3 \cdot 10^{-14}$ m <sup>2</sup>
susceptibilité magnétique	
$\chi$ (295 K)	$1,7 \pm 0,2 \cdot 10^{-3}$
<b>Suspension</b>	
pH	3
force ionique	
isotrope	$(3,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ M
nématique	$(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ M
charge de surface $\sigma$	0,2 C.m <sup>-2</sup>

# Chapitre 2

## La transition isotrope-nématique en champ nul

### 2.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de montrer que les suspensions aqueuses de goëthite forment un cristal liquide nématique lyotrope et de décrire la transition entre les phases isotrope et nématique.

Deux modèles principaux décrivent cette transition de phase, le modèle de Maier-Saupe plus adapté aux cristaux liquides thermotropes [49], et celui d'Onsager utilisé pour les lyotropes [50].

Nous présentons les grandes lignes du modèle d'Onsager (§ 2.2.1). C'est un modèle décrivant une suspension de cylindres très allongés subissant des interactions de cœur dur et électrostatique. Il permet de comprendre le mécanisme de la transition de phase isotrope-nématique. Pour plus de clarté, nous présentons d'abord le modèle sans interaction électrostatique et donnons ses résultats principaux. Puis, aux § 2.2.2 et 2.2.3, nous exposons le modèle de Lee, prolongement du modèle d'Onsager pour des sphérocyindres (cylindres terminés par des hémisphères) de faible allongement [51], ainsi que des simulations numériques de Frenkel, elles aussi sur des sphérocyindres de faible allongement [52]. Le modèle de Lee, analytique comme le modèle d'Onsager, permet de bien sentir les choses. Quant aux simulations numériques, elles ont permis de déterminer le diagramme de phases entier des sphérocyindres en fonction du rapport d'anisotropie et de la fraction volumique (phases isotrope et nématique, mais aussi une phase smectique A et différentes phases solides). Nous effectuons ensuite une rapide comparaison entre les résultats des modèles et des simulations (§ 2.2.4).

Puis nous rappelons comment Onsager introduisit l'interaction électrostatique dans son modèle pour des suspensions de cylindres peu chargés (§ 2.2.5). Pour des particules très chargées comme les colloïdes de goëthite, on doit affiner le calcul de l'interaction

électrostatique. Nous rappelons comment la force ionique influe sur les fractions volumiques à la coexistence.

Nous présentons ensuite des expériences qui nous permettent d'identifier dans les suspensions de gœthite un cristal liquide minéral (§ 2.3). Nous comparons nos résultats à ceux du modèle d'Onsager, du modèle de Lee et des simulations, tous corrigés des effets électrostatiques.

## 2.2 Modèle

### 2.2.1 Le modèle d'Onsager

Le modèle d'Onsager décrit une assemblée de  $N$  cylindres de longueur  $L$  et de diamètre  $D$  (de volume  $V$ ), en suspension dans un volume  $V_{susp}$ . Les hypothèses du modèle sont les suivantes. Si le système est dilué, on peut se limiter à des interactions de paire. On les modélise par un champ moyen d'interaction de cœur dur à deux particules, comme dans le modèle du gaz de Van der Waals (le potentiel d'interaction est infini si les particules se recouvrent, nul sinon). A la différence des liquides de sphères dures, il faut ici tenir compte de l'anisotropie des objets, qui se traduit par une distribution d'orientation  $f(\Omega)$  où  $\Omega = (\theta, \psi)$  est la direction dans laquelle pointe une particule. Les phases isotrope et nématique sont symétriques autour d'au moins un axe (le directeur nématique pour la phase nématique). Aussi la distribution d'orientation ne dépend-elle que de  $\theta$ .

L'énergie libre  $F$  de l'assemblée de cylindres a pour expression :

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln \rho - 1 + \int d\Omega f(\Omega) \ln f(\Omega) + \frac{1}{2} \rho \int d\Omega d\Omega' v_{exc}(\Omega, \Omega') f(\Omega) f(\Omega') \quad (2.1)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\rho = N/V_{susp}$  la concentration en cylindres et  $F_0$  la partie de l'énergie libre ne dépendant ni de la concentration en cylindres ni de leur orientation.  $v_{exc}(\Omega, \Omega')$  est le volume exclu de deux cylindres d'orientations respectives  $\Omega$  et  $\Omega'$ , c'est-à-dire le volume dans lequel ils se recouvrent. Cette énergie libre comporte trois contributions :

- l'entropie de position  $-Nk_B [\ln \rho - 1]$ , qui est celle du gaz parfait,
- l'entropie d'orientation  $-Nk_B \int d\Omega f(\Omega) \ln f(\Omega)$
- l'interaction de cœur dur ou de volume exclu

$$F_{exc} = \frac{N}{2} \rho k_B T \int d\Omega d\Omega' v_{exc}(\Omega, \Omega') f(\Omega) f(\Omega') \quad (2.2)$$

L'expression du volume exclu de deux cylindres, si l'on néglige l'effet des extrémités, est :

$$v_{exc}(\Omega, \Omega') = 2DL^2 |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| \quad (2.3)$$

où  $\gamma$  est l'angle entre les deux cylindres (Fig. 2.1). On voit que l'interaction de volume exclu tend à minimiser l'angle  $\gamma$ , c'est-à-dire qu'elle favorise une orientation parallèle des cylindres.

Dans toute la suite, on notera

$$\langle g(\Omega) \rangle = \int d\Omega f(\Omega) g(\Omega) \quad (2.4)$$

la moyenne de toute fonction  $g$  sur les orientations possibles d'une particule et

$$\langle\langle g(\Omega, \Omega') \rangle\rangle = \int d\Omega d\Omega' f(\Omega) f(\Omega') g(\Omega, \Omega') \quad (2.5)$$

la moyenne sur les orientations de deux particules.

On peut réécrire la partie de l'énergie libre due au volume exclu de la façon suivante :

$$\frac{F_{exc}}{Nk_B T} = \phi \frac{DL^2}{V} \langle\langle |\sin \gamma| \rangle\rangle \quad (2.6)$$

où  $\phi = \rho V$  est la fraction volumique en particules. Nous introduisons la fraction volumique car sa valeur, comprise entre 0 et 1, est plus facile à utiliser que celle de la concentration en particules  $\rho$ . On peut aussi réécrire l'énergie libre de la suspension sous la forme

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln \rho - 1 + \langle \ln f(\Omega) \rangle + \phi \frac{DL^2}{V} \langle\langle |\sin \gamma| \rangle\rangle \quad (2.7)$$

Nous réutiliserons cette forme au § 2.2.2.

Le traitement d'Onsager consiste à minimiser l'énergie libre, fonctionnelle de la distribution d'orientation  $f$ , avec une fonction d'essai à un paramètre  $\alpha > 0$ .

$$f(\theta) = \frac{\alpha \cosh(\alpha \cos \theta)}{4\pi \sinh \alpha} \quad (2.8)$$

C'est une fonction piquée autour de  $\theta = 0$  pour  $\alpha \neq 0$ .

Pour les faibles fractions volumiques, la distribution qui minimise l'énergie libre est isotrope ( $\alpha = 0$ ). Les particules disposant de beaucoup d'espace, l'interaction de volume exclu est faible. Le terme dominant de l'énergie libre est l'entropie d'orientation, maximale pour une distribution d'orientation isotrope (équation 2.1).

Pour des fractions volumiques plus élevées, l'interaction de cœur dur domine. Elle est minimale lorsque les particules prennent une orientation commune (éq. 2.3). La distribution d'orientation est alors anisotrope ( $\alpha \neq 0$ ), c'est la phase nématique. Connaissant la distribution d'orientation, on calcule le paramètre d'ordre nématique

$$S_2 = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (2.9)$$

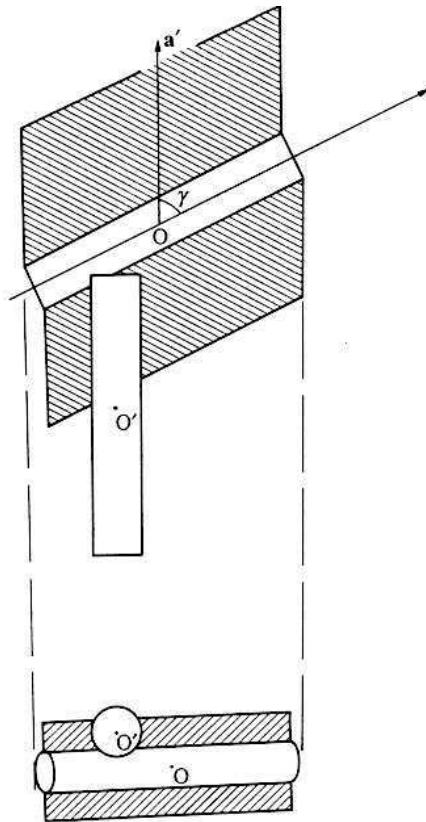


FIG. 2.1 – Volume exclu de deux cylindres, reproduit de [1]

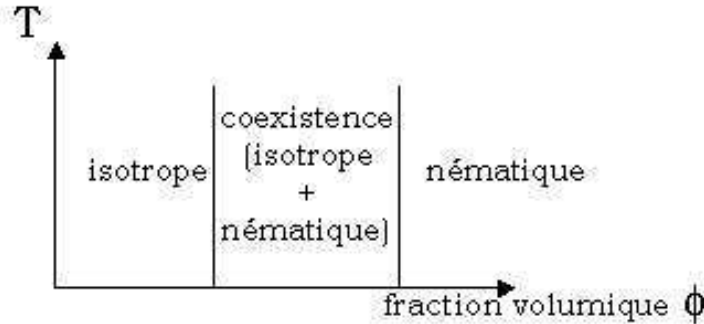


FIG. 2.2 – Diagramme de phases schématisé dans le cadre du modèle d'Onsager

### Résultats du modèle

Il ressort du traitement d'Onsager que la transition de phase isotrope-nématique est du 1<sup>er</sup> ordre. Ainsi, dans une certaine plage de concentration, appelée fuseau diphasique, les phases isotrope et nématique coexistent. La résolution numérique itérative du modèle d'Onsager permet, de manière plus précise qu'avec la fonction d'essai de l'équation 2.8, de déterminer les fractions volumiques et le paramètre d'ordre nématique à la transition [53] :

$$\text{phase isotrope} \quad \phi_I = 3,29 \frac{D}{L} \quad S_{2,I} = 0 \quad (2.10)$$

$$\text{phase nématique} \quad \phi_N = 4,19 \frac{D}{L} \quad S_{2,N} = 0,79 \quad (2.11)$$

Le paramètre d'ordre à la transition,  $S_{2,N}$ , est très élevé. On voit par ailleurs que la transition est athermale, les fractions volumiques à la transition s'exprimant à l'aide des seules dimensions des particules. La figure 2.2 résume ces résultats.

### 2.2.2 Extension du modèle d'Onsager pour des sphérocyindres peu allongés : le modèle de Lee

Le modèle d'Onsager ne s'applique qu'à des cylindres très allongés ( $L/D > 100$  [54]). En deçà, il faut tenir compte des interactions à plus de deux particules. On a donc recours soit à une théorie dérivée du modèle d'Onsager due à Lee [51], soit aux simulations numériques de type Monte Carlo [52]. La théorie comme les simulations utilisent des sphérocyindres, c'est-à-dire des cylindres de longueur  $L$  et de diamètre  $D$  terminés par deux hémisphères (figure 2.3). Dans les deux cas, la seule interaction est celle de cœur dur, dans laquelle on peut inclure la répulsion électrostatique comme dans le modèle d'Onsager (§ 2.2.1).



Dans ce paragraphe, nous résumons la méthode que Lee a utilisée pour décrire la transition isotrope-nématique de particules peu allongées [51].

Lee part des théories de liquides de sphères dures. Le développement du viriel, en puissances de la concentration, rend compte des interactions à plus de deux particules. Or ce développement est très lourd à utiliser. Il existe une équation qui donne une bonne approximation de la série du viriel [55]. L'expression de l'énergie d'interaction de cœur dur d'un liquide de  $N$  particules sphériques et de fraction volumique  $\phi$  s'écrit alors :

$$\frac{F_{exc}}{Nk_B T} = 4\phi \frac{1 - \frac{3\phi}{4}}{(1 - \phi)^2} \quad (2.12)$$

Parsons a cherché à adapter cette équation au cas des sphérocyindres, en la multipliant par le volume exclu de deux sphérocyindres,  $v_{exc}$  (équation 2.3), adimensionné par le volume  $V$  d'une particule :

$$\frac{F_{exc}}{Nk_B T} = 4\phi \frac{1 - \frac{3}{4}\phi}{(1 - \phi)^2} \frac{\ll v_{exc} \gg}{8V} \quad (2.13)$$

Le facteur 8 permet de retomber sur l'équation 2.12 dans le cas limite de la sphère.

La seule correction au modèle d'Onsager (éq. 2.7) est le facteur  $(1 - 3\phi/4)/(1 - \phi)^2$ , qui sert à tenir compte des coefficients du viriel d'ordre supérieur ou égal à 3.

On obtient finalement l'expression de l'énergie libre :

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln \rho - 1 + \langle \ln f(\Omega) \rangle + \phi \frac{1 - \frac{3}{4}\phi}{(1 - \phi)^2} \frac{DL^2}{V} \ll |\sin \gamma| \gg \quad (2.14)$$

Lee a résolu son modèle par une méthode numérique itérative comme Lekkerkerker l'avait fait pour le modèle d'Onsager [51]. Pour différents rapports d'anisotropie, il a calculé les fractions volumiques à la coexistence (figure 2.5).

Nous avons tenu à présenter cette théorie, malgré ses hypothèses peu justifiées, comme le reconnaissent eux-mêmes les auteurs [51], car elle nous sera très utile pour interpréter la biréfringence magnétique de la phase isotrope (§ 3.7).

### 2.2.3 Simulations numériques sur des sphérocyindres

Les simulations numériques ont permis de déterminer le diagramme de phase complet des sphérocyindres [52]. Pour tout rapport d'anisotropie supérieur au seuil d'apparition de la phase nématique ( $L/D \approx 3, 5$ ), il donne la fraction volumique des phases isotrope et nématique à la coexistence (figure 2.4), divisées par la fraction volumique maximale d'une phase de sphérocyindres,  $\phi_{compact}$ . On part d'un réseau hexagonal compact de billes de diamètre  $D$ . On étire chacune des billes dans une même direction, sur une longueur  $L$ . On obtient un réseau compact de sphérocyindres de fraction volumique

$$\phi_{compact} = \frac{\pi}{6} \frac{2 + 3\frac{L}{D}}{\sqrt{2} + \sqrt{3}\frac{L}{D}} \quad (2.15)$$

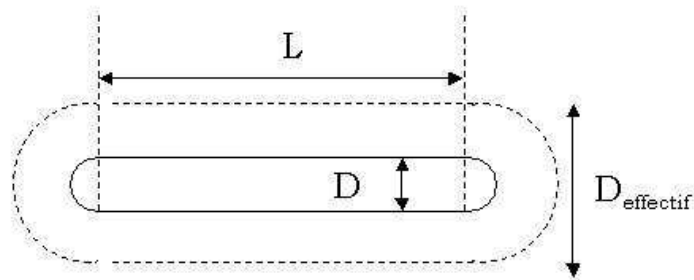


FIG. 2.3 – Schéma d'un sphérocyindre de longueur  $L$  et de diamètres propre  $D$  et effectif  $D_{\text{eff}}$ . Le rapport d'anisotropie effectif de la particule est  $1 + \frac{L}{D_{\text{eff}}}$ .

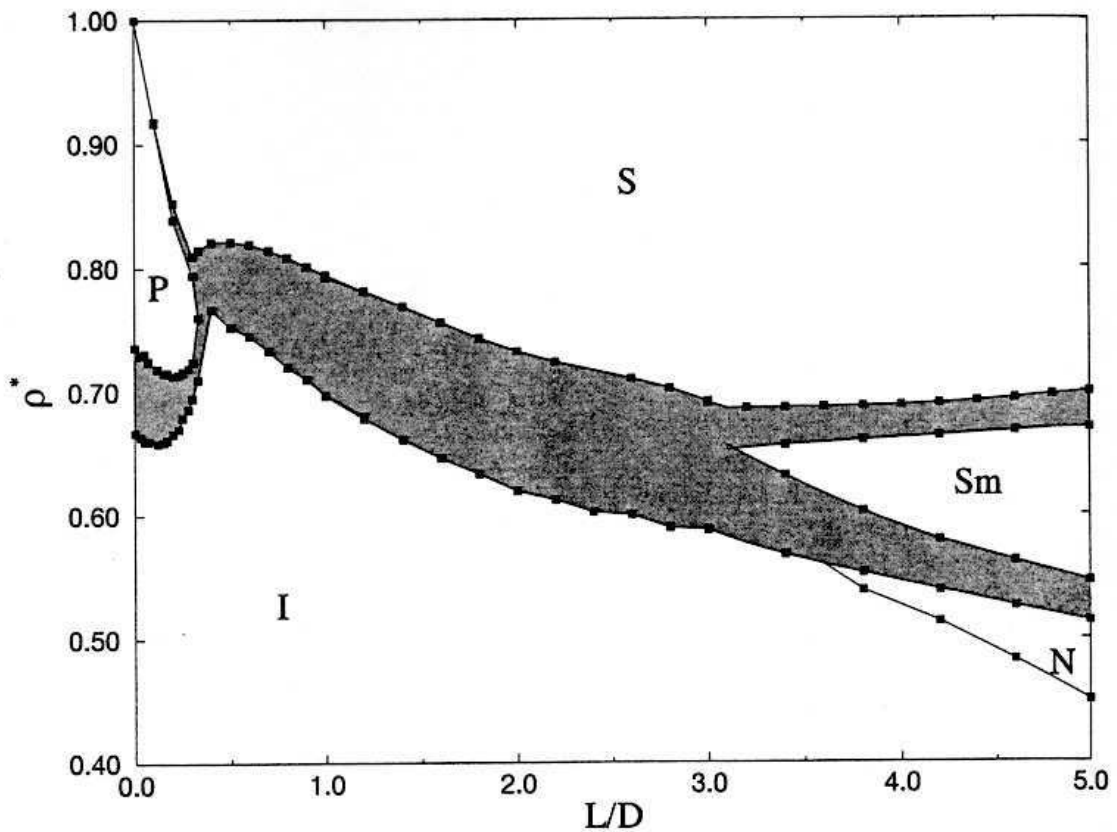


FIG. 2.4 – Diagramme de phases des sphérocyindres reproduit de [52] : l'ordonnée représente la fraction volumique réduite  $\rho^* = \phi/\phi_{\text{compact}}$  (éq. 2.15); I : isotrope, N : nématique, Sm : smectique, S : cristal colloïdal

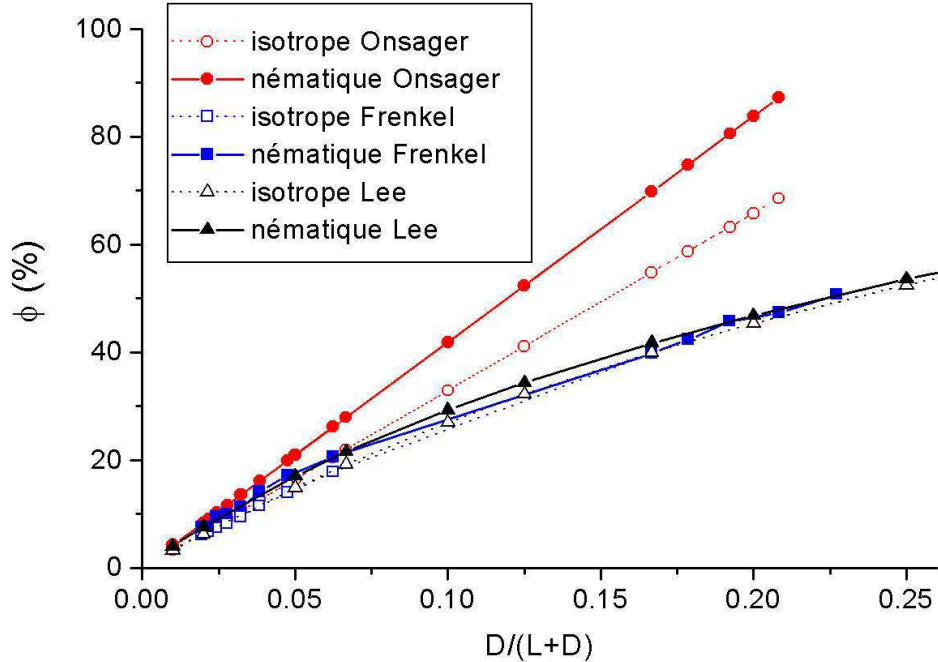


FIG. 2.5 – Diagramme de phases des sphérocyindres : comparaison des résultats des modèles d’Onsager [50] et de Lee [51] et des simulations numériques de Frenkel [52].

## 2.2.4 Comparaison des modèles et des simulations

Lee et Frenkel ont chacun montré que leurs résultats étaient cohérents avec le modèle d’Onsager pour  $L/D > 100$ . Par contre, nous n’avons pas trouvé de comparaison entre leurs résultats. Nous avons donc représenté sur le même diagramme les fractions volumiques à la coexistence des modèles d’Onsager, de Lee et des simulations de Frenkel (fig. 2.5).

Pour les grands rapports d’anisotropie, les résultats sont les mêmes.

A faible rapport d’anisotropie, le modèle de Lee et les simulations donnent des résultats très comparables. Il est assez étonnant qu’un modèle reposant sur des hypothèses aussi peu justifiées donne d’aussi bons résultats. Le modèle d’Onsager surévalue les fractions volumiques à la coexistence, car son domaine de validité se situe pour  $L/D > 100$ .

### 2.2.5 Corrections électrostatiques

Nous nous inspirons dans ce paragraphe de l'article de revue de Vroege et Lekkerkerker [53]. C'est la répulsion entre les surfaces chargées qui assure la stabilité des suspensions de colloïdes comme la goëthite. Elle joue un rôle fondamental qui a également des conséquences sur la transition isotrope-nématique. Onsager l'a prise en compte dans son modèle en considérant que tout se passait comme si les particules occupaient un volume effectif supérieur à leur volume propre. On peut toujours raisonner sur une suspension de cylindres en interaction de cœur dur (même forme d'énergie libre), à condition de remplacer le diamètre  $D$  par un diamètre effectif  $D_{eff}$  plus grand, traduisant la répulsion entre les couches électrostatiques de contre-ions à la surface des particules. Une conséquence immédiate est que l'on doit remplacer la fraction volumique  $\phi$  par une fraction volumique effective  $\phi_{eff}$  plus élevée. Nous allons voir comment apparaît le diamètre effectif, puis comment le calculer.

Mais tout d'abord, voyons en quoi le diagramme de phases est modifié par l'interaction électrostatique. C'est la force ionique qui est la variable d'ajustement du diamètre effectif. En effet, à très forte force ionique, les charges de surface des particules sont écrantées sur une distance extrêmement courte, ce qui fait que les particules ne se repoussent plus par interaction électrostatique, mais seulement par interaction de cœur dur. On peut alors écrire  $D_{eff} = D$  et  $\phi_{eff} = \phi$ . Si l'on baisse la force ionique, l'écrantage des charges de surface est moins efficace. Les couches de contre-ions s'étendent, et avec elles le diamètre effectif. Cela a deux conséquences :

- le rapport d'anisotropie effectif des sphérocyindres décroît de  $1+L/D$  à  $1+L/D_{eff}$ ,
- la fraction volumique effective de la suspension croît de  $\phi$  à

$$\phi_{eff} = \phi \frac{V_{eff}}{V} = \phi \left( \frac{D_{eff}}{D} \right)^2 \frac{1 + \frac{2D_{eff}}{3L}}{1 + \frac{2D}{3L}} \quad (2.16)$$

où  $V_{eff}$  est le volume effectif des sphérocyindres. La dernière fraction de l'équation est due aux extrémités des sphérocyindres.

Plaçons-nous dans le cas particulièrement simple du modèle d'Onsager pour tirer les conséquences de ces variations. On suppose  $D < D_{eff} \ll L$ . A la transition, les fractions volumiques *effectives* sont proportionnelles au diamètre *effectif* (éq. 2.11).

$$\phi_{eff} = \text{constante} \frac{D_{eff}}{L} \quad (2.17)$$

Or

$$\phi_{eff} \approx \phi \left( \frac{D_{eff}}{D} \right)^2 \quad (2.18)$$

Finalement, la fraction volumique réelle  $\phi$  est une fonction décroissante de  $D_{eff}$  :

$$\phi = \text{constante} \frac{D^2}{LD_{eff}} \quad (2.19)$$

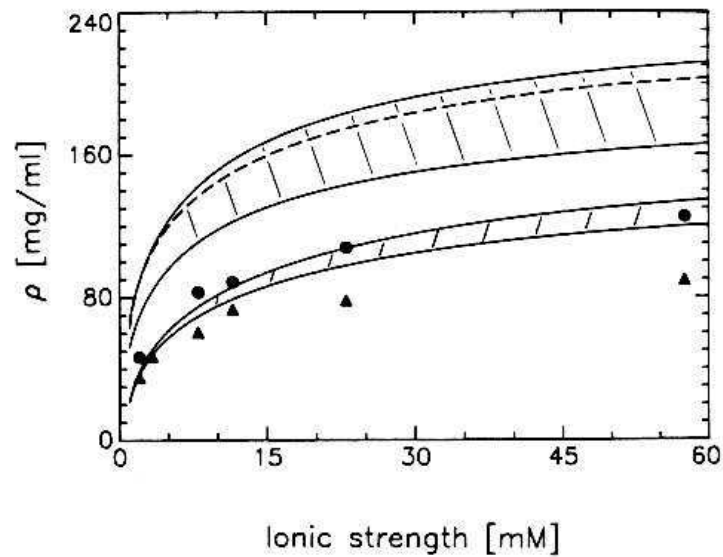


FIG. 2.6 – Diagramme de phases en sel du virus de la mosaïque du tabac [56] : concentrations expérimentales des phases isotrope ( $\Delta$ ) et nématique ( $\bullet$ ) à la coexistence, modèle d’Onsager (rayures descendantes), modèle de Lee (rayures montantes) et spinodale (pointillés)

Les fractions volumiques à la coexistence décroissent lorsque la force ionique décroît, ce qui signifie que l’ajout de sel déstabilise la phase nématique. Ce résultat est aussi vrai dans le cadre du modèle de Lee ou des simulations de Frenkel.

Le modèle de Lee a été utilisé pour interpréter la transition isotrope-nématique du virus de la mosaïque du tabac en fonction de la force ionique du solvant [56]. Nous avons reproduit une figure de cet article pour montrer l’évolution des fractions volumiques avec la force ionique (fig. 2.6). Quant au modèle d’Onsager, il a permis, en tenant compte de la flexibilité des particules, de décrire avec précision la transition isotrope-nématique dans les suspensions du virus  $fd$ , qui a un rapport d’anisotropie de l’ordre de 150 [57].

Ainsi, à partir de la force ionique, du diamètre et de la densité de charge de surface des particules, on calcule le diamètre effectif. On en déduit les fractions volumiques effectives à la transition, d’où on tire finalement les fractions volumiques réelles à la transition.

### Calcul du diamètre effectif

Revenons maintenant au calcul du diamètre effectif. On considère un cylindre infini de diamètre  $D$ , chargé et isolé dans un solvant de concentration en ions monovalents par unité de volume  $\rho_i$ . Le potentiel électrique  $\psi_e$  dans le solvant est régi par l’équation

de Poisson-Boltzmann [58] :

$$\Delta \left( \frac{e\psi_e}{k_B T} \right) = \kappa^2 \sinh \frac{e\psi_e}{k_B T} \quad (2.20)$$

où  $\Delta$  est le laplacien,  $e$  la charge élémentaire et  $\kappa$  l'inverse de la longueur de Debye.

$$\kappa^2 = \frac{\rho_i e^2}{2\epsilon_r \epsilon_0 k_B T} \quad (2.21)$$

$\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont les permittivités diélectriques du vide et du solvant. Si le cylindre est peu chargé, on peut linéariser le sinus de l'équation 2.20. A une distance  $r$  de l'axe du cylindre, le potentiel électrique prend la forme suivante

$$\psi_e(r) = \psi_s \frac{K_0(\kappa r)}{K_0(\kappa D/2)} \quad (2.22)$$

où  $K_0$  est la fonction de Bessel modifiée d'ordre 0 et  $\psi_s$  est le potentiel de surface du cylindre.

Si l'on considère maintenant un cylindre très chargé, on peut séparer son environnement en deux zones : les parties interne et externe de sa couche électrostatique (figure 2.7). On fixe leur limite à une distance  $r^*$  de l'axe du cylindre, donnée par  $e\psi_e(r^*)/k_B T = 1$  (On utilise une relation de continuité des deux régimes du potentiel en  $r^*$ ). Dans la partie externe, on peut linéariser l'équation 2.20 car l'argument du sinus est faible. Le potentiel électrique prend la même forme que précédemment (équation 2.22), mais avec un potentiel de surface apparent  $\psi'_s$  inférieur au potentiel de surface réel  $\psi_s$ .

$$\psi_e(r) = \psi'_s \frac{K_0(\kappa r)}{K_0(\kappa D/2)} \quad (2.23)$$

Nous calculerons par la suite ce potentiel de surface apparent dû à l'écrantage des charges de surface par les ions du solvant.

Passons maintenant à deux cylindres infinis de diamètre  $D$  et d'axes séparés par une distance  $r$ . Si l'on suppose que seules les parties externes des doubles couches électrostatiques interagissent ( $r > 2r^*$ ), l'énergie d'interaction électrostatique entre les cylindres est donnée par :

$$w(r, \Omega, \Omega') = k_B T \frac{A' e^{-\kappa(r-D)}}{\sin \gamma} \quad (2.24)$$

où  $A'$  est, en unités  $k_B T$ , l'énergie d'interaction des cylindres au contact et orthogonaux.

$$A' = e^{-\kappa D} \frac{\pi}{\kappa} \left( \frac{e\psi'_s}{k_B T K_0(\kappa D/2)} \right)^2 \quad (2.25)$$

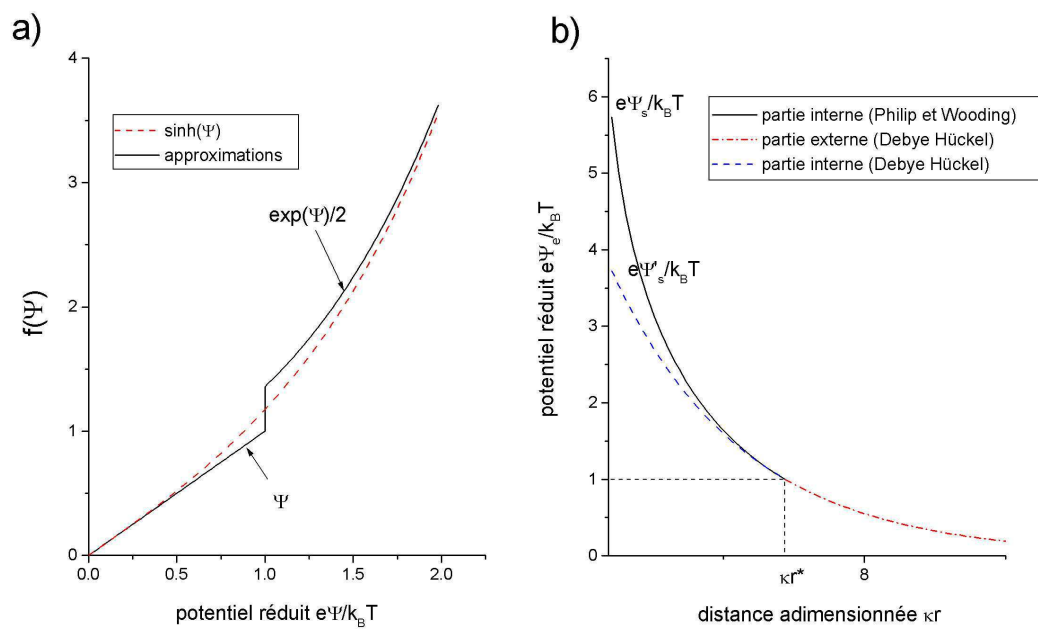


FIG. 2.7 – Potentiel électrostatique créé par un cylindre chargé dans l’approximation de Philip et Wooding : a) les deux approximations pour l’éq. 2.20, b) potentiel électrique

L'interaction électrostatique tend non seulement à écarter les cylindres, mais aussi à les orienter orthogonalement l'un à l'autre (effet de torsion). On négligera ce deuxième effet dans la suite car il correspond à un niveau d'approximation supérieur.

Passons maintenant à une suspension de cylindres. Pour utiliser le formalisme de la longueur de Debye, on fait toujours l'hypothèse qu'on a un réservoir d'ions, de concentration  $\rho_i$ . Malheureusement, c'est peu réaliste dans le cas d'une suspension concentrée, car une grande partie des ions est concentrée près de la surface des particules, ce qui crée un déficit d'ions dans le reste du volume.

Onsager a montré que l'énergie libre prenait la même forme que dans l'équation 2.7 si on prenait pour les particules un diamètre effectif donné par

$$D_{eff} = D \left[ 1 + \frac{\ln A' + C_E + \ln 2 - 1/2}{\kappa D} \right] \quad (2.26)$$

où  $C_E \simeq 0,577$  est la constante d'Euler. Sous la forme de l'équation 2.7, l'énergie libre s'écrit maintenant

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln \rho - 1 + \langle \ln f(\Omega) \rangle + \phi_{eff} \frac{D_{eff} L^2}{V_{eff}} \langle \langle |\sin \gamma| \rangle \rangle \quad (2.27)$$

où  $V_{eff} = VD_{eff}^2/D^2$  est le volume effectif d'une particule (de diamètre  $D_{eff}$  et de longueur  $L$ ) et  $\phi_{eff} = \rho V_{eff}$  est la fraction volumique efficace. Bien sûr, la concentration en particules  $\rho$  est la même que précédemment. Ainsi, on voit que

$$\phi_{eff} = \phi \frac{D_{eff}^2}{D^2} \quad (2.28)$$

Pour calculer le diamètre effectif, il reste donc à calculer le potentiel de surface apparent  $\psi'_s$ . On peut le déterminer en utilisant la solution de Philip et Wooding pour l'équation de Poisson-Boltzmann [59, 60] : Elle consiste à utiliser deux approximations différentes pour le sinus hyperbolique de l'équation 2.20 :

- la linéarisation loin de la surface chargée
- une exponentielle près de la surface

Les deux parties se rejoignent à une distance  $r^*$  telle que  $e\psi_e(r^*)/(k_B T) = 1$ . Suivant les valeurs de la charge de surface  $\sigma$  et du diamètre  $D$  des particules, la solution dans la zone interne prend différentes formes, paramétrées par  $r^*$ . La condition sur le champ électrique à la surface des particules permet de déterminer ce paramètre.

$$-\frac{d\psi_e}{dr} \left( r = \frac{D}{2} \right) = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad (2.29)$$

On peut vérifier que  $r^* \approx D/2 + \kappa^{-1}$ , c'est-à-dire que l'épaisseur de la couche électrostatique interne est de l'ordre de grandeur de la longueur de Debye. Connaissant  $r^*$ , on peut calculer  $\psi'_s$ ,  $A'$  et finalement  $D_{eff}$ .



Après avoir vu le cadre théorique de la transition isotrope-nématique, nous présentons maintenant les expériences que nous avons effectuées sur les suspensions de goëthite.

## 2.3 Expériences

Dans cette partie, tous les échantillons sont prélevés directement dans la suspension-mère. Ils sont contenus soit dans des tubes à essais, soit dans des capillaires plats optiques, d'épaisseur  $50 \mu\text{m}$  généralement (annexe A).

Nous présentons les expériences dans le même ordre que les résultats du modèle d'Onsager (§ 2.2.1) :

- transition de phase du premier ordre,
- système athermal,
- paramètre d'ordre élevé dans la phase nématique (mesuré par diffusion des rayons X aux petits angles),
- fractions volumiques à la coexistence.

### 2.3.1 Séparation entre une phase isotrope et une phase nématique

#### Observation à l'œil nu de tubes à essai et de tubes capillaires

Lors de la synthèse, on a préparé une suspension-mère qui apparaît constituée de deux phases fluides séparées par un front horizontal net. La différence de teinte entre les deux phases est visible mais relativement peu marquée. Ainsi, les deux phases ont des concentrations différentes mais du même ordre de grandeur. Si on agite la suspension, la séparation de phase réapparaît après quelques heures.

On dose les deux phases (annexe A). Leurs fractions volumiques sont 5,5 % et 8,5 %.

On remplit un capillaire après avoir agité la suspension, puis on le laisse reposer quelques heures verticalement ou alors on le centrifuge modérément une ou deux minutes. On observe alors la séparation de phase dans le capillaire.

#### Observation au microscope polarisant

On observe maintenant un capillaire optique sous microscope, entre polariseurs croisés. La phase la plus légère est optiquement isotrope alors que la plus dense est très biréfringente (fig. 2.8a). Lors de la démixion à la verticale, on observe la chute lente de tactoïdes, gouttelettes biréfringentes dans la phase isotrope (figure 2.8b). Ces tactoïdes sont typiques de la démixion entre les phases isotrope et nématique des cristaux liquides. La démixion à plat donne également des tactoïdes (fig. 2.8c). Des tactoïdes avaient déjà

été observés dans les années 30 dans des suspensions de gœthite, mais à l'époque, le système n'avait pas été identifié comme un cristal liquide [61].

Dans la phase biréfringente, on observe de nombreux défauts (figure 2.8d) dont des boucles de désinclinaison très nettes [1], qui se forment en particulier lors du remplissage d'un capillaire par la phase biréfringente (figure 2.8e). Ces défauts sont eux aussi caractéristiques de la phase nématique. On peut suivre la contraction des boucles de désinclinaison qui disparaissent au bout de quelques dizaines de minutes. Il ne reste alors souvent qu'une ligne de défaut suivant l'axe du capillaire, qui correspond à l'axe de l'écoulement lors du remplissage. On observe aussi parfois un autre type de défauts, des lignes de désinclinaison joignant les deux faces du capillaire.

L'observation d'une phase fluide biréfringente présentant des textures typiques de phase nématique permet de conclure que les suspensions de gœthite forment un cristal liquide nématique. La coexistence de phases manifeste une transition de phase du premier ordre entre la phase nématique et la phase isotrope.

### 2.3.2 Caractère athermal du système

On place un capillaire plat diphasique dans une platine chauffante sous microscope polarisant. On observe si l'interface entre l'isotrope et le nématique se déplace lorsqu'on élève la température. Cette expérience est très sensible puisque l'échantillon fait plusieurs centimètres de long alors que le champ d'observation est de l'ordre du millimètre.

Lors du chauffage, comme on pouvait s'y attendre, le fourmillement des deux phases augmente, à cause de l'agitation thermique.

Par ailleurs, on voit se déplacer le front entre les deux phases sur une petite distance. On mesure la proportion du volume du nématique dans le capillaire. Elle passe de 70% à 20°C à 65% à 80°C. Cela suggère que le nématique est déstabilisé par rapport à l'isotrope lors du chauffage. Mais la faible variation de la proportion des deux phases sur une gamme de température assez étendue (60°C) permet de dire que le système est quasiment athermal. En cela, il diffère des suspensions de pentoxyde de vanadium ( $V_2O_5$ ) étudiées précédemment dans le groupe, dont la transition isotrope-nématique est strictement athermale.

### 2.3.3 Paramètre d'ordre nématique (diffusion des rayons X aux petits angles)

Une manière de caractériser l'anisotropie de la phase nématique est la diffusion des rayons X aux petits angles (annexe C).

La figure 2.9 permet de comparer les clichés obtenus sur les phases isotrope et nématique à la coexistence de phases. Les clichés a et b ont été obtenus sur la ligne ID2 de l'ESRF, avec des capillaires optiques plats d'une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$ , une

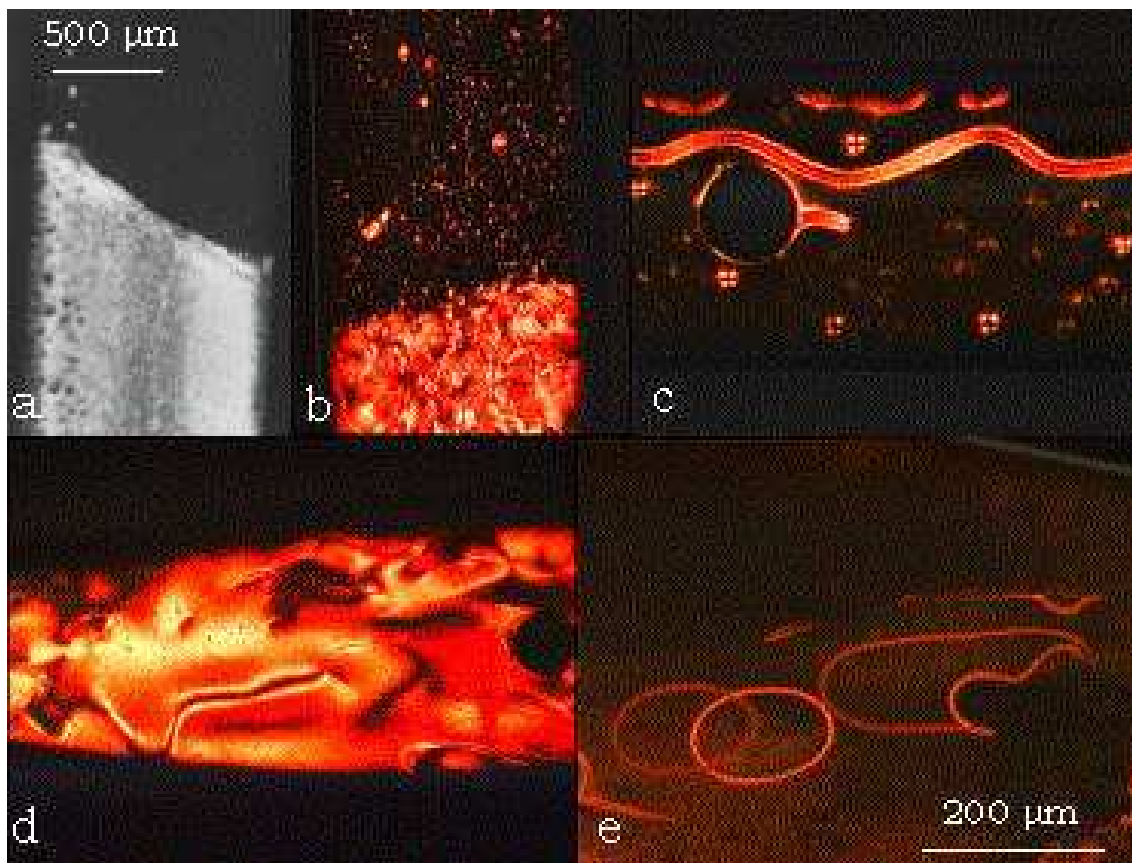


FIG. 2.8 – Capillaire sous microscope polarisant. a) Coexistence de phases, b) démixion à la verticale, c) démixion à l'horizontale, d) défauts, e) lignes de désinclinaison

distance de détection de 10 m, un temps de pose de 10 ms. On peut obtenir des clichés comparables, bien que de moindre qualité, sur anode tournante, avec une distance de détection de 1 m, un temps de pose de 1 h et des capillaires de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (figure 2.9c et d). Pour obtenir un monodomaine de nématique, on a appliqué un faible champ magnétique suivant lequel s'aligne le directeur nématique (5 mT suffisent pour un capillaire de 100  $\mu\text{m}$ ). Ces clichés sont typiques de phases isotrope et nématique.

Dans ce qui suit, nous expliquerons les caractéristiques du cliché de l'isotrope. Puis nous interpréterons le cliché du nématique. Enfin nous expliquerons comment déterminer le paramètre d'ordre nématique.

### Interprétation du cliché de l'isotrope

Dans l'isotrope, les particules ont une distribution d'orientation uniforme. Le cliché de diffusion est isotrope, c'est-à-dire que l'intensité diffusée ne dépend que du module  $q$  du vecteur de diffusion.

Dans une suspension très diluée, les positions des particules sont indépendantes (§ 1.4.3). En moyenne, l'interférence entre les ondes diffusées par les différentes particules est nulle. L'intensité mesurée est  $N \langle F(\vec{q})^2 \rangle$ .  $N$  est le nombre de diffuseurs (particules),  $F(\vec{q})$  le facteur de forme d'une particule;  $\langle \rangle$  désigne la moyenne sur l'ensemble des orientations possibles des particules. Comme la distribution d'orientation des particules est isotrope, l'intensité diffusée l'est aussi. Sa valeur ne dépend que du module de  $\vec{q}$ .

Par contre, dans une suspension concentrée (isotrope ou nématique), les positions des particules sont partiellement corrélées, ce qui se traduit par une fonction d'autocorrélation des positions  $P(\vec{r})$  non identiquement égale à 1. L'intensité diffusée prend la forme générale (voir les § 2.7 et 10.2 dans [36]) :

$$I(\vec{q}) = NI_e(\rho_g^e - \rho_o^e)^2 \langle F(\vec{q})^2 \rangle \left[ 1 + \rho \frac{\langle F(\vec{q}) \rangle^2}{\langle F(\vec{q})^2 \rangle} \int e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} (P(\vec{r}) - 1) d\vec{r} \right] \quad (2.30)$$

où  $\rho$  est la densité volumique en particules. Le terme entre crochets est la fonction d'interférence de l'intensité. On retrouve le cas de la suspension diluée pour  $P(\vec{r}) = 1$ .

Dans l'isotrope concentré, notamment à la coexistence, l'équation précédente se simplifie :

$$I(q) = NI_e(\rho_g^e - \rho_o^e)^2 \langle F(\vec{q})^2 \rangle \left( 1 + 4\pi\rho \frac{\langle F(\vec{q}) \rangle^2}{\langle F(\vec{q})^2 \rangle} \int_0^\infty \frac{\sin(qr)}{qr} (P(r) - 1) r dr \right) \quad (2.31)$$

Si l'on trace l'intensité diffusée  $I$  en fonction de  $q$ , ce qu'on appellera dans la suite un *profil radial*, on observe des oscillations dues aux corrélations de position entre particules voisines (figure 2.10a). La position  $q_1$  du premier pic donne un ordre de grandeur de la distance entre particules premières voisines,  $d \approx 2\pi/q_1 = 55 \text{ nm}$  [36]. On peut comparer

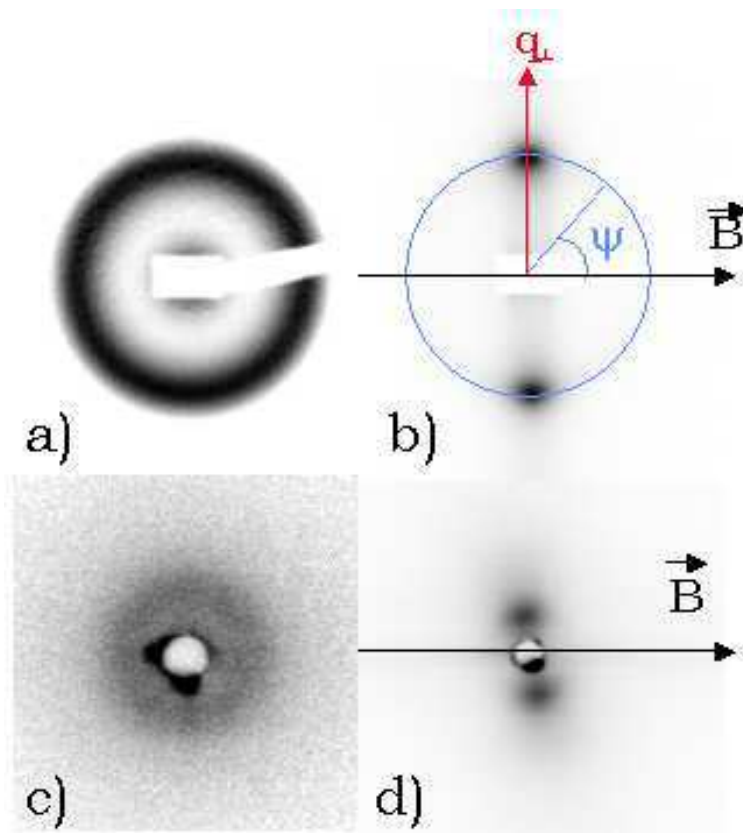


FIG. 2.9 – Clichés de diffusion des rayons X aux petits angles (a) et b) : E.S.R.F., c) et d) : anode tournante) : a) et c) isotrope à la coexistence, b) nématique à la coexistence sous  $B = 30$  mT, d) nématique à la coexistence sous  $B \approx 10$  mT

la fraction volumique de la suspension isotrope à celle de la configuration dans laquelle les particules seraient mises bout à bout en colonnes ordonnées sur un réseau hexagonal de paramètre  $d$ . Le volume par particule y serait  $\sqrt{3}/2 d^2 L_b$  où  $L_b$  est la longueur moyenne des particules. La fraction volumique correspondante est  $2L_a L_c / (\sqrt{3}d^2) \approx 2 \times 25 \times 10 / (\sqrt{3}55^2) \approx 10\%$ . On mesure une fraction volumique de 5,5 % dans la phase isotrope à la coexistence. On vérifie donc qu'elle est inférieure à celle de la configuration compacte que l'on vient de donner.

On peut aller un peu plus loin. Si l'on divise  $I(q)$  par l'intensité que les particules diffuseraient si elles n'interféraient pas,  $N \langle F^2 \rangle (q)$ , on isole la fonction d'interférence qui est la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de position des particules. Pour ce faire, on divise  $I(q)$  par l'intensité diffusée par une suspension très diluée, puis on normalise la courbe obtenue à 1 aux grands  $q$ . Ainsi, on visualise mieux les distances entre premiers, deuxièmes et troisièmes voisins (fig.2.10b).

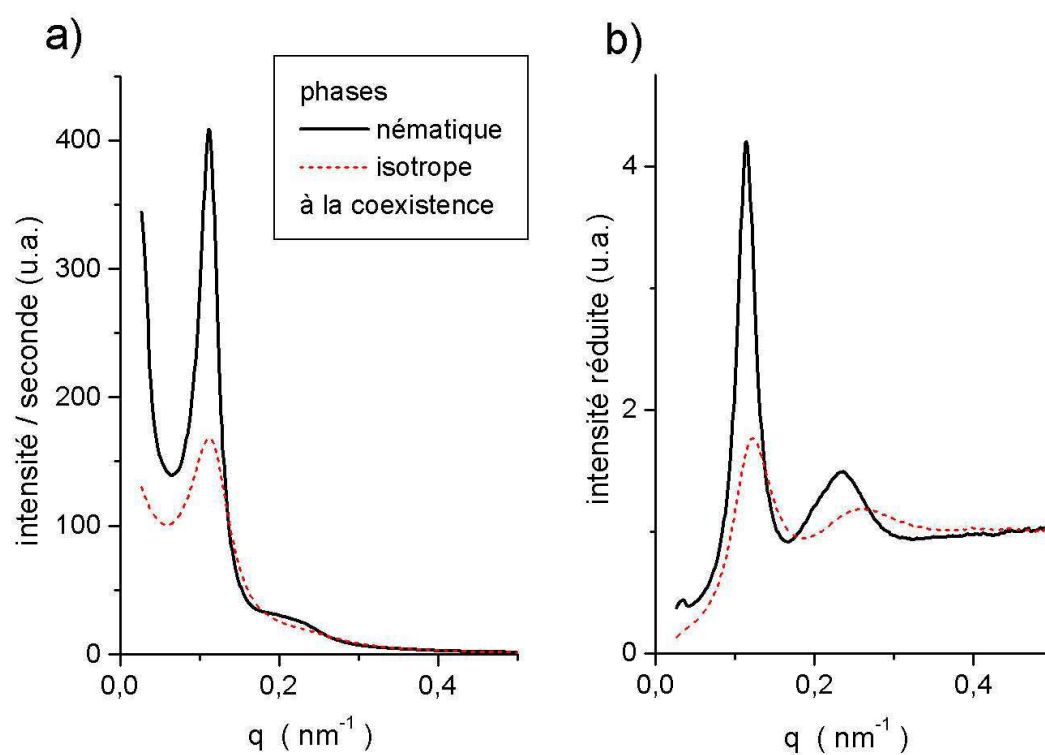


FIG. 2.10 – Profil radial d'intensité diffusée par unité de temps (a) et fonction d'interférence (b) des phases isotrope et nématique à la coexistence (tirés des fig. 2.9a et b)

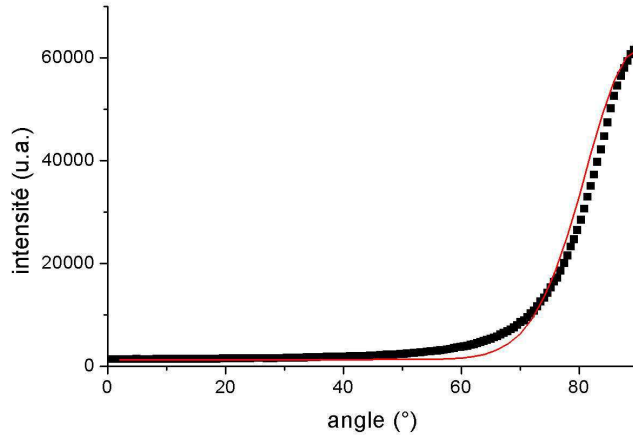


FIG. 2.11 – Profil azimutal de la phase nématique à la coexistence, tiré de la fig. 2.9b, et son ajustement par l'éq. 2.34 (ligne)

### Interprétation du cliché du nématique

Contrairement à celui de l'isotrope, le cliché du nématique est anisotrope. On peut l'interpréter de la façon suivante. Considérons le cas idéal d'une assemblée de particules parallèles au directeur nématique. Elles diffusent les rayons X principalement dans le plan orthogonal au directeur, à cause de leur forme allongée. Dans ce plan, l'intensité est modulée par les interférences entre particules. L'intensité est la plus intense sur des cercles diffus de rayon  $q_1$ ,  $q_2$ , etc. Si l'on tient compte maintenant de l'orientation imparfaite des particules le long du directeur, ces cercles deviennent des tores (voire des nappes dans le cas d'un paramètre d'ordre faible, ce qui n'est pas le cas ici) d'axe le directeur nématique. Avec notre dispositif, les particules diffusent orthogonalement au champ magnétique, ce qui montre qu'elles sont parallèles au champ magnétique. La détection consiste à prendre une section de l'espace réciproque. Dans le cas présent, cette section contient le champ magnétique. Ainsi on effectue une coupe du tore de diffusion suivant un plan passant par son axe. On obtient deux taches (deux croissants si le paramètre d'ordre est faible).

Si l'on veut tracer, comme dans l'isotrope, un profil radial, on choisit une direction du plan du cliché. Nous avons tracé l'intensité  $I(q_{\perp})$  à travers le pic nématique (fig. 2.10). L'indice  $\perp$  signifie qu'on s'intéresse à une direction perpendiculaire au directeur nématique. On obtient le même type de courbe que dans l'isotrope. Pour connaître la fonction d'interférence de l'intensité, il faudrait en toute rigueur connaître  $\langle F(\vec{q})^2 \rangle$ , où la moyenne est prise sur la distribution d'orientation dans le nématique. Nous ne savons pas mesurer cette fonction expérimentalement. Mais l'intensité diffusée

par un isotrope dilué suffit pour donner une allure approchée de la courbe d'interférence. En effet, si on trace  $I(q_{\perp})$  divisée par l'intensité diffusée par un isotrope dilué, et si on normalise la courbe à 1 aux grands  $q$ , on obtient une courbe comparable à celle de l'isotrope.

### Mesure du paramètre d'ordre nématique

On caractérise la mise en ordre nématique en analysant le profil de l'intensité le long du cercle passant par les premiers pics diffus (fig. 2.9b et 2.11). On s'intéresse à ce cercle plutôt qu'à un autre car c'est celui sur lequel le rapport signal sur bruit est le meilleur.

La distribution d'orientation des particules,  $f(\theta)$ , est symétrique autour du directeur ( $\theta$  est l'angle entre le directeur et l'axe de la particule). Leadbetter a montré que, le long du cercle décrit ci-dessus, l'intensité diffusée s'écrit [62] :

$$I(\psi) = C(q) \int_{\psi}^{\pi/2} d\theta \sin \theta \frac{f(\theta)}{\cos^2 \psi \sqrt{\tan^2 \theta - \tan^2 \psi}} \quad (2.32)$$

où  $C(q)$  est la contribution de la position et de la forme des particules. L'intégrale est la contribution de leur orientation.

Pour ce calcul, Leadbetter a supposé l'invariance par retournement des particules ( $f(\theta) = f(\pi - \theta)$ ). Pour un nématique présentant un ordre dipolaire (cf. introduction), cette invariance n'est pas respectée, il faut remplacer  $f(\theta)$  par  $(f(\theta) + f(\pi - \theta))/2$ , c'est-à-dire la partie symétrique de  $f$ , dans l'équation [62]. En effet les rayons X ne voient pas le caractère dipolaire des particules.

On prend habituellement pour  $f(\theta)$  la distribution de Maier-Saupe

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{m \cos^2 \theta} \quad (2.33)$$

où  $Z$  est la fonction de partition d'orientation et  $m$  un paramètre d'ajustement.  $m$  peut prendre des valeurs positives ( $f$  est alors piquée sur 0, c'est le nématique ordinaire), négatives ( $f$  est piquée sur  $\pi/2$ , c'est un nématique de paramètre d'ordre négatif), ou nulle ( $f$  est constante, c'est la phase isotrope). Pour la distribution de Maier-Saupe, l'intensité de la formule 2.32 prend la forme [63] :

$$I(\psi) = C(q) \frac{i \operatorname{erf}(\sqrt{m} \cos \psi)}{4\pi \operatorname{erf}(i\sqrt{m}) \cos \psi} e^{m \cos^2 \psi} \quad (m > 0) \quad (2.34)$$

$$I(\psi) = C(q) \frac{\operatorname{erf}(i\sqrt{|m|} \cos \psi)}{4\pi i \operatorname{erf}(\sqrt{|m|}) \cos \psi} e^{m \cos^2 \psi} \quad (m < 0) \quad (2.35)$$

où  $\operatorname{erf} x = 2/\sqrt{\pi} \int_0^x dt \exp(-t^2)$  est la fonction erreur et  $i^2 = -1$ .

C'est cette intensité qui permet d'ajuster la courbe expérimentale. On en tire le paramètre  $m$  puis le paramètre d'ordre :

$$S_2 = \frac{3}{4m} \left( \frac{2i\sqrt{m}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(i\sqrt{m})} e^m - 1 \right) - \frac{1}{2} \quad (m > 0) \quad (2.36)$$



$$S_2 = \frac{3}{4m} \left( \frac{2\sqrt{|m|}}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(\sqrt{|m|})} e^m - 1 \right) - \frac{1}{2} \quad (m < 0) \quad (2.37)$$

Lorsqu'on ne veut pas faire d'hypothèse *a priori* sur la distribution d'orientation, il existe une autre méthode, proposée par Deutsch [64]. Sous les hypothèses du calcul de Leadbetter [62], on peut en effet relier directement le paramètre d'ordre à l'intensité  $I(\psi)$  :

$$S_2 = 1 - \frac{3 \int_0^{\pi/2} d\psi I(\psi) \left[ \sin^2 \psi + \sin \psi \cos^2 \psi \ln \left( \frac{1+\sin \psi}{\cos \psi} \right) \right]}{2 \int_0^{\pi/2} d\psi I(\psi)} \quad (2.38)$$

Pour cette méthode, la seule difficulté consiste à soustraire le bruit de l'intensité mesurée.

Les origines du bruit peuvent être les suivantes :

- diffusion par le solvant, mais nous avons vérifié qu'elle est négligeable,
- diffusion incohérente, très faible aux petits angles,
- bruit électronique, corrigé lors du traitement des clichés de l'ESRF.

Rien ne garantit que la méthode de Deutsch soit plus efficace que celle de l'ajustement du profil azimutal. Cette dernière présente un grand avantage : on contrôle la qualité de l'ajustement, ce qui permet de donner des barres d'erreur pour le paramètre d'ordre. Mais lorsque l'ordre est trop grand ( $S_2 > 0,9$ ), l'ajustement du profil azimutal ne fonctionne pas. Soit la formule de Leadbetter (éq. 2.32), soit la distribution de Maier-Saupe (éq. 2.33) ne permettent plus de décrire le système. On peut alors utiliser la méthode de Deutsch, même si elle repose elle aussi sur la formule de Leadbetter. C'est ce que nous allons utiliser maintenant et au § 4.3.2.

L'ajustement du profil azimutal de la figure 2.11 par l'éq. 2.34 est de qualité moyenne. On en déduit cependant que  $m$  doit être très grand, de l'ordre de 20, ce qui permet d'écrire  $S_2 = 0,9 \pm 0,1$ . (ce type d'ajustement est bien meilleur sur la phase isotrope soumise à un champ magnétique). Ici, le paramètre d'ordre est si fort que l'on ne peut pas négliger l'effet du facteur de forme de la particule. En effet, même si l'ordre était parfait ( $S_2 = 1$ ), le pic nématique aurait une certaine extension, celle du facteur de forme. Dans le cas présent, on vérifie que la largeur du pic dans la direction du champ magnétique est très proche de celle du facteur de forme des particules suivant leur longueur. Cela confirme que  $S_2$  est très proche de 1. Si l'on utilise la méthode intégrale de Deutsch, on trouve  $S_2 = 0,95 \pm 0,05$ . Mais elle ne tient pas plus compte du facteur de forme que la méthode précédente, puisqu'elle aussi repose sur l'équation 2.32. Par contre, dans la phase isotrope soumise à un champ magnétique, la largeur du pic nématique due au facteur de forme est négligeable devant la largeur totale du pic, ce qui fait que l'approximation de Leadbetter est adaptée.

On peut comparer la mesure du paramètre d'ordre avec les résultats des simulations numériques [52] et du modèle de Lee [51], pour des sphérocyindres de rapport d'anisotropie effectif de l'ordre de 4 (calculé au paragraphe suivant). Les valeurs sont entre 0,65 pour le modèle de Lee et 0,70 à 0,75 pour les simulations. La valeur mesurée

sur les suspensions de goëthite est beaucoup plus élevée, ce qui laisse penser que le système a des caractéristiques qui ne s'inscrivent pas entièrement dans les hypothèses des modèles de la littérature. Il est aussi possible que le champ magnétique, que l'on utilise ici pour former un monodomaine, élève la valeur de  $S_2$ . Nous rediscuterons de son influence sur la phase nématique au § 4.3.

### 2.3.4 Concentrations des deux phases à la coexistence

On peut considérer que les particules sont libres de tourner autour de leur axe le plus long. En effet, les pics de corrélation de position sont bien marqués dans le nématique, mais aussi dans l'isotrope. Si les particules entraînent dans le volume d'exclusion de leurs voisines, leur position relative serait moins bien définie, les pics s'étaleraient. Ainsi, nous modélisons les particules par des sphérocyindres de diamètre  $D$  égal à leur largeur  $L_a$  et de longueur  $L = L_b - D$ . Rappelons que la longueur  $L$  du sphérocyindre ne comprend pas les hémisphères.

(Remarque : on prend une densité linéique de charge  $\nu = 2(L_a + L_c)\sigma/e$ , où  $L_a$  et  $L_c$  sont la largeur et l'épaisseur de la particule).

Connaissant la force ionique de chacune des phases de la suspension,  $c_I = 0,030 \pm 0,005$  M et  $c_I = 0,045 \pm 0,005$  M (§ 1.3.2), on calcule la longueur de Debye  $\kappa^{-1} = 2,5 \pm 0,2$  nm dans la phase isotrope et  $\kappa^{-1} = 2,0 \pm 0,1$  nm dans la phase nématique.

Le potentiel électrostatique correspondant est tracé sur la figure 2.7 dans le cas de la phase isotrope. Il a pour paramètre  $r^* = 15$  nm, d'où on tire  $D_{eff} = 41$  nm dans l'isotrope et  $D_{eff} = 38$  nm dans le nématique. La barre d'erreur due à l'incertitude sur la force ionique des phases est de l'ordre de 1 nm. Par contre, l'incertitude sur les dimensions des particules introduit une barre d'erreur beaucoup plus grande. On connaît donc le rapport d'anisotropie effectif des particules  $1 + L/D_{eff} = 4,1$  dans la phase isotrope, 4,3 dans la phase nématique. On tire de la fig. 2.5 les fractions volumiques effectives à la coexistence. Les résultats des différents modèles évoqués dans le § 2.2 et les mesures sont résumés dans le tableau ci-dessous.

modèle	$\phi_I$	$\phi_N$
Onsager sans correction électrostatique	55 %	70 %
Onsager avec correction électrostatique	34 %	46 %
Simulations avec correction électrostatique	15 %	15 %
Lee avec correction électrostatique	17 %	17 %
valeurs expérimentales	5,5 %	8,5 %

On vérifie que le modèle d'Onsager surestime les fractions volumiques à la coexistence et que les corrections électrostatiques sont indispensables. Le modèle de Lee et les simulations donnent des résultats sinon comparables, du moins du même ordre de grandeur que les résultats expérimentaux. Par contre, la largeur du fuseau diphasique de ces deux modèles est beaucoup plus faible que le fuseau diphasique expérimental. Cet écart pourrait être dû à la dispersion de taille des particules. En effet, si l'on tient compte de la dispersion dans le modèle d'Onsager, on trouve qu'elle a pour effet d'élargir le fuseau diphasique et d'abaisser les fractions volumiques à la transition [53].

## 2.4 Conclusion

Malgré des observations sans suite de tactoïdes sur des suspensions de goëthite dans les années trente [61], et des observations plus récentes non publiées [30], c'est à notre connaissance la première fois qu'il est démontré que les aiguilles de goëthite en suspension dans l'eau forment un cristal liquide nématique. En effet, nous avons observé la coexistence de phases entre une phase isotrope et une phase fluide et biréfringente. Cette dernière présente des défauts et un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles caractéristiques d'un nématique.

La transition de phase isotrope-nématique observée peut être décrite qualitativement par le modèle d'Onsager, qui repose sur des interactions de cœur dur à deux particules. En effet, la transition est du premier ordre avec coexistence de phases, le système quasiment athermal et le paramètre d'ordre nématique très élevé à la transition.

Mais pour décrire cette transition de façon quantitative, et notamment pour calculer les fractions volumiques à la coexistence, il faut tenir compte des interactions à plus de deux particules. Nous l'avons fait en utilisant deux méthodes différentes : le modèle analytique de Lee [51] et les simulations numériques de type Monte-Carlo de Frenkel [52]. Ces deux méthodes donnent des fractions volumiques à la coexistence du même ordre de grandeur que les mesures que nous avons effectuées, mais le fuseau diphasique est moins large que dans nos expériences, ce qui peut s'expliquer par la polydispersité.

# Chapitre 3

## Phase isotrope sous champ magnétique

### 3.1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans l'introduction, nous nous sommes intéressés à la goëthite parce qu'elle forme un cristal liquide très susceptible au champ magnétique. C'est ce que nous allons étudier à partir de maintenant, dans la phase isotrope (dans ce chapitre) et dans la phase nématique (chapitre 4). Plus précisément, nous étudierons l'orientation des particules sous champ magnétique.

La phase isotrope est plus facile à étudier que la phase nématique pour deux raisons.

i) Le temps de réponse de l'orientation des particules au champ magnétique  $y$  est plus court. En effet, les particules, plus éloignées, interagissent moins avec leurs voisines et peuvent se réorienter plus rapidement.

ii) Les effets collectifs sont moins marqués dans la phase isotrope. On vérifie sous microscope polarisant qu'elle reste homogène, même sous champ. La surface des capillaires ne semble jouer aucun rôle dans l'orientation des particules. Ce qu'on observe, ce sont des propriétés de volume, contrairement à la phase nématique où les surfaces ont un grand rôle et rendent la texture hétérogène, comme nous le verrons au chapitre 4.

Dans de nombreuses expériences de ce chapitre, nous travaillons sur la suspension isotrope à la coexistence. Cela tient à deux raisons principales. Tout d'abord, la coexistence de phases donne la phase isotrope la plus concentrée, et par voie de conséquence les effets les plus marqués. Par ailleurs, on prélève la phase isotrope directement dans la suspension-mère, sans devoir opérer de dilution; c'est donc plus facile. Qui plus est, la coexistence de phase est définie par un équilibre thermodynamique. Ainsi, si la suspension-mère sèche un peu, sa phase isotrope a toujours la même fraction volumique, seule la proportion entre les deux phases varie. Cette stabilité permet d'obtenir des résultats reproductibles et de mieux comparer les résultats des différentes expériences.

On caractérise l'orientation des particules par les moments de la distribution

d'orientation  $f(\theta)$ . Ces moments sont les moyennes des polynômes de Legendre,  $S_i = \langle P_i(\cos \theta) \rangle$ . Nous avons mesuré les deux premiers, le paramètre d'ordre dipolaire  $S_1$  (mesures d'aimantation) et le paramètre d'ordre nématique  $S_2$  (diffusion des rayons X et biréfringence).

La diffusion des rayons X aux petits angles nous a permis de mettre en évidence un phénomène très original dans le domaine des cristaux liquides : les particules, qui s'orientent parallèlement à un champ magnétique faible, s'orientent perpendiculairement à un champ élevé (§ 3.2). Nous avons effectué des mesures systématiques de la biréfringence magnétique, sous champ statique ou variant de façon quasi-statique (§ 3.3) et sous champ de fréquence élevée (§ 3.4). Des mesures au magnétomètre à SQUID ont permis de caractériser les propriétés magnétiques des particules individuelles et de mettre en évidence le caractère dipolaire du cristal liquide (§ 3.5). Nous avons alors pu modéliser les propriétés d'orientation (§ 3.6) et interpréter les mesures des paramètres d'ordre dipolaire et nématique (§ 3.7).

## 3.2 Basculement des particules (rayons X)

### 3.2.1 Basculement des particules lorsque le champ augmente

On étudie l'évolution de la diffusion des rayons X aux petits angles sous l'effet du champ magnétique, grâce au montage avec champ magnétique de la ligne ID 2 de l'E.S.R.F. On a conduit auparavant des expériences préparatoires au laboratoire (annexe C). Le montage de l'E.S.R.F. permet d'appliquer un champ magnétique statique orthogonal ou parallèle au faisceau de rayons X (fig. 3.1). L'utilisation successive de ces deux orientations du champ permet d'explorer deux plans de l'espace réciproque. L'un contient le champ magnétique, l'autre lui est orthogonal. Comme la phase isotrope, même perturbée par le champ, est invariante par rotation autour de celui-ci, ces deux plans suffisent pour explorer l'espace réciproque entier. Cela permet de savoir dans quelle direction pointent les particules.

Dans le nématique par contre, nous verrons que la texture est hétérogène (chapitre 4). Il sera alors plus délicat de déterminer l'orientation des particules dans les différents domaines, même en disposant des deux configurations transversale et longitudinale.

L'échantillon est un capillaire plat de  $100 \mu\text{m}$  d'épaisseur, contenant une suspension de phase isotrope à la coexistence. Phase isotrope la plus concentrée, elle présente les effets les plus marqués.

La figure 3.2 comporte deux séries de clichés. Sur la rangée supérieure, le champ magnétique est horizontal, orthogonal au faisceau. Sur la rangée inférieure, le champ magnétique est orthogonal aux clichés, parallèle au faisceau. Les colonnes correspondent à des champs croissants : 0 ; 250 ; 400 et 1400 mT.

On remarque tout d'abord, sur la rangée inférieure, que tous les clichés sont isotropes.

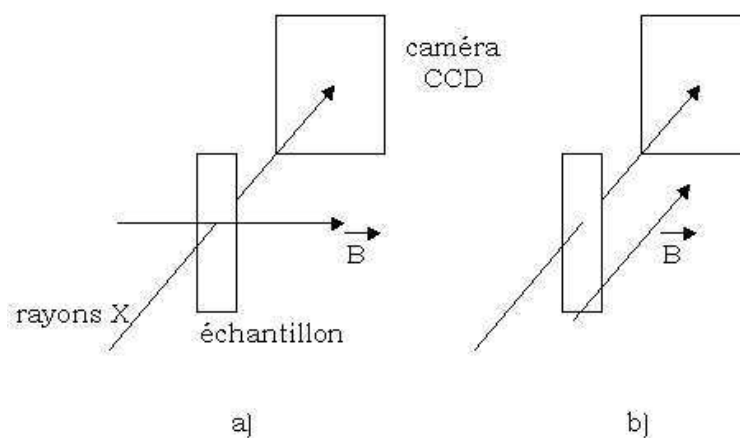


FIG. 3.1 – Les deux configurations de diffusion des rayons X aux petits angles à l'E.S.R.F. : a) configuration transverse ; b) configuration axiale (équivalente à la configuration polaire de l'annexe B)

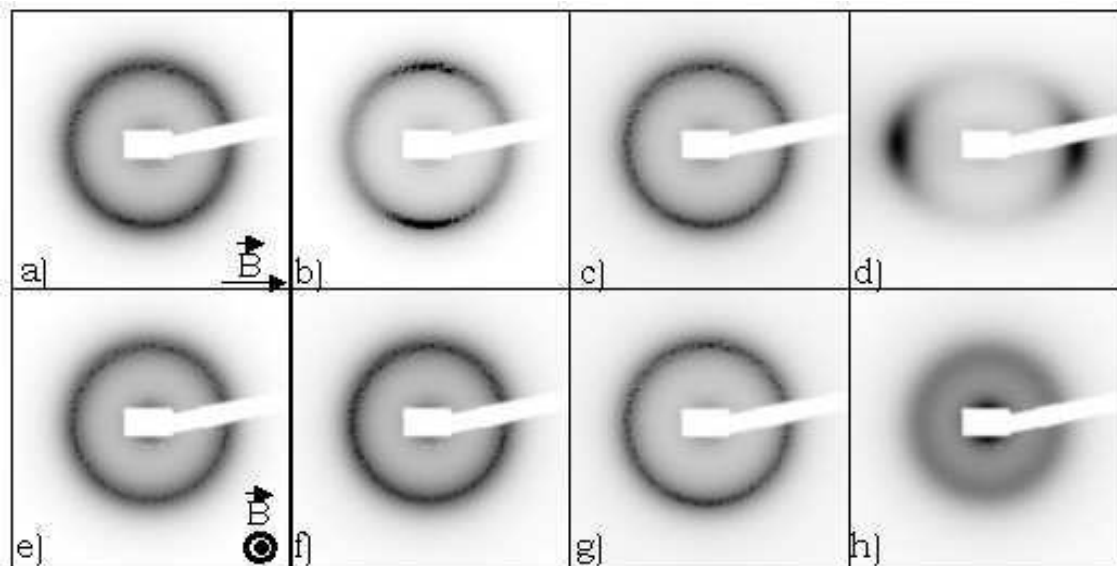


FIG. 3.2 – Diffusion des rayons X aux petits angles a) à d) champ sur horizontale, e) à h) champ orthogonal à la figure. a) et e)  $B = 0$ , b) et f)  $B = 250$  mT, c) et g)  $B = 400$  mT, d) et h)  $B = 1,4$  T

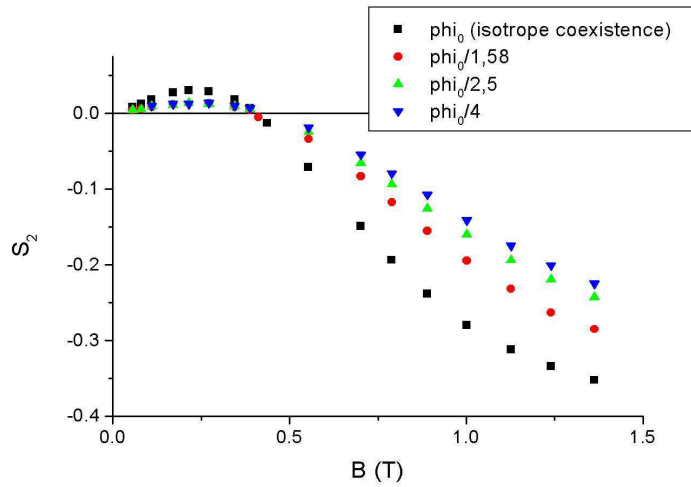


FIG. 3.3 – Paramètre d’ordre nématique mesuré par diffusion des rayons X aux petits angles pour des suspensions isotropes de différentes fractions volumiques (ajustement avec l’éq. 2.34,  $\phi_0$  est la fraction volumique de l’isotrope à la coexistence)

L’orientation des particules est donc symétrique autour du champ magnétique. Cela confirme que les parois du capillaire ne perturbent pas l’orientation des particules.

En champ nul, l’intensité diffusée est répartie de façon isotrope dans toutes les directions de l’espace réciproque comme on pouvait s’y attendre (clichés a et e).

Pour les champs faibles, l’intensité se concentre progressivement vers le plan orthogonal au champ (clichés b et f). En effet, l’intensité augmente dans le plan orthogonal au champ (comparer les clichés e et f), et la diffusion devient anisotrope dans le plan du champ (cliché b). Rappelons que les particules diffusent principalement dans le plan orthogonal à leur grand axe. Ainsi, aux champs faibles, la concentration de l’intensité diffusée dans le plan orthogonal au champ montre que les particules s’orientent partiellement le long du champ magnétique. On parle de phase paranématique, car l’orientation induite par le champ  $y$  est considérable, ce qui suppose que les corrélations d’orientation  $y$  soient du même ordre de grandeur que celles de la phase nématique. L’effet est maximal à 250 mT.

Lorsqu’on continue à augmenter le champ, la tendance s’inverse. La diffusion redevient isotrope pour un champ critique  $B_c = 350$  mT (clichés c et g). A ce champ, le paramètre d’ordre nématique s’annule. Par contre, nous verrons au § 3.5.4 que la suspension, à  $B_c$ , garde un caractère dipolaire, que les rayons X ne peuvent pas détecter.

Au-delà de  $B_c$ , l’intensité diffusée se concentre progressivement en deux taches le long du champ (clichés d et h). En effet, l’intensité diminue dans le plan orthogonal au champ (comparer les clichés e et h), et la diffusion redevient anisotrope dans le plan

du champ (cliché d). Les particules s'orientent préférentiellement orthogonalement au champ magnétique. On a alors un paramètre d'ordre nématique négatif. A 1 T, cette mise en ordre est si forte que les clichés d et h font davantage penser à une phase nématique qu'à une phase isotrope perturbée. Sous microscope polarisant, on voit qu'à ce champ, la suspension reste homogène. Une transition de phase du premier ordre paranématique-nématique sous champ, telle celle qui a été observée sur les suspensions de virus *fd* [65], se traduit par une démixion, ce qui n'est pas le cas ici.

### 3.2.2 Paramètre d'ordre nématique en fonction du champ à différentes concentrations

On a mesuré le paramètre d'ordre nématique de façon systématique en fonction du champ magnétique et de la fraction volumique. Le champ varie de 5 à 1400 mT, la fraction volumique de  $5,5 \cdot 10^{-5}$  à 0,055 (phase isotrope à la coexistence). Pour chaque concentration et chaque valeur du champ magnétique, on a pris un cliché de diffusion aux petits angles avec le champ orthogonal au faisceau, comme sur les clichés a à d de la figure 3.2. Dans les mêmes conditions de champ magnétique, on a vérifié sous microscope polarisant que tous les échantillons restaient homogènes tout au long de l'expérience.

Sur les clichés, on constate à chaque concentration les mêmes caractéristiques que sur la phase isotrope à la coexistence (§ 3.2.1). La phase est isotrope à champ nul, puis les particules s'orientent le long du champ magnétique jusqu'à  $B_c$  (effet maximal vers 250 mT), puis perpendiculairement au champ au-delà.

Nous avons ensuite mesuré l'évolution du paramètre d'ordre nématique pour différentes fractions volumiques en ajustant le profil azimuthal par la formule 2.34 exposée au § 2.3.3. Pour les concentrations les plus faibles, le pic d'interférence entre particules disparaît dans le piège. Il est alors impossible de déterminer la ligne de base du profil azimuthal pour faire l'ajustement. Aussi nous sommes-nous limités aux concentrations les plus élevées ( $\phi \geq \phi_0/4$  où  $\phi_0$  est la fraction volumique de la phase isotrope à la coexistence). On obtient ainsi les courbes de la figure 3.3.

A chaque concentration, le paramètre d'ordre nématique varie continûment sur toute la gamme de champ. Il est nul en champ nul, bien évidemment, puis croît jusqu'à atteindre un maximum. De là, il décroît en passant par 0. On a donc un régime de paramètre positif à champ faible ( $B < B_c$ ) et un autre de paramètre négatif à champ fort ( $B > B_c$ ) avec le même champ  $B_c$  pour toutes les concentrations. On constate par ailleurs que la mise en ordre de la phase isotrope à la coexistence est si forte que le paramètre d'ordre nématique commence à saturer aux champs les plus élevés. En effet, la courbe s'infléchit. Rappelons que le paramètre d'ordre sature à  $-1/2$ .



### 3.2.3 Comparaison avec d'autres systèmes

De nombreuses études ont porté sur l'orientation de cristaux liquides lyotropes sous champ magnétique (polyélectrolytes rigides comme le PBLG [66], virus de la mosaïque du tabac [56], virus *fd* [67, 57], rubans de  $V_2O_5$ , etc.). Dans ces systèmes, le paramètre d'ordre varie en carré du champ magnétique (jusqu'à la transition isotrope-nématique sous champ pour le virus *fd* [65]). Le mécanisme proposé est l'anisotropie de susceptibilité des objets (anisotropie de forme ou intrinsèque). On peut comparer les valeurs obtenues sur la goëthite à celles de ces différents systèmes, dans la phase isotrope à la coexistence de phases (tableau ci-dessous). La biréfringence magnétique des suspensions de goëthite est énorme lorsqu'on la compare avec celle d'autres cristaux liquides lyotropes. C'est dû d'une part à une biréfringence spécifique élevée, comme nous le verrons au § 3.3.1, et d'autre part, à un ordre nématique induit considérable (§ 3.2.2).

Système	TMV	<i>fd</i>	$V_2O_5$	goëthite
$\Delta n/B^2$ ( $T^{-2}$ )	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	0,03
référence	[56]	[57]	notre travail	cette étude

## 3.3 Biréfringence induite par un champ statique ou quasi-statique

Une autre façon de déterminer le paramètre d'ordre nématique consiste à mesurer la biréfringence des suspensions en fonction du champ magnétique, avec un compensateur (§ 3.3.3) ou grâce à un montage ellipsométrique à détection synchrone (§ 3.3.4 et 3.3.4). L'avantage de cette méthode est que le traitement des mesures est beaucoup plus facile que dans le cas de la diffusion des rayons X. En effet, la biréfringence, en première approximation, est proportionnelle au paramètre d'ordre nématique, comme nous allons le voir (§ 3.3.1).

### 3.3.1 Lien entre biréfringence et paramètre d'ordre

Pour une suspension diluée (de fraction volumique  $\phi \ll 1$ ) de particules de taille très inférieure à la longueur d'onde de la lumière utilisée, on peut montrer que la biréfringence est proportionnelle au paramètre d'ordre nématique :

$$\Delta n = \Delta n_{sat} \phi S_2 \quad (3.1)$$

où  $\Delta n_{sat}$  est la biréfringence spécifique. Il nous a paru intéressant de donner les grandes lignes de la démonstration [68, 69].

### Calcul de la biréfringence spécifique

On considère le milieu effectif constitué par le solvant, de permittivité diélectrique relative  $\epsilon_s$  et les particules de tenseur de susceptibilité diélectrique  $\bar{\chi}^e$ . Toutes les permittivités et susceptibilités sont prises à la fréquence de la lumière utilisée lors des expériences. Le tenseur de permittivité diélectrique relative de la suspension est donné par

$$\bar{\epsilon} = (1 - \phi)\epsilon_s\bar{1} + \phi\bar{\chi}^e \quad (3.2)$$

où  $\bar{1}$  est la matrice identité.

La biréfringence de la suspension est

$$\Delta n = \sqrt{\epsilon_{zz}} - \sqrt{\epsilon_{xx}} = \frac{\phi}{2\sqrt{\epsilon_s}}(\chi_{zz}^e - \chi_{xx}^e) \quad (3.3)$$

au premier ordre en  $\phi$ , dans le repère du laboratoire (l'axe  $z$  est parallèle au champ magnétique,  $x$  est quelconque).

On tient compte de la forme des particules par les facteurs dépolarisants  $N_i$  pour  $i = a, b, c$  les axes cristallographiques des particules. Rappelons que les particules ont leur largeur, leur longueur et leur épaisseur suivant  $a, b$  et  $c$ . On suppose par ailleurs que les particules ont un tenseur de permittivité diélectrique relative anisotrope, caractérisée par les  $\epsilon_i = n_i^2$  où  $n_i$  est l'indice optique suivant l'axe  $i$ .

On peut montrer, en utilisant les relations de continuité du champ électrique, que, dans le repère de la particule, le tenseur de susceptibilité diélectrique est anisotrope avec, suivant l'axe  $i = a, b, c$  [70]

$$\chi_i^e = \epsilon_s \frac{\epsilon_i - \epsilon_s}{\epsilon_s + N_i(\epsilon_i - \epsilon_s)} \quad (3.4)$$

On effectue un changement de base entre le repère d'une particule d'orientation  $(\theta, \phi)$  et celui du laboratoire, ce qui donne la contribution d'une particule au tenseur de susceptibilité électrique. Puis on prend la moyenne de cette contribution sur la distribution d'orientation  $f(\theta)$ , axisymétrique autour du champ. Cela fait apparaître le paramètre d'ordre nématique :

$$\chi_{zz}^e - \chi_{xx}^e = (\chi_b^e - \frac{\chi_a^e + \chi_c^e}{2})S_2 \quad (3.5)$$

Finalement, les éq. 3.3 et 3.5 montrent que la biréfringence est proportionnelle au paramètre d'ordre nématique comme nous l'avions annoncé dans l'éq. 3.1). La biréfringence spécifique  $\Delta n_{sat}$  est donnée par

$$\Delta n_{sat} = \frac{n_s}{2} \left[ \frac{n_b^2 - n_s^2}{n_s^2 + N_b(n_b^2 - n_s^2)} - \frac{1}{2} \left( \frac{n_a^2 - n_s^2}{n_s^2 + N_a(n_a^2 - n_s^2)} + \frac{n_c^2 - n_s^2}{n_s^2 + N_c(n_c^2 - n_s^2)} \right) \right] \quad (3.6)$$

Dans cette équation, on a remplacé les susceptibilités diélectriques relatives par les indices optiques, ( $\epsilon_i = n_i^2$ ).

Restent à calculer les facteurs dépolarisants  $N_i$ .

On peut modéliser les particules par des ellipsoïdes ou par des parallélépipèdes rectangles. Dans les deux cas, on peut calculer les facteurs dépolarisants suivant les axes des particules.

Les facteurs dépolarisants d'un ellipsoïde quelconque d'axes  $L_1 \geq L_2 \geq L_3$  s'expriment en fonction d'intégrales elliptiques [71] :

$$N_1 = \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin^3 \theta \sin^2 \alpha} (F(\sin \alpha, \theta) - E(\sin \alpha, \theta)) \quad (3.7)$$

$$N_2 = \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin^3 \theta \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha} \left( E(\sin \alpha, \theta) - \cos^2 \alpha F(\sin \alpha, \theta) - \frac{\sin^2 \alpha \sin \theta \cos \theta}{\cos \phi} \right) \quad (3.8)$$

$$N_3 = \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin^3 \theta \cos^2 \alpha} (\cos \phi \tan \theta - E(\sin \alpha, \theta)) \quad (3.9)$$

où

$$\cos \phi = \frac{L_2}{L_1} \quad (3.10)$$

$$\cos \theta = \frac{L_3}{L_1} \quad (3.11)$$

$$\sin \alpha = \frac{\sin \phi}{\sin \theta} \quad (3.12)$$

$\phi$ ,  $\theta$  et  $\alpha$  sont compris entre 0 et  $\pi/2$ .

Une autre façon de faire consiste à assimiler les particules à des parallélépipèdes rectangles de dimensions  $2a$ ,  $2b$  et  $2c$  (on utilise ces notations uniquement dans ce paragraphe, pour simplifier l'équation qui suit). Contrairement au cas de l'ellipsoïde, le champ électrique n'est pas uniforme dans un parallélépipède rectangle plongé dans un champ extérieur uniforme. Le facteur dépolarisant qu'on donne ici relie le champ extérieur et la moyenne de la polarisation sur le volume de la particule.  $N_c$  est alors donné par [72] :

$$\begin{aligned} \pi N_c = & \frac{b^2 - c^2}{2bc} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + a} \right) + \frac{a^2 - c^2}{2ac} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} - b}{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + b} \right) \\ & + \frac{b}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + a}{\sqrt{a^2 + b^2} - a} \right) + \frac{a}{2c} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + b^2} + b}{\sqrt{a^2 + b^2} - b} \right) + \frac{c}{2a} \ln \left( \frac{\sqrt{b^2 + c^2} - b}{\sqrt{b^2 + c^2} + b} \right) \\ & + \frac{c}{2b} \ln \left( \frac{\sqrt{a^2 + c^2} - a}{\sqrt{a^2 + c^2} + a} \right) + 2 \tan^{-1} \left( \frac{ab}{c\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}} \right) + \frac{a^3 + b^3 - 2c^3}{3abc} \\ & + \frac{a^2 + b^2 - 2c^2}{3abc} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} + \frac{c}{ab} (\sqrt{a^2 + c^2} + \sqrt{b^2 + c^2}) \\ & - \frac{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}} + (b^2 + c^2)^{\frac{3}{2}} + (a^2 + c^2)^{\frac{3}{2}}}{3abc} \end{aligned}$$

On obtient les autres facteurs démagnétisants par permutation circulaire.

Calculons la biréfringence spécifique des aiguilles de goëthite. Les indices optiques de la goëthite sont  $n_a = 2,24$  et  $n_{b,c} = 2,38$  à 630 nm (§ 1.6). Rappelons que l'indice de l'eau est  $n_s = 1,33$ .

On trouve  $N_a = 0,28$ ,  $N_b = 0,02$ ,  $N_c = 0,70$  en assimilant les particules à des ellipsoïdes de dimensions  $150 \times 25 \times 10$  nm,  $N_a = 0,29$ ,  $N_b = 0,05$  et  $N_c = 0,66$  pour un parallélépipède de mêmes dimensions. Ces valeurs sont très proches.

Finalement, on obtient  $\Delta n_{sat} = 0,71$  pour l'ellipsoïde et  $\Delta n_{sat} = 0,64$  pour le parallélépipède rectangle (éq. 3.6).

### Mesure de la biréfringence spécifique

On peut mesurer la biréfringence spécifique sur une suspension nématique dont on détermine par ailleurs le paramètre d'ordre  $S_2$ . C'est que nous avons fait en collaboration avec M. Ivan Dozov (société Nemoptic). On utilise un échantillon de nématique à la coexistence ( $\phi = 0,085$ ) qu'on aligne dans un champ magnétique de 110 mT pour rendre la suspension homogène (disparition des défauts, § 4.2). Avec un compensateur, on mesure sur un capillaire de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur une différence de marche  $e\Delta n = 1286 \pm 4$  nm en lumière blanche ( $\langle \lambda \rangle = 546,1$  nm). (On peut vérifier qu'on est sur la bonne frange d'interférence si l'on dispose d'un échantillon à la coexistence ; on compte alors les franges lorsqu'on passe de la phase isotrope, peu biréfringente, à la phase nématique.)

Sous le même champ magnétique, on mesure le paramètre d'ordre  $S_2 = 0,95 \pm 0,05$  en analysant un cliché de rayons X aux petits angles obtenu avec un capillaire de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. On utilise pour cela la méthode de Deutsch (§ 2.3.3).

On en déduit que la biréfringence spécifique des suspensions de goëthite est  $\Delta n_{sat} = 0,80 \pm 0,04$ . Ce résultat est un peu plus élevé que la biréfringence prévue par la théorie (0,64 ou 0,71 suivant les modèles), mais il en est assez proche. Ainsi, nous pouvons mesurer le paramètre d'ordre directement en mesurant la biréfringence magnétique  $\Delta n$  des suspensions et en la divisant par  $\phi \Delta n_{sat}$  (éq. 3.1).

Cette biréfringence spécifique est très élevée, lorsqu'on la compare à celle d'autres lyotropes comme les suspensions de virus de la mosaïque du tabac ( $\Delta n_{sat} = 0,017$  [56]), ou de virus *fd* [67]), ou encore de PBLG ( $\Delta n_{sat} = 0,03$  [66]). La grande différence entre la biréfringence de la goëthite et celle des virus est due au contraste d'indice optique, élevé dans le cas de la goëthite (indices de l'ordre de 2,3 à comparer à 1,3), mais très faible pour les virus en suspension dans une solution aqueuse, car ceux-ci sont composés en grande partie d'eau comme tous les êtres vivants.

### 3.3.2 Temps de réponse de l'orientation de la suspension au champ magnétique

Nous avons mesuré le temps mis par un échantillon de phase isotrope à la coexistence pour adapter sa distribution d'orientation lorsqu'on change la valeur du champ magnétique appliqué. Pour cela, nous avons mesuré la variation de la biréfringence en fonction du temps après l'application d'un créneau de champ magnétique. Le dispositif est décrit dans l'annexe B. Le champ, continu, est créé par des bobines en configuration de Helmholtz, dont l'inductance est très faible, ce qui permet de mesurer des temps de décroissance de la biréfringence supérieurs à la milliseconde. En contrepartie, le champ  $\delta B$  produit par les bobines est très faible (6 mT au maximum). Mais des aimants permanents permettent de superposer un champ constant  $B_0$ , ce qui accroît la biréfringence mesurée et le rapport signal sur bruit.

On part d'une biréfringence  $\Delta n_0$  sous  $B_0$  (aimants permanents), puis on applique un créneau de champ  $\delta B$  à  $t = 0$  (bobines). La biréfringence évolue vers un nouvel état d'équilibre  $\Delta n'_0$  sous  $B_0 - \delta B$ , selon une loi du type

$$\Delta n(B_0 - \delta B, t) = \Delta n'_0 + \delta \Delta n_0 e^{-t/\tau} \quad (3.13)$$

où  $\tau$  est le temps de réponse de la suspension à la variation du champ magnétique. La figure 3.4 montre, tracée en échelles linéaire et semi-logarithmique, la courbe de décroissance de la biréfringence lorsque le champ passe de 43 à 37 mT. Nous ne tenons pas compte du petit accroissement de la biréfringence lorsque le champ magnétique s'établit. Il est probablement dû à des écoulements dans la suspension, provoqués par la variation brusque du champ. Sur la fig. 3.4b, on mesure le temps de réponse de la suspension  $\tau = 10,2 \pm 0,3$  ms. On trouve le même temps de réponse lorsque le champ passe de 15,5 à 9,5 mT.

Cela montre que si l'on veut mesurer la biréfringence en fonction d'un champ magnétique variable, on pourra estimer que l'évolution est quasi-statique pour des intervalles temporels entre les points de mesure très grands devant  $\tau$ . Le dispositif de mesure prend 488 points durant une période du champ. L'évolution de  $\Delta n$  est donc quasi-statique pour une fréquence du champ  $f$  telle que  $1/(488f) \gg \tau$  soit  $f \ll 0,2$  Hz.

On aurait pu aussi mesurer les temps d'établissement et de relaxation de  $\Delta n$ , c'est-à-dire pour des champs variant de 0 à une valeur  $B_0$  et de  $B_0$  à 0. Ces mesures auraient permis de déterminer le coefficient de diffusion rotationnelle des particules. Nous n'avons pas cherché à faire des mesures de ce genre, car la diffusion rotationnelle de particules en forme de bâton a déjà été étudiée [74]. Nous voulions simplement savoir quelle fréquence maximale de variation du champ permettrait de mesurer la biréfringence de façon quasi-statique, c'est-à-dire si nous pouvions assimiler les mesures en champ lentement variable à des mesures statiques.

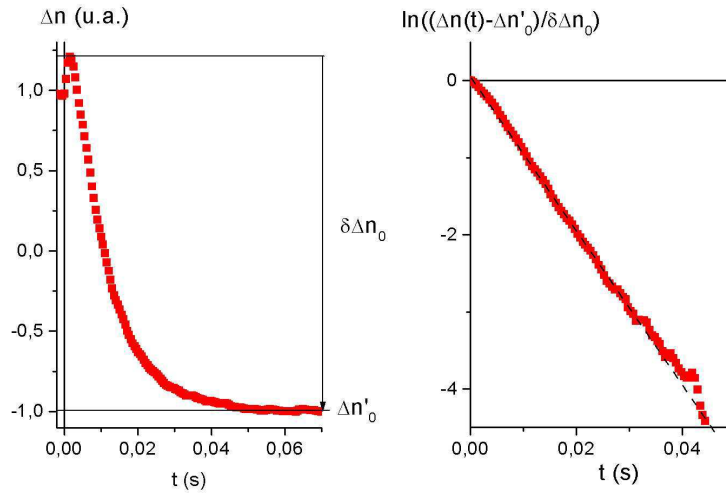


FIG. 3.4 – Mise à l'équilibre de la biréfringence d'une suspension isotrope à la coexistence lorsque le champ magnétique passe brusquement de 43 à 37 mT.

### 3.3.3 Observation au microscope polarisant et mesure de la biréfringence induite avec un compensateur

Nous avons effectué des mesures de biréfringence en fonction du champ magnétique grâce à un compensateur, en collaboration avec M. Ivan Dozov. Nous avons travaillé sur la phase isotrope à la coexistence, car à cette concentration, l'effet du champ est maximal.

Nous avons fait ces mesures pour contrôler que le montage à détection synchrone (annexe B), que nous avons utilisé de façon systématique sur nos suspensions (§ 3.3.4 et 3.3.5), était bien adapté. Avec un compensateur, on travaille avec le champ statique créé par deux aimants permanents dont on peut faire varier l'entrefer. On est donc certain d'atteindre l'équilibre d'orientation de la suspension. Par contre, dans le montage à détection synchrone, on utilise un champ variable de basse fréquence. Nous voulions vérifier que la fréquence de travail était assez basse pour considérer que la distribution d'orientation des particules variait de façon quasi-statique, c'est-à-dire que la suspension était toujours à l'équilibre d'orientation, tout au long de l'évolution du champ. En effet, il est beaucoup plus facile d'interpréter les phénomènes observés à l'équilibre thermodynamique qu'hors équilibre (Nous discuterons plus en détail les effets de la fréquence du champ au § 3.4.).

Par ailleurs, les mesures au compensateur se font sous microscope, ce qui permet de contrôler l'homogénéité des suspensions en cours de mesure, ce que nous ne pouvons pas faire avec le montage à détection synchrone.

L'échantillon est un capillaire plat de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, contenant une suspension

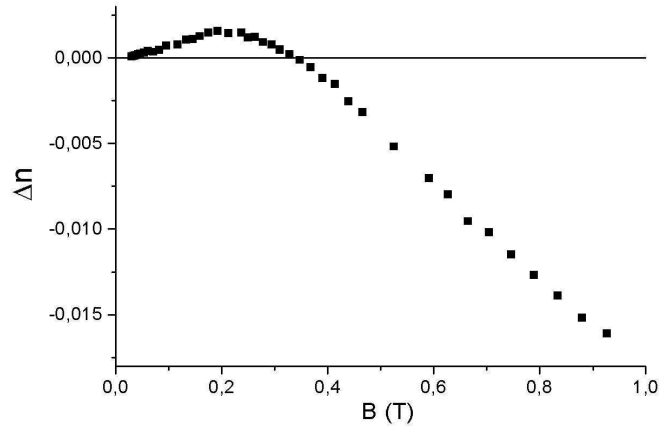


FIG. 3.5 – Biréfringence mesurée dans la phase isotrope à la coexistence avec un compensateur

de phase isotrope à la coexistence.

Nous avons tout d'abord constaté que les suspensions atteignent l'équilibre en une fraction de seconde lorsque l'on fait varier le champ magnétique. Cette observation à l'œil ne fait que confirmer les mesures de temps de mise à l'équilibre de la biréfringence du paragraphe § 3.3.2.

L'évolution de la biréfringence (et donc du paramètre d'ordre) en fonction du champ est donnée sur la figure 3.5. L'allure est la même que celle de la courbe obtenue par rayons X (figure 3.3). Une comparaison plus quantitative sera faite au § 3.3.6. La biréfringence obtenue à 900 mT est énorme pour une phase isotrope ( $\Delta n = -0,016 \pm 0,002$ ). Cet effet est dû à une biréfringence spécifique élevée, à une fraction volumique élevée aussi (les autres lyotropes étudiés dans la littérature sont souvent beaucoup plus allongés, ce qui abaisse la concentration à la transition de phase), mais surtout à un paramètre d'ordre nématique considérable :  $S_2 = -0,25$ , mesuré par diffusion des rayons X. Rappelons que ce paramètre sature à  $-0,5$ .

### 3.3.4 Mesures systématiques de la biréfringence en fonction du champ

Pour des mesures systématiques du paramètre d'ordre en fonction du champ et de la concentration, le montage à détection synchrone (annexe B) présente l'avantage sur la diffusion des rayons X et sur le compensateur d'une très grande précision (il mesure des différences de marche de l'ordre du picomètre avec un système très stable, soit une

biréfringence  $\Delta n = 10^{-8}$  dans un capillaire de  $100 \mu\text{m}$ , qu'on peut comparer à  $2 \text{ nm}$  soit  $\Delta n = 10^{-4}$  pour un capillaire de  $20 \mu\text{m}$  pour le compensateur et  $\Delta S_2 = 0,05$  aux rayons X). Ainsi, il nous a été possible de mesurer un effet sur des échantillons très dilués. Par ailleurs, le montage permet de balayer le champ en quelques secondes, alors que les mesures aux rayons X ou au compensateur sont beaucoup plus longues.

Le champ magnétique est alternatif triangulaire d'amplitude  $500 \text{ mT}$  environ. Nous utilisons la fréquence la plus basse permise par le montage,  $0,02 \text{ Hz}$ . Nous avons vu que l'évolution de l'orientation pouvait être considérée comme quasi-statique pour une fréquence  $f \ll 0,2 \text{ Hz}$ , ce qui est vérifié ici. En effet, le retard de la biréfringence sur le champ est très faible, et nous le négligerons par la suite. Par contre, pour une fréquence dix fois plus élevée ( $0,2 \text{ Hz}$ ), le retard est beaucoup plus marqué : les courbes de biréfringence en champs croissant et décroissant ne se superposent plus. L'idéal aurait été de travailler à une fréquence encore plus basse que  $0,02 \text{ Hz}$ , mais nous étions limités par l'appareillage.

La courbe de la biréfringence en fonction du champ magnétique est d'allure similaire à celle obtenue par rayons X (fig. 3.6). Elle est nulle en champ nul, croît jusqu'à atteindre un maximum vers  $200 \text{ mT}$ , puis décroît, s'annule vers  $350 \text{ mT}$  et devient négative.

On observe par ailleurs que la biréfringence est paire en champ magnétique, ce qui est le résultat attendu puisque la biréfringence est une propriété de tenseur de second ordre.

Les courbes sont très similaires à toutes les concentrations étudiées. On peut quasiment les superposer si on les multiplie par un facteur d'échelle qui croît avec la concentration et diverge à la transition de phase isotrope-nématique. Seules les courbes aux plus grandes fractions volumiques semblent d'allure très légèrement différente, comme on le voit sur la fig. 3.7.

### 3.3.5 Biréfringence induite par un faible champ, en fonction de la fraction volumique

La biréfringence varie en carré du champ aux champs faibles (fig. 3.6). Pour différentes fractions volumiques, on peut mesurer le coefficient  $\Delta n/B^2$ . La figure 3.8 montre son évolution avec la fraction volumique  $\phi$ . La courbe diverge à la transition isotrope-nématique.

Cette divergence prétransitionnelle de la biréfringence a déjà été observée et interprétée sur d'autres systèmes comme le virus de la mosaïque du tabac [56]. Elle s'explique par l'interaction de cœur dur qui prend de l'importance lorsque la fraction volumique s'approche de la transition (§ 3.6).

On peut noter que cette divergence de la biréfringence magnétique dans les lyotropes est analogue à celle qu'on observe dans les thermotropes à l'approche du point trouble (transition isotrope-nématique) [1]. Dans les deux cas, l'interaction responsable de la



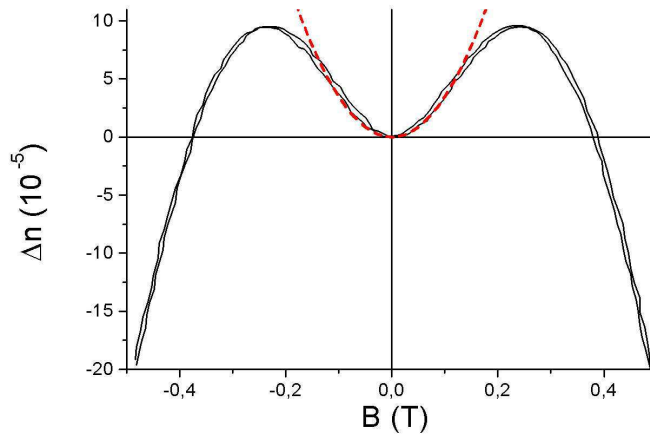


FIG. 3.6 – Biréfringence mesurée dans la phase isotrope ( $\phi = 3,63\%$ ) avec le montage à détection synchrone, sous champ évoluant de façon quasi-statique (trait fin, aller-retour en champ). Ajustement en  $B^2$  à champ faible ( $B \leq 100$  mT) (trait tireté).

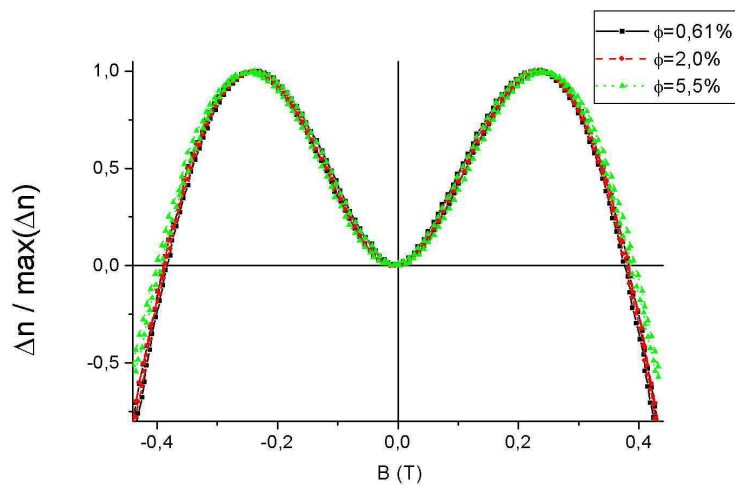


FIG. 3.7 – Superposition des courbes de biréfringence en fonction du champ magnétique sur une décade de fraction volumique.

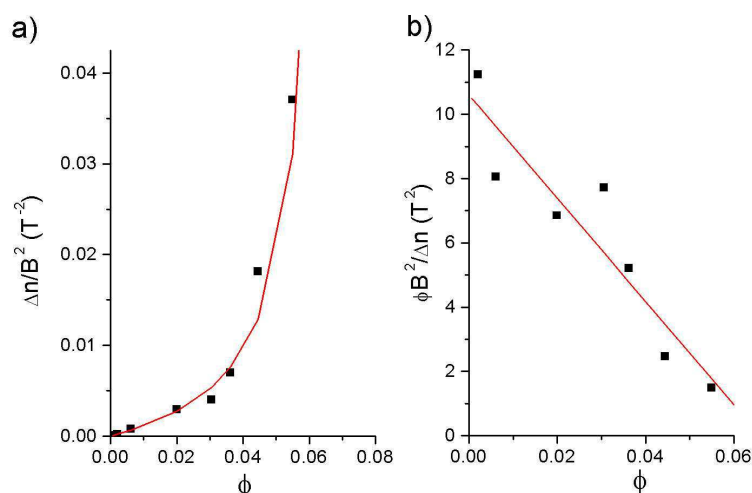


FIG. 3.8 – Biréfringence mesurée sous champ quasi-statique faible dans la phase isotrope à la coexistence avec le montage à détection synchrone. Evolution en fonction de la fraction volumique, ajustement par l'éq. 3.83

transition prend de l'importance dans la phase isotrope lorsqu'on s'approche de la transition.

### 3.3.6 Comparaison des différentes techniques sur la phase isotrope à la coexistence

Comparons les mesures du paramètre d'ordre nématique  $S_2$  sur la phase isotrope à la coexistence. Nous avons utilisé trois techniques différentes : la diffusion des rayons X aux petits angles, la mesure de la biréfringence magnétique avec un compensateur et la mesure de la biréfringence avec un montage ellipsométrique. Les différentes techniques donnent la même allure de courbe du paramètre d'ordre nématique en fonction du champ magnétique (fig. 3.9).  $S_2$  atteint son maximum et s'annule pour des champs comparables.

Comme l'éclairage du microscope ( $\langle \lambda \rangle = 550 \text{ nm}$ ) et la lumière du laser (633 nm) ont des longueurs d'onde un peu différentes, on pouvait s'attendre à une petite différence de biréfringence spécifique  $\Delta n_{sat}$  et donc de biréfringence mesurée.

Nous pouvons donc comparer les avantages et les inconvénients des différentes techniques.

La diffusion des rayons X aux petits angles permet de faire les mesures dans des conditions parfaitement calibrées. Mais l'ajustement du profil angulaire est tributaire du bruit de fond qui est difficile à évaluer. Cela rend le dépouillement fastidieux. Par ailleurs, l'ajustement du profil azimutal devient vite délicat lorsque la concentration

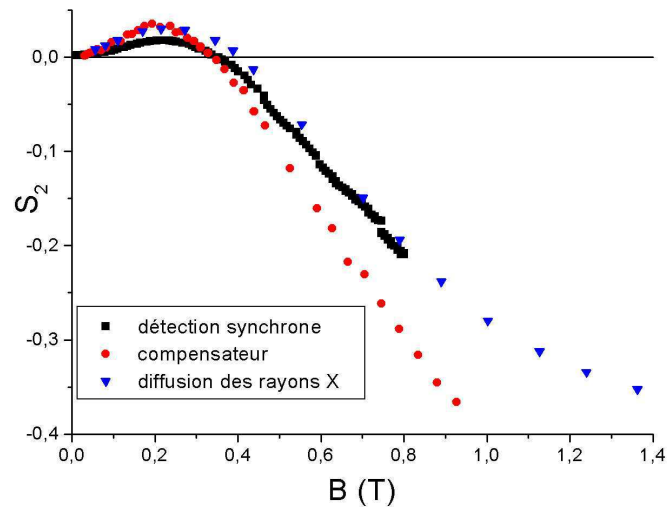


FIG. 3.9 – Comparaison des valeurs du paramètre d'ordre nématique en fonction du champ magnétique, mesurées dans la phase isotrope à la coexistence par diffusion des rayons X et par mesure de la biréfringence (compensateur et montage ellipsométrique)

décroit. En effet, le pic de corrélation disparaît dans le piège et le signal devient vite assez bruité.

Le montage ellipsométrique est très souple, très rapide puisqu'on obtient la biréfringence en fonction du champ pour un échantillon en quelques secondes. Le traitement est léger, puisqu'il suffit de multiplier les différentes grandeurs par des constantes d'étalonnage. Par dessus tout, le seuil de détection est extrêmement bas, ce qui nous a permis de comparer la biréfringence sur deux décades de fraction volumique. Par contre, il est nécessaire de régler le montage à chaque nouvel échantillon, ce qui rend la comparaison entre fractions volumiques un peu délicate : la courbe de la biréfringence en fonction de la fraction volumique est ainsi assez dispersée.

La mesure au compensateur est reproductible, facile à mettre en œuvre et à dépouiller. Par contre, la sensibilité n'est pas aussi bonne qu'avec le montage ellipsométrique. Nous n'avons donc pas utilisé le compensateur pour faire des mesures systématiques en fonction de la concentration.

### 3.4 Biréfringence induite par un champ alternatif rapide

Après avoir mesuré le paramètre d'ordre de la phase isotrope soumise à un champ magnétique statique ou variant très lentement, on s'intéresse maintenant à

son comportement sous un champ alternatif de fréquence plus élevée. On a vu que la biréfringence mettait un temps de l'ordre de 10 ms pour s'établir ou relaxer (§ 3.3.2). Ainsi, à fréquence élevée, on s'attend à observer un régime de biréfringence constante, sans que les particules aient le temps de se réorienter pour suivre le champ.

On utilise le montage à détection synchrone de mesure de la biréfringence (annexe B). Alors qu'on travaillait auparavant avec un champ élevé et une fréquence très faible (§ 3.3), on cherche ici à monter à des fréquences de l'ordre du kilohertz. Pour cela, on utilise des bobines supraconductrices refroidies à l'azote liquide. Le champ est alternatif triangulaire d'amplitude maximale  $B_{max} = 35$  mT (de valeur efficace  $B_{eff} = B_{max}/\sqrt{3}$ ), de fréquence comprise entre 0,02 Hz et 1 kHz. A partir de 1 kHz, l'impédance des bobines fait chuter l'amplitude du champ magnétique.

Les échantillons sont contenus dans des capillaires plats de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Leur fraction volumique varie entre 1,38 et 5,5 % (phase isotrope à la coexistence). Les échantillons plus dilués ne donnent pas assez de signal (on remarquera que le champ maximal est 10 fois plus faible qu'au § 3.3).

### 3.4.1 Evolution de la réponse avec la fréquence

On applique un champ alternatif d'amplitude 35 mT sur la phase isotrope à la coexistence ( $\phi = 0,055$ ). On fait varier la fréquence de 0,02 Hz (c'est-à-dire la fréquence utilisée pour les mesures quasi-statiques du § 3.3) à 1 kHz. La figure 3.10 représente la biréfringence mesurée en fonction du temps sur une période pour les différentes fréquences.

L'amplitude de la modulation de la biréfringence diminue avec la fréquence. Elle devient négligeable devant la moyenne sur une période vers 1000 Hz. On peut considérer qu'on atteint alors un régime de biréfringence constante où les particules ne s'orientent plus assez vite pour suivre le champ.

Par ailleurs, la composante continue de la biréfringence décroît avec la fréquence. Positive à 0,02 Hz, elle devient négative à partir d'environ 20 Hz et se stabilise à partir de 400 Hz. Ainsi les particules, qui suivaient le champ en s'orientant dans sa direction à fréquence faible ( $\Delta n > 0$ ), s'orientent orthogonalement au champ pour des fréquences élevées ( $\Delta n < 0$ ). Nous donnerons une interprétation de ce changement de comportement dans le cadre du modèle qui sera développé au § 3.6.

Comme la biréfringence est constante aux fréquences élevées, on peut mesurer le paramètre d'ordre en fonction du champ et de la concentration. Pour cela, on mesure la composante continue de la biréfringence à 400 Hz plutôt qu'à 1000 Hz. La modulation de la biréfringence est plus importante mais le rapport signal sur bruit est meilleur (on effectue quelques mesures de contrôle à 1000 Hz).

Remarque : Nous ne nous sommes pas intéressés en détail à l'étude en fréquence, car ce que nous cherchions était le régime constant. Pour étudier plus en détail la biréfringence en fonction de la fréquence, il faudrait utiliser un champ sinusoïdal, ce

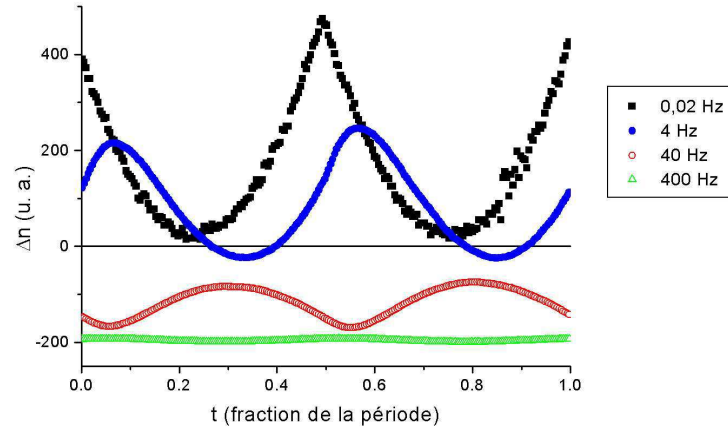


FIG. 3.10 – Biréfringence mesurée dans la phase isotrope à la coexistence avec le montage à détection synchrone. Evolution en fonction de la fréquence du champ.

qui permettrait de déterminer la fonction de transfert du système (amplitude et retard) ainsi que la composante continue de la biréfringence.

### 3.4.2 Biréfringence en fonction du champ

La figure 3.11 montre l'évolution de la composante continue de la biréfringence de la phase isotrope à la coexistence à 400 Hz en fonction de la valeur efficace du champ magnétique. La biréfringence varie en carré du champ magnétique. Tous les échantillons présentent cette évolution, même si le rapport signal sur bruit se détériore lorsque la concentration décroît.

### 3.4.3 Biréfringence en fonction de la concentration

On peut tracer  $\Delta n/B_{eff}^2$  en fonction de la fraction volumique (figure 3.12). La courbe a une allure très comparable à celle de  $\Delta n/B^2$  sous un champ statique faible (figure 3.8), mais le signe de la biréfringence est maintenant opposé.

## 3.5 Mesures magnétiques statiques

Ces expériences ont été réalisées en collaboration avec Luc Fruchter au Laboratoire de Physique des Solides.

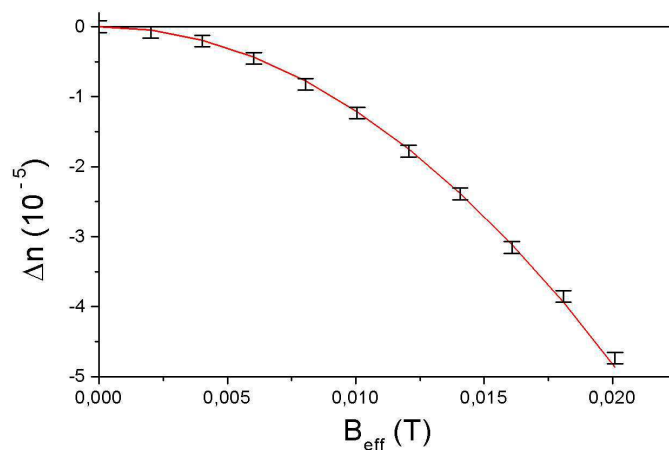


FIG. 3.11 – Biréfringence mesurée dans la phase isotrope à la coexistence avec le montage à détection synchrone. Evolution en fonction de la valeur du champ de fréquence 400 Hz, ajustement par une parabole.

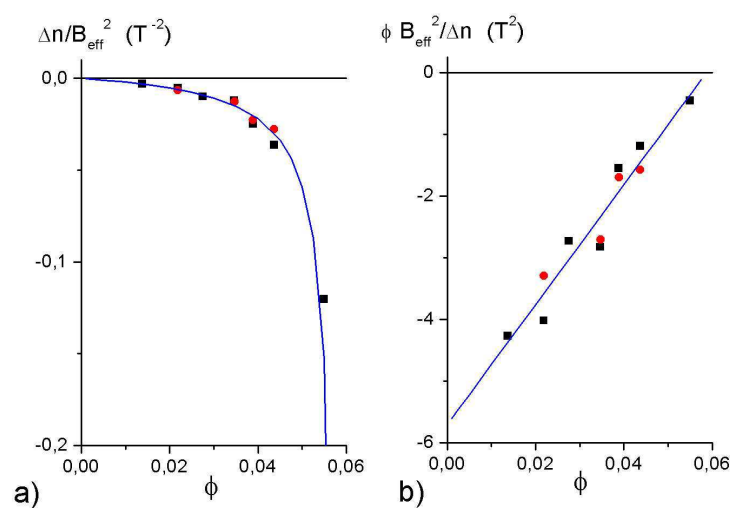


FIG. 3.12 – Biréfringence mesurée dans la phase isotrope à la coexistence avec le montage à détection synchrone, sous un champ de fréquence 400 Hz ( $\square$ ) ou 1000 Hz ( $\bullet$ ). Evolution en fonction de la fraction volumique. Ajustement par l'éq. 3.85

Pour comprendre l'origine des phénomènes observés sous champ statique (§ 3.2 et 3.3) et alternatif (§ 3.4), nous avons caractérisé les propriétés magnétiques de nos échantillons grâce à un magnétomètre à SQUID. Nous avons vu au § 1.5.2 que sur une poudre non orientée, on ne peut mesurer qu'une susceptibilité magnétique moyenne, isotrope, des particules de goëthite. On ne peut mesurer ni l'anisotropie de la susceptibilité magnétique, ni le moment permanent, sans orienter les cristaux au préalable. Coey a travaillé sur de gros agrégats naturels de cristaux parallèles [39]. Ainsi, en orientant un échantillon dans un magnétomètre suivant ses axes cristallographiques, il a pu mesurer l'anisotropie de la susceptibilité magnétique et un moment dipolaire résiduel le long de l'axe  $b$  (la longueur de nos particules est sur cet axe). Par contre, à l'état de nanoparticules, toutes les mesures rapportées dans la littérature ont été faites, à notre connaissance, sur des poudres non orientées. Plutôt que de chercher à orienter des particules en poudre, nous avons fait des mesures sur une suspension de *nématique* dont nous avons gelé le solvant (l'eau) de manière à immobiliser les particules. Nous avons mesuré l'anisotropie de la susceptibilité magnétique (§ 3.5.1) et évalué le moment dipolaire (§ 3.5.2). Puis nous avons cherché à voir si le moment permanent se réorientait dans les particules sous l'influence du champ magnétique (§ 3.5.3). Enfin, de même que nous avons mesuré le paramètre d'ordre nématique (quadrupolaire) de la phase *isotrope* sous champ statique (§ 3.2 à 3.3), nous avons mesuré son paramètre d'ordre dipolaire (§ 3.5.4).

### 3.5.1 Susceptibilités parallèle et orthogonale

Si on applique un champ de 100 mT sur la phase nématique à la coexistence, les particules s'alignent quasi-parfaitement le long du champ magnétique ( $S_{2//} = 0,95 \pm 0,05$ ). Si on gèle le solvant, toujours sous 100 mT, les particules s'immobilisent parallèles au champ. On peut alors mesurer les caractéristiques magnétiques des particules suivant leur grand axe. Si on applique 1 T à la phase

nématique, nous verrons au chapitre 4 que la suspension est si ordonnée qu'elle forme une phase de cristaux colloïdaux, dans lesquels les particules sont parallèles entre elles, mais orthogonales au champ magnétique. Notons  $\tilde{S}_{2\perp} = \langle (3 \cos^2 \theta - 1)/2 \rangle = -0,5$  où  $\theta$  est l'angle entre l'axe de la particule et la direction du champ ( $\tilde{S}_{2\perp}$  n'est pas le paramètre d'ordre nématique  $S_2$  puisque ce dernier est défini par rapport au directeur nématique, même s'il est orthogonal au champ magnétique ;  $S_2 = 1$  dans le cristal colloïdal). Si on gèle le solvant sous 1 T, les particules s'immobilisent perpendiculaires au champ. On peut alors mesurer les caractéristiques magnétiques des particules orthogonalement à leur grand axe. Naturellement, il faut tenir compte du changement de température qui influe sur les propriétés magnétiques, ainsi que du désordre que l'eau peut introduire en se dilatant lors du gel.

L'échantillon est constitué par une masse  $m = 7,9$  mg de suspension nématique à la

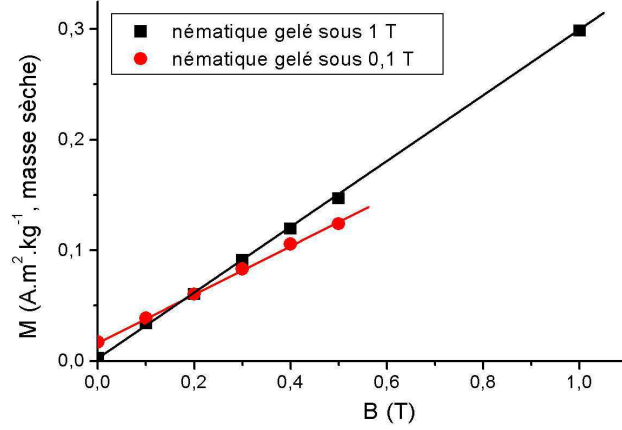


FIG. 3.13 – Aimantation en champ nul d’une suspension nématique à la coexistence gelée sous 0,1 et 1 T respectivement. Détermination de l’anisotropie de la susceptibilité et du moment dipolaire

coexistence ( $\phi = 0,085$ ), placée dans un capillaire de Lindemann de diamètre 1,5 mm. On obtient ainsi un échantillon de petite taille (la suspension occupe environ 3 mm dans le capillaire) mais contenant assez de goëthite pour avoir un bon rapport signal sur bruit. La figure 3.13 présente l’aimantation mesurée à 263 K sur la suspension gelée sous 100 mT et 1 T respectivement. L’aimantation est linéaire en champ dans les deux cas, ce qui s’explique par une énergie d’anisotropie très élevée. En effet, la transition de retournement des spins (appelée *spin flop* en anglais) ne se produit qu’à 20 T à 4,2 K [39]. A température ambiante, le champ seuil doit être plus faible, mais il reste très élevé, ce qui fait que nos mesures de l’aimantation se situent dans le régime linéaire en champ. Ainsi, on peut calculer les susceptibilités apparentes parallèle et perpendiculaire au grand axe en les reliant aux pentes  $p$  des courbes

$$\chi_{app} = \frac{\mu_0(\rho_o(1 - \phi) + \rho_g\phi)}{m}p \quad (3.14)$$

où  $\rho_o$  et  $\rho_g$  sont les masses volumique de l’eau et de la goëthite (§ 1.7),  $m$  la masse de la suspension. On mesure ainsi  $\chi_{//,app} = 1,19.10^{-3}$  et  $\chi_{\perp,app} = 1,63.10^{-3}$  (*app* pour apparente) Par un raisonnement similaire à celui qui sera donné au § 3.6.1, on peut montrer que la susceptibilité mesurée est liée au paramètre d’ordre par

$$\chi_{app} = \frac{\chi_{//} + 2\chi_{\perp}}{3} + \frac{2}{3}\Delta\chi S_2 \quad (3.15)$$

Ainsi l’anisotropie de susceptibilité à 263 K est liée aux paramètres d’ordre de la



suspension gelée sous les deux différents champs par

$$\Delta\chi(263 \text{ K}) = \frac{3(\chi_{//,app} - \chi_{\perp,app})}{2(S_{2//} - \tilde{S}_{2\perp})} \approx -4,6 \cdot 10^{-4} \quad (3.16)$$

( $S_{2//} = 0,95$ ,  $\tilde{S}_{2\perp} = -0,5$ ). L'anisotropie est donc un peu plus grande que la différence des susceptibilités apparentes. Par ailleurs, il faut tenir compte de la variation des susceptibilités avec la température. Pour des macrocristaux naturels, on connaît l'évolution de  $\chi_{//}$  et  $\chi_{\perp}$ , et donc de  $\Delta\chi$ , en fonction de la température [39]. A l'approche de la température de Néel (400 K),  $|\Delta\chi|$  décroît linéairement et s'annule à  $T_N$ . Par contre, notre mesure de  $\Delta\chi$  est la première à notre connaissance pour des cristaux synthétiques. Mais on peut supposer que  $\Delta\chi$  varie aussi linéairement en température. Nous avons vu au § 1.5.1 que la température de Néel des particules de taille moyenne de nos suspensions était  $T_N \approx 350 \text{ K}$ . On en conclut que

$$\Delta\chi(295 \text{ K}) = \Delta\chi(263 \text{ K}) \frac{T_N - 295}{T_N - 263} \approx -3,0 \cdot 10^{-4}$$

En toute rigueur, chaque taille de particule a sa température de Néel et donc son anisotropie de susceptibilité. Mais nous n'irons pas à ce niveau de détail.

Il se peut que le gel provoque un certain désordre dans l'arrangement des particules ; les valeurs de  $S_{2//}$  et  $\tilde{S}_{2\perp}$  sont peut-être un peu sur-estimées, et  $|\Delta\chi|$  un peu sous-estimée.

### 3.5.2 Evaluation du moment dipolaire

Quant au moment permanent, on vérifie qu'il est bien orienté le long des particules car l'ordonnée à l'origine de l'aimantation orthogonale est négligeable, contrairement à celle de l'aimantation parallèle (fig. 3.13). Le moment que l'on mesure est inférieur à la somme des moments de toutes les particules, car l'entropie s'oppose à ce que tous les moments soient dans le même sens. On peut considérer que toutes les particules sont parallèles au champ à partir de 50 mT (en fait  $S_2 = 0,95$  comme nous avons pu le vérifier à l'E.S.R.F., § 4.3.2). Nous verrons au § 4.3.1 que l'aimantation par particule portant un moment rémanent  $\mu$ , en champ nul et après trempe sous  $B$ , est, au plus bas ordre en champ,  $\mu S_1 = \frac{\mu^2 B}{k_B T}$ . L'aimantation de la suspension prend alors la forme :

$$M = \frac{\phi m}{V_m(\phi \rho_g + (1 - \phi) \rho_o)} \frac{\langle \mu^2 \rangle B}{k_B T}$$

Après une trempe sous  $B = 100 \text{ mT}$ , on mesure  $M \approx 4 \cdot 10^{-8} \text{ A.m}^2$ . On en déduit  $\sqrt{\langle \mu^2 \rangle} \approx 1,43 \cdot 10^{-20} \text{ A.m}^2 \approx 1700 \mu_B$  où  $\mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$  est le magnéton de Bohr.

La dispersion de taille des particules est si grande qu'il faut en tenir compte. Au § 1.4, nous avons introduit un facteur d'échelle  $\nu$  sur la taille des particules, en supposant que les particules avaient les dimensions  $\nu L_a \times \nu L_b \times \nu L_c$  avec la probabilité  $P(\nu)$ .

Par ailleurs on suppose que le moment  $\mu_\nu$  porté par une particule est proportionnel à sa surface,  $\mu_\nu = \mu \nu^2$ . Cela correspond à l'hypothèse que le moment dipolaire des particules est dû à des spins non compensés en surface (§ 1.5.1).

Avec la distribution de taille gaussienne du § 1.4, on trouve que

$$\langle \mu^2 \rangle = \int_0^\infty d\nu P(\nu) \nu^4 \mu^2 = 2,05 \mu^2 \quad (3.17)$$

$$\mu_m = \langle \mu \rangle = \int_0^\infty d\nu P(\nu) \nu^2 \mu = 1,17 \mu \quad (3.18)$$

où  $\mu$  est le moment porté par une particule de dimensions moyennes. Ainsi, la moyenne du moment est  $\mu_m = \langle \mu \rangle \approx 1200 \mu_B$  et le moment d'une particule de dimensions moyennes  $\mu \approx 1000 \mu_B$ .

Nous avons reproduit la même expérience six mois plus tard, avec le même échantillon. L'aimantation par particule après trempe sous 100 mT avait chuté d'un facteur 5, ce qui modifie la valeur de  $\mu_m$  d'un facteur 2. Ceci est probablement dû au vieillissement de la suspension. On peut en effet imaginer que les particules s'agrègent latéralement et tête bêche pour obtenir un moment dipolaire longitudinal aussi faible que possible. On retiendra cependant l'ordre de grandeur suivant :  $\mu \approx 1000 \mu_B$ .

### Ordre de grandeur des moments dipolaire permanent et induit

Pour bien sentir quelles sont les interactions prépondérantes dans le système, nous aurons besoin au § 3.6.3 de connaître l'ordre de grandeur des moments magnétiques permanent et induit portés par une particule.

On vient de voir ci-dessus que la moyenne du dipôle permanent est de l'ordre de  $\mu_m \approx 1200 \mu_B \approx 1,2 \cdot 10^{-20} \text{ A.m}^2$

Quant au dipôle induit par un champ  $B$ , son ordre de grandeur est donné par  $\chi V_m B / \mu_0 \approx 1,5 \cdot 10^{-3} \times 5,6 \cdot 10^{-23} \times 0,1 / (4\pi \cdot 10^{-7}) \approx 800 \mu_B \approx 7,5 \cdot 10^{-21} \text{ A.m}^2$  pour un champ de 0,1 T ( $V_m$  est le volume moyen d'une particule). On a pris comme susceptibilité la moyenne des susceptibilités mesurées à 263 K.

Ainsi, pour un champ de quelques centaines de milliteslas, les deux moments sont du même ordre. Nous utiliserons cette propriété par la suite.

### 3.5.3 Essai de retournement du moment dipolaire des particules

Nous nous sommes demandé si un champ magnétique pouvait faire varier le moment dipolaire longitudinal des particules. Pour cela, nous avons gelé sous 100 mT un échantillon nématique et nous avons appliqué un champ dans le sens opposé au champ

initial. Puis nous avons mesuré le moment en champ nul pour voir si le moment dipolaire des particules s'était retourné. Même sous un champ opposé de 5 T, le moment permanent des particules reste inchangé. Ainsi, dans l'interprétation des phénomènes des § 3.2 à 3.4, nous pourrions considérer que les particules portent un moment indépendant du champ (le champ maximal utilisé est loin d'atteindre 5 T).

### 3.5.4 Mesure du paramètre d'ordre dipolaire de la phase isotrope

L'ordre induit par le champ magnétique dans un cristal liquide est habituellement quadrupolaire. A une augmentation du champ correspond une augmentation du paramètre d'ordre nématique  $S_2$ . Pour un cristal liquide de particules portant des moments permanents, le champ doit créer aussi un ordre dipolaire, c'est-à-dire l'orientation des moments dans le sens du champ. C'est ce type d'ordre qui est observé dans une suspension ferrofluide sous champ magnétique [68]. Nos suspensions semblant être, en quelque sorte, à mi-chemin entre un ferrofluide et un nématique usuel, elles devraient présenter un ordre dipolaire en phase isotrope sous champ magnétique. Nous avons mesuré l'aimantation en champ nul d'une suspension de phase isotrope à la coexistence ( $\phi = 0,055$ ) gelée sous un champ de trempe  $B_t$  (figure 3.14). En champ nul, l'aimantation mesurée sur la suspension gelée est uniquement due aux moments dipolaires des particules. Si la suspension a une densité en particules  $\rho$ , on mesure  $M = \rho \langle \mu \cos \theta \rangle$ . Si on néglige la dispersion de taille et de moment des particules, l'aimantation  $M$  est proportionnelle à  $S_1 = \langle \cos \theta \rangle$ , suivant la relation :

$$M = \rho \mu S_1 \quad (3.19)$$

Sur la courbe obtenue (figure 3.14), on constate que  $S_1$  est positif sur toute la gamme de champ de trempe (les moments dipolaires se tournent en majorité vers le champ).  $S_1$  varie linéairement à champ faible ( $B < 100$  mT), atteint un maximum puis décroît lentement vers 0. Cette courbe sera interprétée au § 3.7.3.

## 3.6 Modèle

Nous avons cherché à modéliser les comportements observés aussi bien en champ statique (§ 3.2 et 3.3) qu'en champ de fréquence élevée (§ 3.4), en tenant compte des caractéristiques magnétiques des particules (§ 1.5 et § 3.5). Notre modèle s'inspire des travaux théoriques qui ont porté sur les cristaux liquides sous champ magnétique [75], ainsi que sur les ferrofluides [68]. Comme nous allons le voir, on peut interpréter l'orientation des aiguilles de goëthite à partir de leurs propriétés d'aimantation induite (comme dans [75]) et "d'aimants permanents" (comme dans [68]).

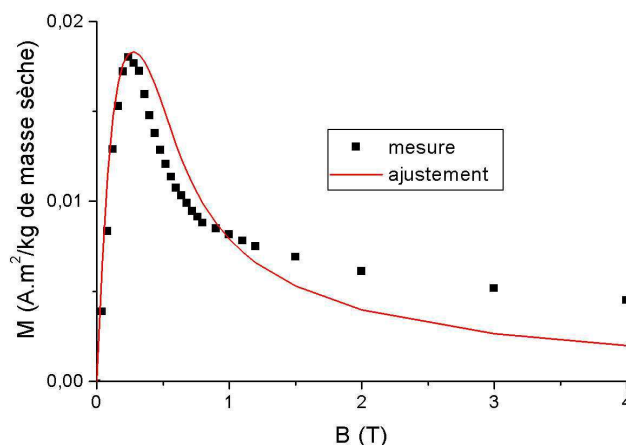


FIG. 3.14 – Aimantation en champ nul d'une suspension isotrope à la coexistence gelée sous des champs de trempe successifs. Détermination du paramètre dipolaire  $S_1$

### 3.6.1 Energie magnétique d'une particule

On suppose pour l'instant que les particules ont des caractéristiques de taille et magnétiques identiques. On prendra en compte la polydispersité au § 3.6.7. Les particules ont un volume  $V$  et portent un moment magnétique  $\vec{\mu}$  suivant leur longueur. Dans les conditions de température et de champ magnétique de nos expériences, ce moment est constant (§ 3.5.2 et 3). Les particules ont en outre une susceptibilité magnétique d'anisotropie  $\Delta\chi$ . Dans le modèle, on traite le cas général,  $\Delta\chi$  peut prendre une valeur quelconque, positive, négative ou nulle, mais on se souviendra que  $\Delta\chi < 0$  pour la goëthite (§ 3.5.1).

On calcule l'énergie magnétique d'une particule soumise à un champ magnétique extérieur  $\vec{H}$ . On utilisera l'induction magnétique imposée,  $B = \mu_0 H$ , dont l'unité (1 T =  $10^4$  G) est plus parlante que celle du champ. On négligera dans la suite l'effet démagnétisant dû à la forme de la particule, ce qu'on justifiera à la fin de ce paragraphe. Le moment de la particule forme un angle  $\theta$  avec le champ. On définit un repère de la particule ( $e_{//}, e_{\perp 1}, e_{\perp 2}$ ) tel que  $\vec{B}$  est dans le plan ( $e_{//}, e_{\perp 1}$ ). Les notations sont reprises sur le schéma de la figure 3.15.

Pour une variation  $d\vec{B}$  du champ magnétique, l'aimantation induite de la particule varie de

$$d\vec{M} = (\chi_{//} \cos \theta e_{//} + \chi_{\perp} \sin \theta e_{\perp 1}) \frac{dB}{\mu_0} \quad (3.20)$$

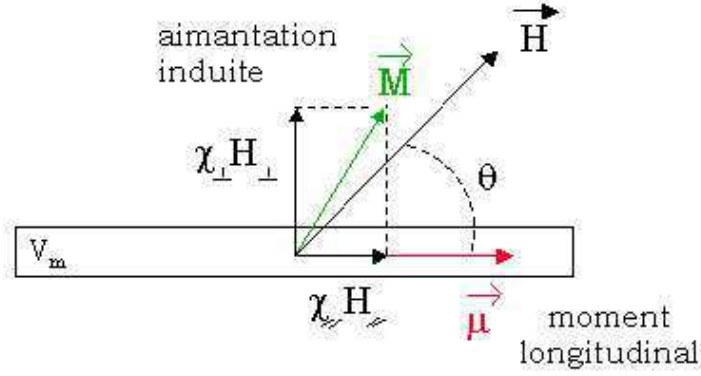


FIG. 3.15 – Particule comme on la considère dans le modèle

L'énergie totale d'interaction de la particule avec le champ varie de :

$$dE_m = -\vec{\mu} \cdot d\vec{B} - (V d\vec{M}) \cdot \vec{B} = -\mu dB \cos \theta - (\chi_{//} \cos^2 \theta + \chi_{\perp} \sin^2 \theta) \frac{VBdB}{\mu_0} \quad (3.21)$$

On intègre cette énergie entre 0 et  $B$ , puis on introduit  $\Delta\chi$  :

$$E_m(\theta) = -\mu B \cos \theta - (\Delta\chi \cos^2 \theta + \chi_{\perp}) \frac{VB^2}{2\mu_0} \quad (3.22)$$

Dans tous les phénomènes d'orientation que nous étudions, à part le cas du champ alternatif, le champ est statique ou quasi-statique. On peut donc considérer que le système minimise son énergie libre en modifiant sa distribution d'orientation à champ constant. Ainsi, on peut ne tenir compte, dans l'énergie, que des termes dépendant de l'orientation. On peut donc supprimer le dernier terme de l'équation 3.22 et donner l'énergie magnétique sous la forme suivante :

$$E_m(\theta) = -\mu B \cos \theta - \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0} B^2 \cos^2 \theta \quad (3.23)$$

On peut utiliser une deuxième forme, en ajoutant un terme indépendant de l'orientation :

$$E_m(\theta) = -\mu B P_1(\cos \theta) - \frac{\Delta\chi V}{3\mu_0} B^2 P_2(\cos \theta) \quad (3.24)$$

où  $P_1(x) = x$  et  $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$  sont les deux premiers polynômes de Legendre.

Cette deuxième forme permet de faire apparaître plus facilement le lien entre l'énergie magnétique d'une particule et les deux premiers paramètres d'ordre d'une suspension, le paramètre dipolaire

$$S_1 = \langle P_1(\cos \theta) \rangle = \langle \cos \theta \rangle \quad (3.25)$$

et le paramètre nématique

$$S_2 = \langle P_2(\cos \theta) \rangle = \left\langle \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (3.26)$$

Ce sont ces deux paramètres que nous calculerons par la suite, car nous avons vu que l'aimantation de la suspension est reliée à  $S_1$  (§ 3.5.4), la diffusion des rayons X et la biréfringence à  $S_2$  (§ 3.2 à 3.4).

La moyenne de l'énergie magnétique (sous sa deuxième forme) sur les orientations possibles de la particule est

$$\langle E_m(\theta) \rangle = -\mu B S_1 - \frac{\Delta\chi V}{3\mu_0} B^2 S_2 \quad (3.27)$$

### Effet démagnétisant de la forme allongée de la particule

On effectue le même type de calcul que précédemment, mais en tenant compte de la forme de la particule. Le champ à l'intérieur de la particule est  $\vec{H}_i = \vec{H} - \vec{N} \cdot \vec{M}$ , où  $\vec{N}$  est le tenseur des facteurs démagnétisants de la particule ( $N_{//}$  et  $N_{\perp}$  sont les facteurs démagnétisants suivant les axes principaux de la particule, ils sont compris entre 0 et 1). On obtient

$$E_m(\theta) = -\mu B \cos \theta \frac{1 + \chi_{//}}{1 + N_{//}\chi_{//}} - \frac{VB^2}{2\mu_0} \cos^2 \theta \left( \frac{\chi_{//}}{(1 + N_{//}\chi_{//})^2} - \frac{\chi_{\perp}}{(1 + N_{\perp}\chi_{\perp})^2} \right) \quad (3.28)$$

Pour la goëthite, les susceptibilités sont de l'ordre de  $10^{-3}$  (§ 3.5.1). Ainsi  $N_{//}\chi_{//}, \chi_{//}$  et  $N_{\perp}\chi_{\perp}$  sont négligeables devant 1. L'effet démagnétisant est donc négligeable.

### 3.6.2 Explication qualitative des phénomènes observés

Ce paragraphe a pour but de faire sentir "avec les mains" la cause des phénomènes observés. On ne tient compte ici que de l'énergie d'interaction des particules avec le champ magnétique, en oubliant les interactions de cœur dur, dipolaires et de Van der Waals. Les calculs des paragraphes qui suivront seront moins qualitatifs.

#### Champ statique

L'énergie magnétique des particules (éq. 3.23) comporte deux termes dont l'importance relative varie avec l'intensité du champ magnétique. Comparons l'ordre de grandeur des facteurs  $\mu$  et  $|\Delta\chi|V/(2\mu_0)$

$$\mu \approx 1000\mu_B \approx 10^{-20} \text{ A.m}^2 \quad (3.29)$$

$$\frac{|\Delta\chi|V}{2\mu_0} \approx \frac{3 \cdot 10^{-4} \times 3,8 \cdot 10^{-23}}{2 \times 4\pi \cdot 10^{-7}} \approx 5 \cdot 10^{-21} \text{ A.m}^2 \cdot \text{T}^{-1} \quad (3.30)$$

(voir § 1.4.5 pour  $V$ , § 3.5 pour  $\Delta\chi$  et  $\mu$ )

Les facteurs des deux termes de l'énergie magnétique sont du même ordre de grandeur. Ainsi on peut raisonner directement sur la valeur de  $B$  et de  $B^2$  pour savoir quel terme domine.

i) A champ faible, le terme d'aimantation induite, en  $B^2$  est petit devant le terme du moment permanent, en  $B$ . L'énergie  $E_m(\theta) \approx -\mu B \cos \theta$  est minimale pour  $\theta = 0$  c'est-à-dire que les particules s'orientent de manière à aligner leur moment dipolaire  $\vec{\mu}$  le long du champ magnétique.

ii) A champ fort, c'est l'autre terme qui domine. L'énergie  $E_m(\theta) \approx +\frac{|\Delta\chi|VB^2}{2\mu_0} \cos^2 \theta$  est minimale pour  $\theta = \pi/2$ . Les particules s'orientent perpendiculairement au champ magnétique.

Ce changement de comportement correspond à ce qui a été observé aux § 3.2 et 3.3.

Le basculement a lieu lorsque les aimantations totales (somme du moment permanent et de l'aimantation induite) d'une particule alignée le long du champ et d'une particule orthogonale au champ sont égales (fig. 3.16). Cela correspond à

$$\mu + \frac{\chi_{//}VB}{\mu_0} = \frac{\chi_{\perp}VB}{\mu_0} \quad (3.31)$$

ou encore

$$B = \frac{\mu\mu_0}{|\Delta\chi|V} \quad (3.32)$$

Ce champ de basculement est de l'ordre de  $10^{-20} \times 4\pi 10^{-7} / (3.10^{-4} \times 3, 8.10^{-23}) \approx 1, 1$  T. Or le basculement intervient vers 200 mT. L'ordre de grandeur est correct (nous n'avons pas tenu compte de la polydispersité).

### Champ de fréquence élevée

Pour un champ magnétique alternatif de fréquence assez élevée, les particules, n'ayant plus le temps de se réorienter au gré des variations du champ, prennent une orientation moyenne invariante dans le temps. L'énergie magnétique d'une particule est alors invariante dans le temps et l'équation 3.22 peut s'écrire

$$\bar{E}_m(\theta) = -\mu\bar{B} \cos \theta + \frac{|\Delta\chi|V}{2\mu_0} \bar{B}^2 \cos^2 \theta - \frac{\chi_{\perp}V}{2\mu_0} \bar{B}^2 \quad (3.33)$$

où  $\bar{x}$  représente la moyenne temporelle de la grandeur  $x$ . Le dernier terme n'a aucune influence sur l'orientation, on le supprime. La moyenne du champ est nulle ( $\bar{B} = 0$ ), celle de son carré est  $\bar{B}^2 = B_{eff}^2$ . L'énergie magnétique ne comporte plus que le terme d'aimantation induite.

$$\bar{E}_m(\theta) = \frac{|\Delta\chi|V}{2\mu_0} B_{eff}^2 \cos^2 \theta \quad (3.34)$$

Les particules s'orientent donc perpendiculairement au champ. C'est ce qui a été observé au § 3.4.

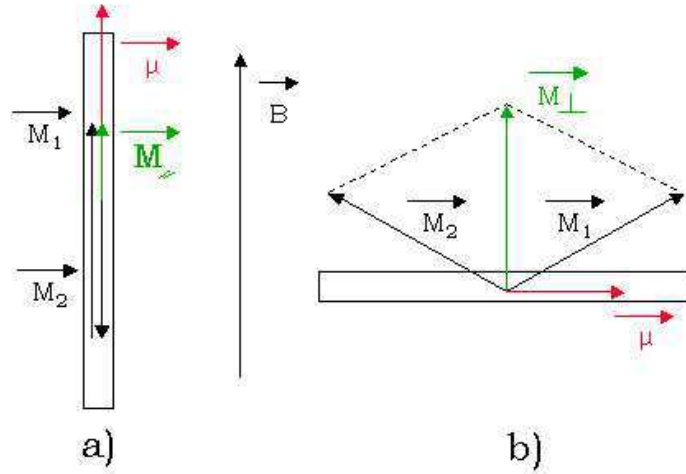


FIG. 3.16 – Seuil de basculement des particules : a) particule alignée avec le champ magnétique; b) particule orthogonale au champ

### 3.6.3 Énergie libre de la suspension

On considère dans les paragraphes qui suivent que le champ magnétique est constant. Nous étudierons le cas du champ alternatif au § 3.6.6.

Certains auteurs ont introduit dans les modèles d'Onsager [54, 76] et de Lee [56] l'énergie d'interaction des particules avec le champ magnétique, dans le cas de particules de susceptibilité magnétique anisotrope, ne comportant pas de moment magnétique permanent. Nous nous inspirons de leurs travaux. Auparavant, nous allons montrer que les interactions dipolaires (dipôle permanent-dipôle permanent, dipôle induit-dipôle permanent, dipôle induit-dipôle induit) sont négligeables devant les interactions entre les dipôles et le champ en phase isotrope aux champs auxquels nous travaillons ( $B < 1$  T). Pour ce qui est des forces de Van der Waals, elles sont assez difficiles à évaluer du fait de l'orientation des particules. On peut remarquer que si elles étaient prépondérantes, les suspensions sédimenteraient.

#### Interactions dipôle-dipôle

L'énergie d'interaction entre deux dipôles magnétiques  $\vec{\mu}_1$  et  $\vec{\mu}_2$  séparés par  $\vec{r}$  a pour expression

$$W = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \left( \vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3 \frac{(\vec{\mu}_1 \cdot \vec{r})(\vec{\mu}_2 \cdot \vec{r})}{r^2} \right) \approx \frac{\mu_0 \mu_1 \mu_2}{4\pi r^3} \quad (3.35)$$

On la compare à l'énergie d'interaction directe entre la particule et le champ ( $E_m$ ). On a vu au § 2.3.3 que la distance moyenne entre particules dans la phase isotrope à



la coexistence est de l'ordre de  $r = 55$  nm. Dans des suspensions plus diluées, cette distance est supérieure. On a vu au § 3.5 que les dipôles en présence sont le dipôle permanent  $\mu \approx 10^{-20}$  A.m<sup>2</sup> et le dipôle induit  $\chi VB/\mu_0 \approx 10^{-3} \times 3,8 \cdot 10^{-23}/(4\pi \cdot 10^{-7}) \approx 3 \cdot 10^{-20} \times B$  A.m<sup>2</sup>

A champ faible ( $B \ll 100$  mT), le dipôle induit, proportionnel à  $B$  est négligeable devant le dipôle permanent. On compare les interactions  $W$  entre dipôles permanents et  $E_m$  entre le dipôle permanent et le champ

$$\mu_1 = \mu_2 = \mu \quad (3.36)$$

$$\frac{W}{k_B T} \approx \frac{\mu_0 \mu^2}{4\pi r^3 k_B T} \approx 1,5 \cdot 10^{-5} \quad (3.37)$$

$$\frac{E_m}{k_B T} \approx \frac{\mu B}{k_B T} \approx 2,5 B \quad (3.38)$$

$$\frac{W}{E_m} \approx 6 \cdot 10^{-6} B^{-1} \quad (3.39)$$

Pour  $B \geq 1$  mT, l'interaction dipolaire est négligeable devant l'interaction du moment permanent avec le champ. Nous ne travaillons jamais en-dessous de ce champ.

A champ fort ( $B \gg 100$  mT), le dipôle induit domine. On compare les interactions  $W$  entre dipôles induits et  $E_m$  entre le dipôle induit et le champ

$$\mu_1 = \mu_2 = \frac{\chi VB}{\mu_0} \quad (3.40)$$

$$\frac{W}{k_B T} \approx \frac{\mu_0 (\chi VB/\mu_0)^2}{4\pi r^3 k_B T} \approx 2 \cdot 10^{-4} B^2 \quad (3.41)$$

$$\frac{E_m}{k_B T} \approx \frac{|\Delta\chi| VB^2}{\mu_0 k_B T} \approx 1,5 B^2 \quad (3.42)$$

$$\frac{W}{E_m} \approx 10^{-4} \quad (3.43)$$

Là encore, l'interaction dipolaire est négligeable devant l'interaction entre les particules et le champ.

On en conclut que, dans la phase isotrope, les interactions dipolaires sont négligeables devant l'entropie des particules ( $\approx k_B T$ ) et surtout devant l'interaction directe entre la particule et le champ magnétique. On peut s'attendre à ce que cette dernière devienne prépondérante, devant l'entropie, pour les champs élevés ( $B \approx 1$  T).

### Approximation quadrupolaire pour l'interaction de cœur dur

A l'énergie libre du modèle d'Onsager vue au chapitre 2 (éq. 2.1), nous ajoutons un terme, l'énergie magnétique des particules, suivant en cela la démarche de Straley puis

de Fraden [75, 56] :

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \ln \rho - 1 + \langle \ln f(\theta) \rangle + \frac{1}{2k_B T} \langle E_{exc}(f, \Omega) \rangle + \frac{1}{k_B T} \langle E_m(\theta) \rangle \quad (3.44)$$

Pour le terme de volume exclu, nous avons changé de notation, pour écrire l'interaction sous la forme d'un champ moyen  $E_{exc}(f, \Omega)$  subi par une particule d'orientation  $\Omega$  :

$$F_{exc} = \frac{N}{2} \langle E_{exc}(f, \Omega) \rangle \quad (3.45)$$

Nous avons au § 2.2.2 l'expression de l'interaction de volume exclu dans le cadre du modèle de Lee [51] (éq. 2.13). On peut la réécrire sous une forme plus condensée qui rendra les équations suivantes plus lisibles :

$$E_{exc}(f, \Omega) = \frac{32}{\pi} k_B T \tilde{\phi} \langle |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| \rangle \quad (3.46)$$

où  $\gamma(\Omega, \Omega')$  est l'angle entre deux particules orientées suivant  $\Omega = (\theta, \psi)$  et  $\Omega'$  (§ 2.2.1),

$$\tilde{\phi} = \frac{\phi_{eff}}{\phi_{eff}^*} \frac{1 - \frac{3}{4}\phi_{eff}}{(1 - \phi_{eff})^2} \quad (3.47)$$

est une fraction volumique réduite et

$$\phi_{eff}^* = \frac{16V_{eff}}{\pi L^2 D_{eff}} \quad (3.48)$$

est la fraction volumique à laquelle la phase isotrope est absolument instable dans le modèle d'Onsager (c'est la fraction volumique de la spinodale [53, 56]). Rappelons que dans le cadre du modèle d'Onsager, on écrirait

$$\tilde{\phi} = \frac{\phi_{eff}}{\phi_{eff}^*} = \frac{\phi}{\phi^*} \quad (3.49)$$

Kayser et Raveché ont effectué un développement en série de Legendre de l'interaction de cœur dur à deux particules  $E_{exc}$ , ce qui permet d'obtenir une expression analytique approchée pour l'énergie libre [77]. En se limitant à l'ordre quadrupolaire,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' |\sin \gamma(\Omega, \Omega')| = \frac{\pi}{4} (1 - \frac{5}{8} P_2(\cos \theta) P_2(\cos \theta')) \quad (3.50)$$

où  $\Omega = (\theta, \psi)$  est la direction dans laquelle pointe une particule.

En ne gardant que les termes dépendant de l'orientation et à l'ordre quadrupolaire, l'énergie de volume exclu s'écrit

$$E_{exc}(f, \Omega) = -5k_B T \tilde{\phi} S_2 P_2(\cos \theta) \quad (3.51)$$

A l'ordre suivant [78],

$$E_{exc}(f, \Omega) = -5k_B T \tilde{\phi}(S_2 P_2(\cos \theta)) + \frac{9}{40} S_4 P_4(\cos \theta) \quad (3.52)$$

On peut montrer que les paramètres d'ordre pairs  $S_{2n}$  décroissent quand  $n$  augmente. Ainsi, nous nous limiterons à l'ordre quadrupolaire pour lequel l'énergie libre s'écrit

$$\frac{F}{Nk_B T} = \frac{F_0}{Nk_B T} + \int d\Omega f(\theta) \ln(4\pi f(\theta)) - \frac{\mu B}{k_B T} S_1 - \frac{\Delta\chi V B^2}{3\mu_0 k_B T} S_2 - \frac{5\tilde{\phi}}{2} S_2^2 \quad (3.53)$$

L'énergie libre comporte donc des termes indépendants de l'orientation, l'énergie d'interaction directe des particules avec le champ magnétique et une approximation pour l'énergie de volume exclu.

On remarquera que cette façon de procéder est un peu hybride : on a effectué un développement en polynômes de Legendre du volume exclu, sans effectuer un développement identique pour l'énergie. On pourrait faire un développement de tous les termes. On arriverait à un polynôme en  $S_1$  et  $S_2$ . C'est ainsi que certains auteurs ont procédé pour déterminer le paramètre d'ordre nématique de la phase isotrope de virus de la mosaïque du tabac [56]. Mais dans leur cas,  $S_1$  était nul. Ici  $S_1$  et  $S_2$ , tous deux fonctions du champ, ne sont pas des variables de dérivation indépendantes. Par contre, à température fixée, on peut dériver l'énergie libre par rapport à  $\mu/k_B T$  et  $\Delta\chi V/(3\mu_0 k_B T)$ . C'est ainsi que nous allons pouvoir calculer la distribution d'orientation et les paramètres d'ordre dipolaire et nématique, en fonction du champ magnétique et de la fraction volumique.

### 3.6.4 Distribution d'orientation

En effectuant une dérivée fonctionnelle de l'énergie libre  $F$  (éq. 3.44) par rapport à la distribution d'orientation  $f$ , on obtient [76] :

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_{exc}(f, \Omega) + E_m(\theta)}{k_B T}} \quad (3.54)$$

Dans le cadre de l'approximation quadrupolaire pour l'interaction de cœur dur,

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp \left[ \frac{\mu B}{k_B T} \cos \theta + \left( \frac{\Delta\chi V B^2}{3\mu_0 k_B T} + 5\tilde{\phi} S_2 \right) P_2(\cos \theta) \right] \quad (3.55)$$

On introduit les notations suivantes pour simplifier les formules :

$$K = \frac{\mu B}{k_B T} = K_0 B \quad (3.56)$$

est le facteur du terme dipolaire dû au moment permanent des particules (toujours positif),

$$J = \frac{\Delta\chi V B^2}{3\mu_0 k_B T} = J_0 B^2 \quad (3.57)$$

est le facteur du terme d'aimantation induite ( $J$  est positif ou négatif suivant le signe de  $\Delta\chi$ ).

On écrit donc la distribution sous la forme implicite ( $S_2$  dépend de  $f$ ) :

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} e^{K_0 B \cos \theta + (J_0 B^2 + 5\tilde{\phi} S_2) P_2(\cos \theta)} \quad (3.58)$$

$Z$  est la fonction de partition. Elle permet de normaliser  $f$ .

### 3.6.5 Paramètres d'ordre en champ statique

Pour l'instant, on néglige l'interaction de cœur dur :  $\tilde{\phi} = 0$ . Il faut distinguer deux cas, suivant le signe de  $\Delta\chi$  :

Si  $\Delta\chi < 0$ ,

$$Z = 2\pi \sqrt{\frac{\pi}{6|J|}} \left( \operatorname{erf} \frac{-3J + K}{\sqrt{6|J|}} - \operatorname{erf} \frac{3J + K}{\sqrt{6|J|}} \right) e^{-\frac{J}{2} - \frac{K^2}{6J}} \quad (3.59)$$

Si  $\Delta\chi > 0$ ,

$$Z = 2\pi \sqrt{\frac{\pi}{6J}} \left( \operatorname{erfi} \frac{-3J + K}{\sqrt{6J}} - \operatorname{erfi} \frac{3J + K}{\sqrt{6J}} \right) e^{-\frac{J}{2} - \frac{K^2}{6J}} \quad (3.60)$$

où  $\operatorname{erfi} x = \operatorname{erf} ix / i$

Grâce à l'expression analytique implicite de  $f$ , on peut calculer les paramètres d'ordre  $S_i = \langle P_i(\cos \theta) \rangle = 2\pi \int_0^\pi d\theta \sin \theta f(\theta) P_i(\cos \theta)$  en dérivant  $f$  par rapport à  $K_0$ , à  $J_0$  et  $T$  constants, et en dérivant  $f$  par rapport à  $J_0$ , à  $K_0$  et  $T$  constants.

#### Cas général

On obtient les expressions implicites suivantes pour les deux premiers paramètres d'ordre.

$$S_1 = -\frac{K}{3J} + 4\pi \frac{\sinh K}{3JZ} e^J \quad (3.61)$$

$$S_2 = -\frac{1}{2} - \frac{1}{2J} + \frac{K^2}{6J^2} + 2\pi \frac{3J \cosh K - K \sinh K}{3J^2 Z} e^J \quad (3.62)$$

Avant de discuter l'allure des courbes  $S_1(B, \phi)$  et  $S_2(B, \phi)$ , nous allons aborder le cas plus simple des champs faibles.

### Développement limité à champ faible

Un développement limité à l'ordre 2 en  $B$  ( $K$  est proportionnel à  $B$  et  $J$  à  $B^2$ ) des équations 3.61 et 3.62 donne

$$S_1 = \frac{K_0}{3}B \quad (3.63)$$

$$S_2 = \frac{1}{15}(3J_0 + K_0^2)B^2 \quad (3.64)$$

On réintroduit maintenant le volume exclu, et on effectue un développement limité de  $f$  au premier ordre en  $\tilde{\phi}$  et au deuxième ordre en  $B$ .

$$f(\theta) \approx f^0(\theta)(1 + 5\tilde{\phi}S_2(B)P_2(\cos\theta)) \quad (3.65)$$

où  $^0$  désigne des valeurs en champ nul.

$$S_1(B) \approx S_1^0 S_2(B) \approx S_2^0 + 5\tilde{\phi}S_2(B) \langle P_2^2 \rangle^0 = S_2^0 + \tilde{\phi}S_2(B) \quad (3.66)$$

$$(3.67)$$

Finalement, à l'ordre 2 en  $B$ ,

$$S_1 = \frac{K_0}{3}B = \frac{\mu B}{3k_B T} \quad (3.68)$$

$$S_2 = \frac{1}{15(1-\tilde{\phi})}(3J_0 + K_0^2)B^2 = \frac{\frac{\Delta\chi V}{\mu_0 k_B T} + \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^2}{15(1-\tilde{\phi})}B^2 \quad (3.69)$$

Comme on s'y attendait, le paramètre dipolaire est impair en champ magnétique et le paramètre nématique est pair. Cela correspond bien aux symétries du système : un tenseur d'ordre 1 change de signe lorsque l'on retourne le champ magnétique, alors qu'un tenseur d'ordre 2 reste invariant par cette transformation.

On remarquera qu'à champ faible,  $S_1$  est à peu près trois fois plus faible dans la phase isotrope que dans le nématique ( $S_1 = \frac{\mu B}{k_B T}$ , voir § 3.5.2). On retrouve le résultat classique en physique statistique : l'isotropie introduit un facteur 1/3 par rapport à un système où il existe une direction privilégiée, ici celle du directeur nématique.

Au dénominateur, la dépendance en fraction volumique de  $S_2$  est la même que celle des cristaux liquides comme le virus de la mosaïque du tabac [56].

Certains auteurs ont déjà pris en compte conjointement un moment dipolaire et une anisotropie quadrupolaire, mais c'était pour décrire les propriétés de suspensions diluées de polymères chargés sous champ électrique (l'analogie entre les champs magnétique et électrique est très forte) [74]. Ils étaient arrivés au même résultat, mais sans la dépendance en fraction volumique qui est le signe de l'approche de la transition isotrope-nématique.

### Allure des paramètres d'ordre en fonction du champ

Le modèle présenté ici va plus loin que les modèles au second ordre en champ magnétique présentés dans la littérature, puisqu'il donne l'évolution pour des valeurs quelconques du champ. Discutons donc maintenant l'allure des courbes  $S_1(B)$  et  $S_2(B)$ . Pour simplifier, nous nous plaçons dans le cas où le volume exclu est négligeable.

$S_1$  comme  $S_2$  sont nuls en l'absence de champ magnétique. Leur évolution avec le champ présente différents cas. Rappelons que  $\mu$  est positif ou nul, alors que  $\Delta\chi$  peut être aussi bien positif que négatif ou nul.

Les cas pour l'évolution de  $S_1$  sont les suivants (fig. 3.17a) :

i)  $\mu$  est nul :  $S_1$  est identiquement nul. C'est le cas des cristaux liquides lyotropes connus à ce jour, qui ne présentent pas d'ordre dipolaire [56, 75].

ii)  $\mu \neq 0$ ,  $\Delta\chi \geq 0$  :  $S_1$  croît et sature à 1. C'est le cas des ferrofluides, pour lesquels l'effet de  $\Delta\chi$  est négligeable devant celui de  $\mu$  [68].

iii)  $\mu \neq 0$ ,  $\Delta\chi < 0$  :  $S_1$  croît, présente un pic puis décroît vers 0 (cas de la goëthite).

$S_2$  présente trois cas (fig. 3.17b) :

i)  $\frac{\Delta\chi V}{\mu_0 k_B T} + \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^2 \geq 0$  et  $\Delta\chi \geq 0$  :  $S_2$  croît et sature à 1. Ce cas englobe celui des ferrofluides, pour lequel  $\Delta\chi$  est négligeable [68].

ii)  $\frac{\Delta\chi V}{\mu_0 k_B T} + \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^2 > 0$  et  $\Delta\chi < 0$  :  $S_2$  croît, présente un pic, puis décroît et sature à  $-\frac{1}{2}$ . Ce cas est celui des suspensions de goëthite que nous avons étudiées.

iii)  $\frac{\Delta\chi V}{\mu_0 k_B T} + \left(\frac{\mu}{k_B T}\right)^2 < 0$ , ce qui suppose que  $\Delta\chi < 0$  :  $S_2$  décroît et sature à  $-\frac{1}{2}$ . Ce cas englobe celui des cristaux liquides lyotropes d'anisotropie de susceptibilité négative connus à ce jour, qui ne portent pas de moment magnétique en champ nul [56].

### Retour sur la distribution d'orientation

Revenons à partir de maintenant au cas particulier de particules portant un moment et d'anisotropie négative (cas de la goëthite). La distribution d'orientation des particules permet de calculer l'intensité diffusée lors d'une expérience de diffusion de rayons X aux petits angles.

Pour simplifier, on suppose que le terme de volume exclu est négligeable. On a alors la distribution d'orientation suivante (éq. 3.55).

$$f(\theta) = \frac{1}{Z} \exp \left[ \frac{\mu B}{k_B T} \cos \theta - \frac{|\Delta\chi| V B^2}{3\mu_0 k_B T} P_2(\cos \theta) \right] = \frac{1}{Z} e^{K \cos \theta - |J| P_2(\cos \theta)} \quad (3.70)$$

Cette distribution d'orientation présente un pic en  $\theta = 0$  pour  $K \geq 3|J|$ , c'est-à-dire au champs faibles ( $B \leq \frac{\mu_0 \mu}{|\Delta\chi| V}$ ).

Aux champs plus élevés,  $f$  présente un pic pour  $\cos \theta_{max} = \frac{K}{3|J|}$ .

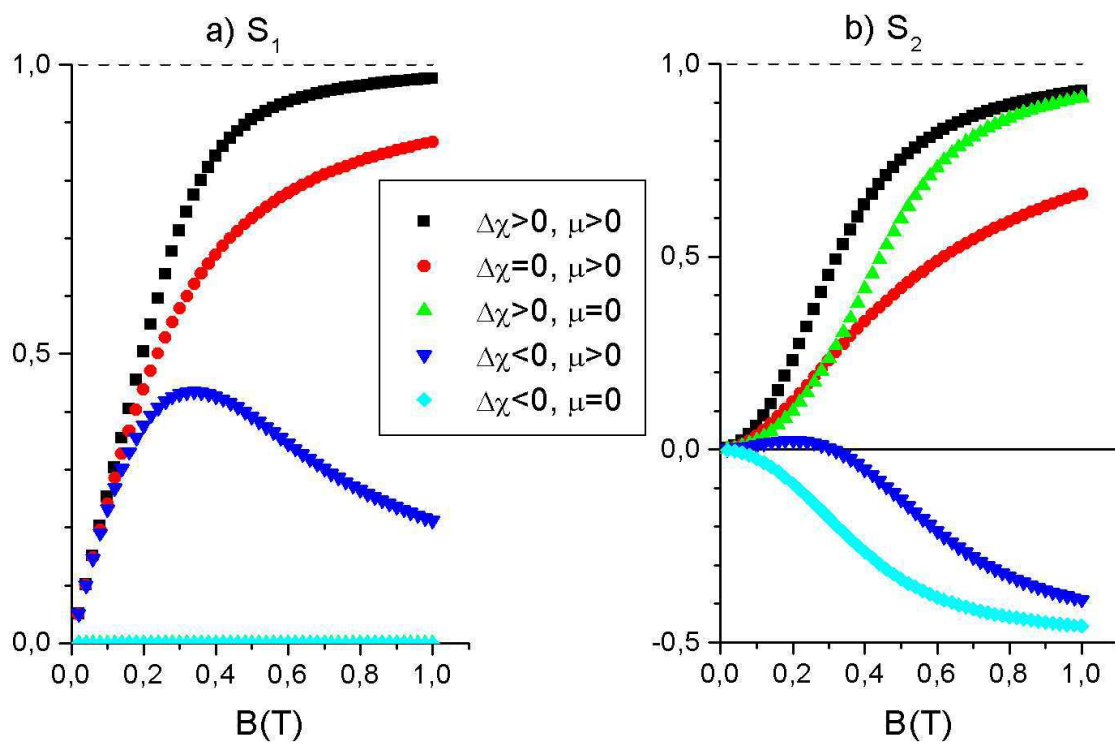


FIG. 3.17 – Les différentes courbes possibles pour a)  $S_1$  et b)  $S_2$  en fonction des paramètres  $\mu$  et  $\Delta\chi$

$\theta_{max}$  varie continûment entre 0 et  $\frac{\pi}{2}$  quand le champ croît. Cela signifie que les vecteurs unitaires  $\vec{m}$  qui donnent la direction et le sens de chaque particule s'orientent préférentiellement sur un cône de demi-angle  $\theta_{max}$ .

On peut calculer le profil azimuthal de l'intensité diffusée grâce à la formule de Leadbetter (éq. 2.32, § 2.3.3) que nous rappelons ici, où  $\theta$  et  $\psi$  ont pour référence la direction du champ magnétique :

$$I(\psi) = \frac{C(q)}{2} \int_{\psi}^{\pi/2} d\theta \sin \theta \frac{f(\theta) + f(\pi - \theta)}{\cos^2 \psi \sqrt{\tan^2 \theta - \tan^2 \psi}} \quad (3.71)$$

où  $C(q)$  est une fonction du module du vecteur de diffusion, constant le long du profil azimuthal.

A champ faible, d'après le modèle, le cliché de diffusion est anisotrope, la diffusion est renforcée suivant la direction  $\psi = \pm \frac{\pi}{2}$ .

A champ plus fort, la diffusion est renforcée suivant deux directions formant un angle  $\psi$  proche de  $\frac{\pi}{2} - \theta_{max}$ . C'est la signature d'une distribution d'orientation conique.

A champ très fort, la diffusion est renforcée en  $\psi = 0$ , c'est-à-dire que les pics fusionnent deux par deux.

Au § 3.7, nous comparerons ces résultats du modèle avec les mesures expérimentales.

### 3.6.6 Paramètres d'ordre en champ de fréquence élevée

Nous avons traité en détail le cas d'un champ magnétique statique. Voyons maintenant le cas d'un champ magnétique alternatif. L'énergie magnétique s'écrit de la façon suivante (éq. 3.34) :

$$\bar{E}_m(\theta) = \frac{|\Delta\chi|V}{2\mu_0} B_{eff}^2 \cos^2 \theta \quad (3.72)$$

ou encore

$$\bar{E}_m(\theta) = \frac{|\Delta\chi|V}{3\mu_0} B_{eff}^2 P_2(\cos \theta) \quad (3.73)$$

Tout se passe donc comme si l'on appliquait un champ statique  $B_{eff}$  à une suspension de particules de moment  $\mu$  nul. Le paramètre d'ordre dipolaire est donc nul. On obtient immédiatement l'expression implicite du paramètre d'ordre nématique en remplaçant  $K$  par 0 et  $J$  par  $\frac{|\Delta\chi|V}{3\mu_0} B_{eff}^2$  dans l'équation 3.62. En particulier, à champ faible,

$$S_2 = \frac{1}{5(1 - \tilde{\phi})} J_0 B_{eff}^2 = \frac{\Delta\chi V}{15\mu_0 k_B T (1 - \tilde{\phi})} B_{eff}^2 \quad (3.74)$$

Le paramètre d'ordre nématique décroît avec le champ et sature à  $-\frac{1}{2}$ .



### 3.6.7 Polydispersité

Dans le cadre de son étude des ferrofluides, Bacri a étudié l'influence de la polydispersité des particules sur deux effets, la biréfringence et l'aimantation de la suspension [68, 79]. Sa méthode consiste à considérer que l'effet de la suspension est la superposition linéaire des effets de suspensions élémentaires monodisperses. Nous utilisons la même méthode, en utilisant la statistique de taille du § 1.4.5. On suppose que les particules ont des dimensions homothétiques, variant d'un facteur  $\nu$  autour de la moyenne. Le nombre de particules de taille  $\nu$  est donné par la statistique gaussienne  $P(\nu)$  (de moyenne 1 et d'écart-type  $\sigma=0,4$ ) introduite au § 1.4.5.

On a alors

$$M = \int_0^\infty d\nu P(\nu) M_\nu \quad (3.75)$$

$$\Delta n = \int_0^\infty d\nu P(\nu) \Delta n_\nu \quad (3.76)$$

où  $M_\nu$  et  $\Delta n_\nu$  sont l'aimantation et la biréfringence qu'auraient des suspensions monodisperses de particules de taille  $\nu$ , de moment  $\mu_\nu$  et de volume  $V_\nu$ .

Rappelons la dépendance en  $\nu$  du moment  $\mu_\nu$  et du volume  $V_\nu$  des particules. On suppose que les particules ont des dimensions homothétiques,

$$V_\nu = V\nu^3 \quad (3.77)$$

où  $V$  est le volume d'une particule ayant les dimensions moyennes, à ne pas confondre avec  $V_m = 1,49V$ , le volume moyen des particules (§ 1.4.5).

On fait l'hypothèse que le moment  $\mu_\nu$  varie comme la surface des particules, c'est-à-dire

$$\mu_\nu = \mu\nu^2 \quad (3.78)$$

où  $\mu$  est le moment d'une particule de dimensions moyennes. En effet, le moment longitudinal de la goëthite est toujours présenté comme un effet de surface [42], dans la tradition du ferrimagnétisme des petites particules [44]. En utilisant les relations linéaires entre l'aimantation  $M$  et  $S_1$  (éq. 3.19), ainsi qu'entre la biréfringence  $\Delta n$  et  $S_2$  (éq. 3.1), on arrive finalement à

$$M(B) = \frac{\phi}{V_m} \mu \int_0^\infty d\nu P(\nu) \nu^2 S_1(\nu^3 J, \nu^2 K) \quad (3.79)$$

$$\Delta n(B) = \phi \Delta n_{sat} \frac{V}{V_m} \int_0^\infty d\nu P(\nu) \nu^3 S_2(\nu^3 J, \nu^2 K) \quad (3.80)$$

où  $J$  et  $K$  s'expriment en fonction des paramètres d'une particule de dimensions moyennes (équations 3.56 et 3.57).

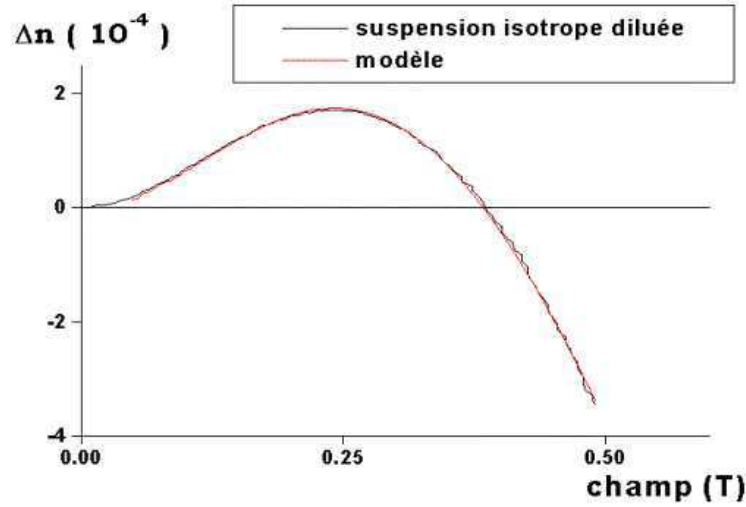


FIG. 3.18 – Ajustement de la biréfringence d’une suspension isotrope de fraction volumique  $\phi = 3,63\%$ , sans tenir compte de la polydispersité.

En toute rigueur, séparer les contributions des particules de différentes tailles signifie que l’on considère que les particules sont indépendantes. Ainsi, la superposition linéaire n’est valable que dans les suspensions diluées, dans lesquels le comportement individuel des particules domine et dans lesquelles on néglige l’effet du volume exclu.

Nous allons utiliser cette méthode, qui a donné d’excellents résultats sur les ferrofluides [68, 79], pour interpréter nos résultats.

## 3.7 Discussion des résultats

### 3.7.1 Biréfringence en fonction du champ magnétique

#### Sans tenir compte de la dispersion de taille

On cherche à ajuster les mesures de biréfringence  $\Delta n(B)$  grâce à la relation entre  $\Delta n$  et  $S_2$  (éq. 3.1) et l’expression de  $S_2$  en fonction de  $J$  et  $K$  (éq. 3.62). Nous utilisons l’expression suivante,

$$\Delta n \approx \Delta n_0(\phi) S_2(J, K) \quad (3.81)$$

où  $J$  et  $K$  sont donnés par les éq. 3.57 et 3.56, ce qui revient à supposer que, dans l’expression de  $S_2$ , la contribution du volume exclu peut se factoriser comme c’est le cas à champ faible (éq. 3.69).

Cette hypothèse revient à supposer que l’interaction de cœur dur déforme peu la courbe de  $S_2$ . C’est très probable aux faibles fractions volumiques, pour lesquelles l’effet

du volume exclu est faible, mais cela devient délicat près de la transition isotrope-nématique.

On ajuste les courbes de la biréfringence entre 0 et 0,5 T avec pour paramètres  $\Delta n_0$ ,  $J(B)$  et  $K(B)$ . De fait, l'ajustement est très bon à toutes les fractions volumiques (fig. 3.18). On déduit des paramètres d'ajustement  $\Delta\chi \approx -3.10^{-3}$ ,  $\mu \approx 4000 \mu_B$ . Ainsi le modèle semble décrire correctement l'évolution de la biréfringence en fonction du champ magnétique. Mais les paramètres déterminés par l'ajustement diffèrent d'un ordre de grandeur par rapport aux mesures de  $\Delta\chi$  et  $\mu$  présentées aux § 3.5.1 et 2. La valeur de  $\Delta\chi$  est si élevée qu'elle n'est pas physique. Il s'avère donc nécessaire de tenir compte de la dispersion de taille et de moment des particules pour tirer des ajustements des valeurs des paramètres plus vraisemblables.

### En tenant compte de la dispersion de taille

Pour ne pas saturer les capacités de calcul de l'ordinateur, au lieu de prendre une distribution de taille continue, on modélise la distribution de taille par la superposition de 25 suspensions de particules de paramètre de taille caractéristique  $\lambda_i = i/10$  pour  $1 \leq i \leq 25$ .

L'ajustement de la biréfringence en fonction du champ magnétique est aussi bon que lorsque nous n'avons pas introduit la dispersion de taille. L'ajustement donne  $\mu$  compris entre 600 et 1000  $\mu_B$ ,  $\Delta\chi$  comprise entre  $-3.10^{-4}$  et  $-8.10^{-4}$ . Ces valeurs sont du même ordre que celles que nous avons mesurées au magnétomètre au § 3.5.2 ( $\mu = 1000 \mu_B$ ,  $\Delta\chi = -3.10^{-3}$ ). Ainsi, lorsqu'on tient compte de la dispersion de taille des particules, le modèle décrit bien les observations expérimentales, avec des paramètres cohérents avec les mesures antérieures.

## 3.7.2 Biréfringence sous champ faible en fonction de la fraction volumique

### Basse fréquence

A champ faible, la biréfringence prend la forme suivante (éq. 3.69) :

$$\Delta n = \phi \Delta n_{sat} \frac{\frac{\Delta\chi V_m}{\mu_0 k_B T} + \frac{\langle \mu^2 \rangle}{(k_B T)^2}}{15 \left(1 - \frac{\phi}{\phi^*}\right)} B^2 \quad (3.82)$$

On dispose de deux séries de mesures faites à un an d'intervalle sur les montages des fig. B.1 et B.3. On ajuste les courbes de biréfringence par des paraboles en  $B^2$  pour  $|B| \leq 100$  mT pour la première série (fig. 3.6), et  $|B| \leq 37$  mT pour la deuxième série. Puis on trace  $\phi B^2 / \Delta n$  en fonction de  $\phi$  (fig. 3.8). On ajuste la courbe par  $\phi B^2 / \Delta n = \alpha(1 - \phi/\phi^*)$

où

$$\alpha = \frac{15}{\Delta n_{sat} \left( \frac{\Delta \chi V_m}{\mu_0 k_B T} + \frac{\langle \mu^2 \rangle}{(k_B T)^2} \right)} \quad (3.83)$$

On détermine  $\alpha$  et  $\phi^*$  pour les deux séries.

On trouve  $\phi^* \approx 6\%$  dans les deux cas. Nous avons vu au § 3.6.3 l'expression théorique de  $\phi_{eff}^*$  dans le modèle d'Onsager (éq. 3.48), dont on peut déduire l'expression théorique de la fraction volumique réelle  $\phi^*$ . Pour des sphérocyindres de longueur  $L = 125$  nm, de diamètre  $D = 25$  nm et de diamètre effectif  $D_{eff} = 40$  nm, la valeur théorique de  $\phi^*$  est de l'ordre de 60 %, ce qui est beaucoup plus élevé que la valeur mesurée. Lorsqu'on se place dans le cadre du modèle de Lee, on utilise l'expression complète de  $\tilde{\phi}$  (éq. 3.47). On trouve alors pour la valeur de  $\phi^*$  mesurée ci-dessus par ajustement une valeur théorique de 18 %. Nous avons déjà vu au chapitre 2 un écart du même ordre entre les valeurs théoriques et expérimentales des fractions volumiques à la coexistence. Or le modèle de Lee décrit bien la biréfringence magnétique du virus de la mosaïque du tabac [80]. L'écart observé ici peut être dû à la forte dispersion de taille de la suspension.

En utilisant pour  $\Delta \chi$  et  $\Delta n_{sat}$  les valeurs mesurées par ailleurs ( $\Delta \chi = -3.10^{-4}$  au § 3.5.1 et  $\Delta n_{sat} = 0,8$  au § 3.3.1), on peut remonter grâce à  $\alpha$  à une valeur de  $\mu$  en tenant compte de la polydispersité comme auparavant ( $\langle \mu^2 \rangle = 2,05 \langle \mu \rangle^2$ ). On calcule  $\mu \approx 700 \mu_B$  et  $\mu \approx 850 \mu_B$  dans les deux cas. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles qu'on avait déterminées à partir des mesures d'aimantation sur la phase nématique au § 3.5.2 ( $\mu = 1000 \mu_B$ ).

### Haute fréquence

A champ faible, la biréfringence prend la forme suivante (éq. 3.74) :

$$\Delta n = \phi \Delta n_{sat} \frac{\Delta \chi V_m}{15 \mu_0 k_B T \left( 1 - \frac{\phi}{\phi^*} \right)} B_{eff}^2 \quad (3.84)$$

On ajuste les courbes de biréfringence par des paraboles en  $B^2$  (fig. 3.11), puis on trace  $\phi B^2 / \Delta n$  (fig. 3.12). On ajuste la courbe par  $\phi B^2 / \Delta n = \alpha' (1 - \phi / \phi^*)$  où

$$\alpha' = \frac{15 \mu_0 k_B T}{\Delta n_{sat} \Delta \chi V_m} \quad (3.85)$$

On mesure  $\alpha' = -5,8$  alors que la formule ci-dessus donne -5,7 avec les valeurs de  $\Delta \chi$  et  $\Delta n_{sat}$  précédemment calculées. L'accord est donc excellent.

$\phi^* \approx 6\%$  comme précédemment.

### 3.7.3 Mesure du paramètre dipolaire de la phase isotrope

Nous avons présenté au § 3.5.4 des mesures du paramètre dipolaire  $S_1$  en fonction du champ magnétique sur la phase isotrope à la coexistence. A faible champ magnétique, l'aimantation varie linéairement avec le champ magnétique et s'écrit (éq. 3.68) :

$$M = \frac{\phi \langle \mu^2 \rangle}{3V_m k_B T} B \quad (3.86)$$

On trouve  $\mu \approx 1000 \mu_B$ , ce qui correspond parfaitement aux résultats de l'ajustement des mesures d'aimantation sur la phase nématique (§ 3.5.2, fig. 3.14).

### 3.7.4 Diffusion des rayons X aux petits angles

Pour une suspension monodisperse, notre modèle prévoyait une distribution conique des particules pour un champ donné (§ 3.6.5). Ainsi, nous devions observer le renforcement de l'intensité en quatre taches dans le plan réciproque. Or nous n'avons observé que deux taches, ou un anneau quand  $S_2$  repassait par 0 (fig. 3.2). Nous pensons que c'est la dispersion de taille des particules qui empêche de voir cette diffusion en quatre taches. Par ailleurs, ce genre d'observation est difficile à faire par diffusion des rayons X, il faut absolument que le demi-angle d'ouverture du cône soit plus grand qu'environ  $15^\circ$ , sinon on ne peut pas voir les deux taches (c'est souvent le cas des phases smectiques C thermotropes). Cependant, on pourrait essayer d'observer cet effet si l'on préparait une suspension monodisperse.

### 3.7.5 Résumé des résultats

Le tableau ci-dessous compare les résultats des différentes expériences que nous avons réalisées. Lorsqu'on tient compte de la polydispersité, toutes les mesures sont en accord satisfaisant avec le modèle comme nous venons de le voir.

Expérience	$\mu/\mu_B$	$\Delta\chi$	$\Delta n_{sat}$	$\phi^*$	Observ.	§
$M$ nématique	1000	$-3.10^{-4}$				3.5.1-2
$M$ isotrope	1000					3.5.4
$\Delta n(B)$ , BF	3000	$-3.10^{-3}$			monodisp.	3.3
$\Delta n(B)$ , BF	840	$-5,8.10^{-4}$			polydisp.	3.3
$\Delta n(\phi)$ , BF, champ faible	700			6,1%	$B \leq 100\text{mT}$	3.3
	850			6,4%	$B \leq 37\text{mT}$	3.3
$\Delta n(\phi)$ , HF, champ faible		$-3,0.10^{-4}$		5,9%		3.5

où BF désigne les basses fréquences (0,02 Hz) et HF les hautes fréquences (400 ou 1000 Hz) de variation de  $B$ .

### 3.8 Conclusion

Les suspensions isotropes d'aiguilles de goëthite présentent trois propriétés magnétiques originales dans le domaine des cristaux liquides lorsqu'elles sont soumises à un champ magnétique.

Tout d'abord l'ordre nématique induit par le champ est beaucoup plus élevé que dans les cristaux liquides habituels. Nous mesurons sur la phase isotrope à la coexistence un ordre paranématique  $S_2 \approx -0,35$  sous 1,5 T. On peut vraiment parler de "cristal liquide nématique". Cet ordre nématique fort est à l'origine d'une biréfringence induite très élevée ( $\Delta n = -0,016 \pm 0,002$  dans la phase isotrope à la coexistence sous 900 mT).

Par ailleurs, l'ordre orientationnel n'est pas invariant par retournement du champ comme c'est le cas habituellement. Non seulement il comporte une composante quadrupolaire que nous avons étudiée par des mesures de biréfringence ainsi que la diffusion des rayons X aux petits angles, mais il présente également une composante dipolaire que nous avons mesurée au magnétomètre. On caractérise donc la suspension par ses paramètres d'ordre dipolaire  $S_1$  et nématique  $S_2$  et non par le seul paramètre  $S_2$ .

Enfin, l'ordre orientationnel présente deux régimes en fonction de l'intensité du champ magnétique. A champ faible, les particules s'orientent le long du champ magnétique ( $S_1 > 0$ ,  $S_2 > 0$ ) tandis qu'à champ fort elles s'orientent perpendiculairement au champ ( $S_1$  faible,  $S_2 < 0$ ). Les suspensions isotropes de différentes concentrations, même très diluées, ont des propriétés qualitativement identiques, ce qui montre que ces propriétés ne sont pas dues au caractère cristallin liquide de la suspension et que le comportement individuel des particules domine.

Nous avons interprété le changement de comportement sous champ statique comme la compétition entre le moment magnétique induit et le moment magnétique rémanent, longitudinal et indépendant du champ. A champ faible, le second domine et aligne les particules parallèlement au champ, tandis qu'à champ élevé, le premier l'emporte. L'anisotropie magnétique négative des particules favorise alors une orientation perpendiculaire au champ. Sous un champ magnétique de fréquence élevée, l'orientation est toujours perpendiculaire au champ, ce qui corrobore l'hypothèse de la compétition entre le moment indépendant du champ et le moment induit. Nous avons mis ce modèle en équations. Il est en accord avec les mesures effectuées, à condition de prendre en compte la dispersion de taille des particules. Les différents ajustements donnent un moment moyen par particule  $\mu_m \approx 1000\mu_B$  et une anisotropie de la susceptibilité magnétique des particules  $\Delta\chi \approx -3.10^{-4}$ .

# Chapitre 4

## Phase nématique sous champ magnétique

### 4.1 Introduction

Après avoir étudié la phase isotrope sous champ magnétique, nous nous intéressons à la phase nématique. Son comportement est plus riche mais beaucoup plus délicat à analyser. En effet, les effets collectifs et l'interaction de la phase nématique avec les parois des échantillons rendent la texture de la phase hétérogène. On assiste à la formation de domaines et de défauts topologiques.

Nous avons étudié différentes propriétés du cristal liquide lorsque le champ croît. Chaque paragraphe de ce chapitre correspond à un régime de champ magnétique. L'ordre des paragraphes suit celui des valeurs du champ.

Un cristal liquide nématique subit, lorsque sa viscosité n'est pas trop forte, une transition d'alignement le long du champ magnétique, appelée transition de Frederiks. Nous observons cette transition sur les suspensions nématiques de goëthite, à un champ exceptionnellement bas (§ 4.2).

Au-delà du seuil de cette transition, nous avons cherché à observer un accroissement éventuel de l'ordre orientationnel sous l'effet du champ magnétique (§ 4.3). Certains thermotropes présentent, sous champ magnétique comme sous champ électrique, un accroissement du paramètre d'ordre nématique [81, 82]. L'originalité de notre système est que son ordre orientationnel a également une composante dipolaire. Nous étudierons l'évolution en champ magnétique des paramètres d'ordre dipolaire  $S_1$  et nématique  $S_2$ .

Comme dans la phase isotrope, les particules basculent à partir d'un champ seuil, et passent à une orientation perpendiculaire au champ magnétique (§ 4.4). Ce changement d'orientation se fait dans le nématique par l'intermédiaire d'une instabilité transitoire, ce qui l'apparente aux instabilités associées à la transition de Frederiks. Nous étudierons alors la texture de la phase nématique au-delà du basculement et nous montrerons qu'elle



comporte un domaine homéotrope biaxe dans des échantillons d'épaisseur suffisamment réduite (§ 4.4.3).

A champ élevé, nous observons un phénomène inédit dans le domaine des cristaux liquides, une transition entre la phase nématique et une phase cristalline colloïdale bidimensionnelle que nous identifierons (§ 4.5). Nous étudions ensuite cette transition de phase sous champ en fonction de la concentration ; on l'observe même en champ nul à fraction volumique élevée.

## 4.2 Transition de Frederiks

### 4.2.1 Ancrage de surface, élasticité, seuil de Frederiks

Nous résumons ici quelques points de théorie développés par exemple dans l'ouvrage de P. G. de Gennes [1] : l'élasticité de la phase nématique, l'ancrage de surface et le seuil de la transition de Frederiks.

#### Elasticité

Les particules de la phase nématique sont localement parallèles au directeur nématique. On peut ainsi définir un champ de directeurs  $\vec{n}$  dans l'échantillon. Les particules d'un nématique usuel (non ferromagnétique) ne sont sensibles qu'à la direction du directeur, et pas à son sens. La théorie introduit cependant un sens car il est plus facile de travailler sur un champ de vecteurs.

La phase nématique résiste à une contrainte mécanique comme un cisaillement ou une torsion. Cela se traduit par une énergie élastique qui prend la forme [1] :

$$\frac{F_{\text{él}}}{V} = \frac{1}{2}K_1(\vec{\nabla} \cdot \vec{n})^2 + \frac{1}{2}K_2(\vec{n} \cdot (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 + \frac{1}{2}K_3(\vec{n} \times (\vec{\nabla} \times \vec{n}))^2 \quad (4.1)$$

où  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  sont les constantes élastiques de Franck de divergence, torsion et flexion (fig. 4.1). Elles s'expriment en newtons. De plus,  $K_2 < K_1$  et  $K_2 < K_3$ , c'est-à-dire que la déformation de torsion est la moins coûteuse en énergie.

#### Ancrage de surface

Un échantillon de nématique interagit avec les surfaces qui le délimitent. Nous parlerons ici uniquement de surfaces solides, celles des capillaires ou des cellules qui contiennent les échantillons. On appelle cette interaction ancrage de surface. Il peut être de plusieurs types suivant la nature du cristal liquide et de la surface : soit les particules se dressent perpendiculairement à la surface (ancrage homéotrope), soit elles se couchent sur la surface (ancrage planaire), ou encore elles forment un angle défini avec la surface (ancrage conique). Les trois types d'ancrage sont résumés sur la figure 4.2.

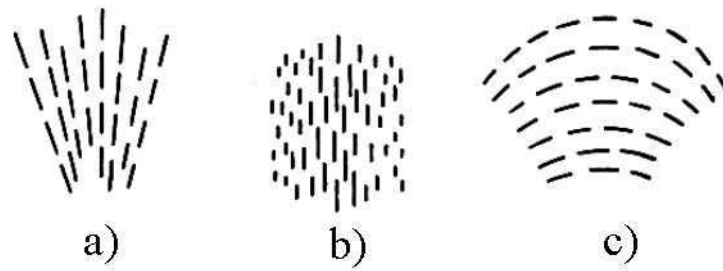


FIG. 4.1 – Les trois déformations élastiques de la phase nématique : a) divergence, b) torsion, c) flexion (reproduit de [84])

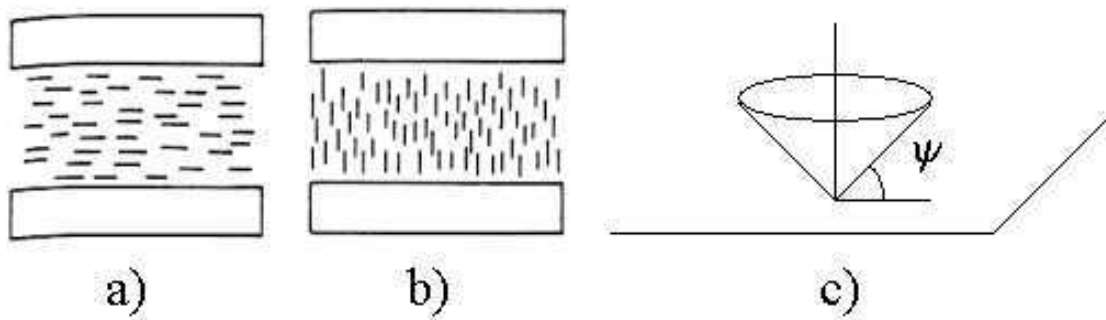


FIG. 4.2 – Les différents types d'ancrage de la phase nématique sur une surface solide : a) planaire, b) homéotrope, c) conique ([84, 1])

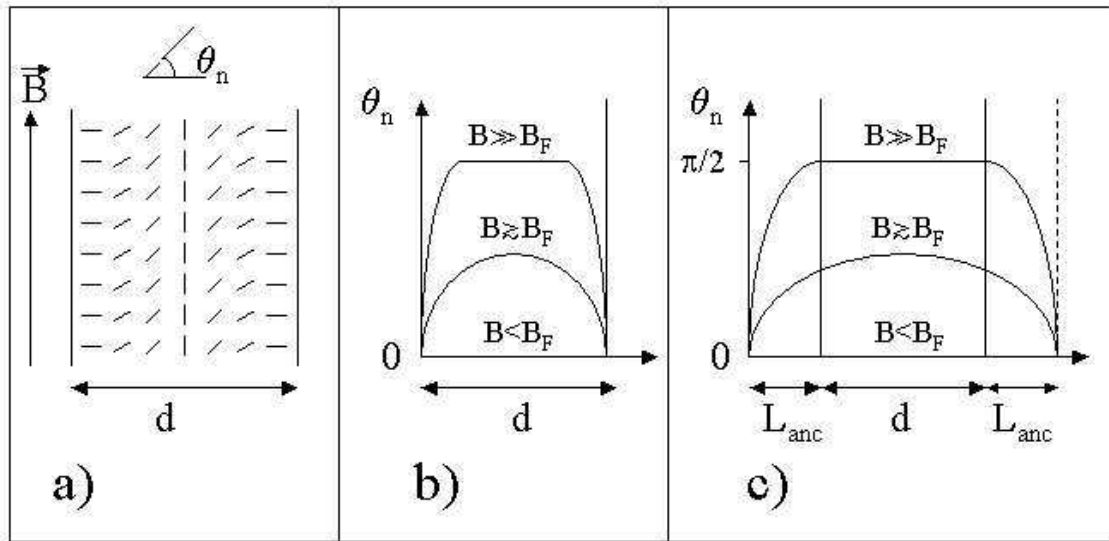


FIG. 4.3 – Déformation de flexion sous l'effet d'un champ magnétique  $B > B_F$  (seuil de Frederiks) : a) géométrie de l'expérience ; b) cas de l'ancrage fort ; c) cas de l'ancrage faible (pour  $B \gg B_F$ , l'ancrage est cassé) (d'après [1])

On caractérise l'ancrage par une énergie de surface  $A$ , reliée à l'énergie d'interaction entre les particules et la paroi. On introduit la longueur d'extrapolation de l'ancrage  $L_{anc} = K/A$  où  $K$  est la constante élastique rentrant en jeu et  $L$  une dimension typique des particules.

Il existe deux régimes différents suivant les valeurs de l'énergie d'ancrage.

Si  $L_{anc} < L$ , c'est-à-dire si l'interaction entre les particules et la paroi est plus grande que l'énergie d'interaction entre particules, on parle d'ancrage fort. L'ancrage se traduit par une condition limite de surface pour l'orientation des particules. Dans le cas particulier de l'ancrage homéotrope, le directeur nématique forme un angle  $\theta_n = 0$  avec la normale aux parois (fig. 4.3b).

Dans le cas contraire ( $L_{anc} \gg L$ ), on parle d'ancrage faible. Il est équivalent à un ancrage fort qui serait situé à  $L_{anc}$  derrière les parois (fig. 4.3c). Ainsi, les propriétés mécaniques d'un échantillon d'épaisseur  $d$  sont les mêmes que celles d'un échantillon d'épaisseur  $d + 2L_{anc}$  dont l'ancrage serait fort.

Dans le cas particulier d'un ancrage très faible, celui-ci se casse sous champ magnétique. La condition à la surface de l'échantillon est alors  $\theta_n = \pi/2$  (fig. 4.3c).

### Ancrage homogène, ancrage hétérogène

Lorsque l'interaction entre la paroi et les particules est la même sur toute la surface de l'échantillon, on parle d'ancrage homogène. Pour minimiser son énergie élastique,

l'échantillon nématique réalise une texture homogène, même lorsque l'épaisseur de l'échantillon est très grande. Si l'on observe des défauts topologiques, ceux-ci se résorbent généralement dans le temps.

Par contre, si l'interaction varie sur la surface, on parle d'ancrage hétérogène. Il y a alors compétition entre les distorsions de volume (élasticité) et les distorsions de l'ancrage (énergie d'ancrage). Deux cas se présentent.

Si l'épaisseur  $d$  de l'échantillon est faible ( $d \leq L_{anc}$ ), les distorsions de l'ancrage requièrent moins d'énergie que celles de volume, la texture est homogène et l'ancrage frustré.

Si l'épaisseur est grande ( $d > L_{anc}$ ), les distorsions de volume sont les moins coûteuses, l'ancrage impose l'orientation près des surfaces, la texture est hétérogène.

Ainsi la texture sera beaucoup plus homogène dans des capillaires de faible épaisseur que dans des capillaires plus épais. C'est bien ce que nous observons dans le cas particulier de la goëthite. La texture est presque homogène dans des cellules ou capillaires de 20  $\mu\text{m}$  ou moins, alors qu'elle présente des défauts topologiques persistants dans des capillaires d'épaisseur supérieure ou égale à 30  $\mu\text{m}$ .

### Réaliser un ancrage homogène

Pour faire des expériences bien contrôlées, il est souhaitable que l'ancrage soit uniforme, de manière à obtenir une texture uniforme dans l'échantillon. Pour un cristal liquide donné, trouver le type de surface qui donne l'ancrage recherché demande beaucoup de temps. Il existe de nombreuses techniques pour obtenir un bon ancrage pour les cristaux liquides thermotropes. Par contre, l'étude de l'ancrage des lyotropes n'a pas encore donné de résultats aussi bons.

Nous avons fait quelques essais de traitement de surface sur des cellules de verre dans le cadre de l'étude en champ électrique (annexe D). Nous avons essayé :

- i) le verre flotté nu, pour lequel l'ancrage est homéotrope et faible,
- ii) le verre flotté recouvert de nylon (ancrage homéotrope faible),
- iii) le verre flotté recouvert d'un autre polymère, le polyimide, mais la suspension ne mouille pas la couche de polymères et n'entre pas dans la cellule,
- iv) le verre flotté sur lequel on dépose un film anisotrope de SiO (ancrage homéotrope faible).

Nous n'avons pas réussi à réaliser un ancrage planaire, ce qui aurait été très utile.

Par ailleurs, comme nous avons de gros problèmes pour assurer l'étanchéité des cellules que nous réalisons, nous avons préféré travailler avec des capillaires plats, comme pour la phase isotrope. Ceux-ci sont très étanches lorsqu'on les scelle à la flamme.

Dans les cellules couvertes de nylon comme dans les capillaires non traités, l'ancrage semble très faible. On peut évaluer l'ordre de grandeur de la longueur d'extrapolation de l'ancrage entre 10 et 100  $\mu\text{m}$ , par comparaison avec des thermotropes dont on connaît la longueur d'extrapolation d'ancrage. Pour faire une mesure précise de la longueur

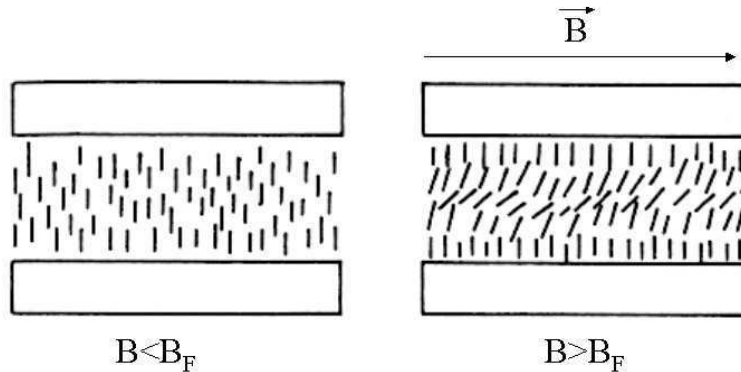


FIG. 4.4 – Transition de Frederiks de flexion, schéma reproduit de [84]

d'ancrage, on mesure le moment exercé par la phase nématique qu'on soumet à une torsion en faisant tourner la surface supérieure d'une cellule autour de sa normale et par rapport à la surface inférieure [85]. Malheureusement, cette expérience aurait été très délicate à réaliser sur notre système car le solvant, l'eau, aurait très vite séché.

### Transition de Frederiks

On considère pour l'instant un nématique lyotrope dont les particules ne portent pas de moment permanent (nématique usuel). On suppose que l'ancrage est fort. Si l'on applique un champ magnétique à l'échantillon, l'aimantation induite tend à aligner les particules le long du champ lorsque l'anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta\chi$  d'une particule est positive. Dans le cas contraire ( $\Delta\chi < 0$ ), le champ tend à orienter les particules perpendiculairement à lui.

Plaçons-nous dans le premier cas ( $\Delta\chi > 0$ ). On suppose qu'on dispose d'un échantillon d'épaisseur  $d$  et que l'ancrage est homogène et homéotrope. On soumet le système à un champ parallèle aux surfaces de l'échantillon, qui s'oppose à l'orientation imposée par l'ancrage. A partir d'un champ seuil, le champ vainc l'élasticité du nématique et crée une distorsion de l'orientation du nématique : c'est le seuil de la transition de Frederiks de flexion, que nous noterons  $B_F$  (fig. 4.4). Ce seuil croît avec l'élasticité de la phase nématique et décroît avec l'épaisseur de l'échantillon, selon la formule [1] :

$$B_F = \frac{\pi}{d} \sqrt{\frac{\mu_0 K_3}{\phi |\Delta\chi|}} \quad (4.2)$$

Pour un ancrage faible, on remplace  $d$  par  $d + 2L_{anc}$  dans l'équation précédente. On a vu en effet que l'ancrage faible était équivalent à un ancrage fort situé à  $L_{anc}$  en retrait des surfaces de l'échantillon.

Dans le cas d'un nématique constitué de particules portant un moment permanent  $\mu_m$  et ayant une anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta\chi$ , les moments dipolaire permanent et induit par le champ contribuent à orienter les particules. Le seuil de Frederiks prend alors la forme (cas de l'ancrage faible ; dans le cas de l'ancrage fort, on remplace  $d + 2L_{anc}$  par  $d$ ) :

$$B_F = \frac{\pi}{d + 2L_{anc}} \sqrt{\frac{\mu_0 K_3}{\phi |\Delta\chi_{eff}|}} \quad (4.3)$$

où  $\Delta\chi_{eff}$  est l'anisotropie de susceptibilité effective que nous allons calculer ci-dessous.

Pour cela, on part de l'énergie libre par particule de la suspension nématique, qu'on peut noter  $F = \langle F_0 \rangle + \langle E_m \rangle$  où  $F_0(\theta)$  contient les termes d'entropie et d'interaction de cœur dur, tandis que  $E_m(\theta)$  est l'énergie magnétique (éq. 3.23). Pour une suspension monodisperse de particules de moment rémanent  $\mu$  et de volume  $V$ ,

$$E_m(\theta) = -\mu B \cos \theta - \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0} B^2 \cos^2 \theta$$

A champ magnétique faible ( $B \ll 100$  mT),  $E_m$  est très faible devant  $k_B T$  (éq. 3.38). Par contre, dans la phase nématique, le terme d'interaction de cœur dur est élevé donc  $F_0 \gg E_m$ . On peut ainsi effectuer un développement limité au premier ordre en  $E_m/k_B T$  :

$$S_1 = \langle \cos \theta \rangle \approx \frac{1}{Z} \int_0^\pi d\theta \sin \theta \cos \theta e^{-\frac{F_0(\theta)}{k_B T} - \frac{E_m(\theta)}{k_B T}} \quad (4.4)$$

$$= S_1(B=0) + \frac{\mu B}{k_B T} \langle \cos^2 \theta \rangle + \frac{\Delta\chi V}{2\mu_0 k_B T} B^2 \langle \cos^3 \theta \rangle \quad (4.5)$$

( $Z$  est la fonction de partition). Or  $S_1$  est nul en champ nul. De même, tous les  $\langle \cos^{2k+1} \theta \rangle$ , reliés à des moyennes des polynômes de Legendre d'ordre impairs, sont nuls en champ nul et restent faibles. (En effet, tout en restant parallèles au champ, les particules peuvent pointer dans un sens ou dans l'autre.) Ils sont négligeables devant  $\langle \cos^2 \theta \rangle \approx 1$  (l'ordre nématique est très fort (§ 2.3.3)). Finalement, au plus bas ordre en  $B$ ,

$$S_1 = \frac{\mu B}{k_B T} \quad (4.6)$$

$$\langle E_m \rangle \approx -\frac{1}{2\mu_0} \left( \Delta\chi V + \frac{2\mu_0 \mu^2}{k_B T} \right) B^2 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (4.7)$$

Si l'on tient compte de la dispersion de taille de la suspension,

$$\langle E_m \rangle \approx -\frac{1}{2\mu_0} \left( \Delta\chi V_m + \frac{2\mu_0 \langle \mu^2 \rangle}{k_B T} \right) B^2 \langle \cos^2 \theta \rangle \quad (4.8)$$

où la moyenne  $\langle \mu^2 \rangle$  porte sur la distribution de taille. Tout se passe donc comme si l'on avait une suspension de particules uniformes ne portant pas de moment magnétique longitudinal  $\mu$ , mais ayant une anisotropie de susceptibilité magnétique

$$\Delta\chi_{eff} = \Delta\chi + \frac{2\mu_0 \langle \mu^2 \rangle}{k_B T V_m} \quad (4.9)$$

Nous avons effectué des mesures de seuil de Frederiks et essayé de les interpréter à l'aide des équations 4.3 et 4.9.

### 4.2.2 Mesure du seuil de Frederiks

On observe, sous microscope polarisant, un échantillon de nématique à la coexistence ( $\phi = 8,5 \%$ ) contenu dans un capillaire plat d'épaisseur  $d=20 \mu\text{m}$ . Pour cette épaisseur, en champ nul, la texture est homéotrope et quasiment homogène. On mesure une biréfringence éventuelle dans le plan des surfaces (c'est-à-dire dans un plan perpendiculaire au directeur). En champ nul, les particules sont libres de tourner sur leur axe. La phase est uniaxe et la biréfringence nulle.

On applique progressivement un champ magnétique dans le plan des grandes faces du capillaire. On note le champ pour lequel une biréfringence apparaît :  $B_F = 20 \pm 5 \text{ mT}$ . Ce champ est le seuil de la transition de Frederiks de flexion (fig. 4.4). Nous n'avons pas pu reproduire cette expérience sur les autres capillaires dont nous disposons, tous plus épais, car la texture en champ nul y est hétérogène.

Nous avons donc reproduit l'expérience sur une cellule de verre d'épaisseur  $8 \mu\text{m}$ , dont les surfaces étaient couvertes d'une couche de nylon. Nous avons alors mesuré un seuil  $B_F = 40 \pm 10 \text{ mT}$ .

Si l'on trace les deux points  $1/B_F$  avec leurs barres d'erreur en fonction de l'épaisseur  $d$ , on en tire  $\Delta\chi_{eff}/K_3 \approx 6.10^8 \text{ N.m}^{-1}$  (à un ordre de grandeur près) et  $L_{anc} \approx 2\mu\text{m}$  (à un ordre de grandeur près). Connaissant  $\Delta\chi_{eff} \approx 1,6.10^{-3}$  (éq. 4.9), avec  $\mu_m = 1000 \mu_B$  et  $\Delta\chi = -3.10^{-4}$ , on détermine la constante élastique :  $K_3 \approx 2.10^{-12} \text{ N}$  à un ordre de grandeur près. Cette valeur est du même ordre de grandeur que l'élasticité de phases nématiques thermotropes comme celles du PAA [1], ou encore celle d'un autre cristal liquide lyotrope, les suspensions de virus de la mosaïque du tabac [86]. Or la théorie de Straley portant sur l'élasticité des suspensions nématiques lyotropes de cylindres interagissant par répulsion de cœur dur donne l'expression suivante pour les constantes d'élasticité [87] :

$$K_i = \frac{16\phi^2 L^2}{\pi^2 D^3} k_B T f_i(S_2) \quad (4.10)$$

où  $L$  et  $D$  sont la longueur et le diamètre des cylindres, et  $f_i$  est une fonction tabulée dans l'article. Cette théorie donne de bons résultats sur les suspensions de virus de la mosaïque du tabac ( $L = 300 \text{ nm}$ ,  $D = 18 \text{ nm}$  [86]), comme le montre le tableau ci-dessous :

$K_i$	théorie	expérience [86]
$K_1$	$2.10^{-13}$ N	$2, 9.10^{-13}$ N
$K_2$	$6.10^{-14}$ N	$1, 2.10^{-13}$ N
$K_3$	$1, 5.10^{-12}$ N	non mesuré

On trouve pour des particules de goëthite de dimensions  $L = 150$  nm et  $D = 25$  nm :  $K_1 \approx 4, 7.10^{-15}$  N,  $K_2 \approx 1, 3.10^{-15}$  N,  $K_3 \approx 3, 0.10^{-14}$  N. Si l'on tient compte de l'interaction électrostatique par un diamètre et une fraction volumique effectives comme au § 2.2.5, on trouve des valeurs un peu plus élevées, mais du même ordre de grandeur. La théorie donne donc une constante élastique de deux ordres de grandeur moins élevée que notre mesure. On peut proposer deux hypothèses pour expliquer cet écart. Soit la théorie est inapplicable à des particules si peu anisotropes (elle est dérivée du modèle d'Onsager qui ne donne de bons résultats que pour des particules très anisotropes [54]), soit nos mesures sont trop peu précises. Les deux expériences ont été faites dans des cellules de traitements de surface différents, ce qui les rend difficilement comparables. Il vaudrait mieux comparer le seuil de Frederiks mesuré sur des cellules (couvertes ou non de nylon), dont on ferait varier l'épaisseur grâce à des cales en mylar. Nous n'avons pas fait ces expériences car nous avons eu de grandes difficultés pour assurer l'étanchéité des cellules. Par contre, nous verrons dans l'annexe D que les mesures de seuil de Frederiks électrique confirment l'ordre de grandeur de la constante élastique  $K_3$ .

Pour conclure, remarquons que le seuil de Frederiks de la goëthite est extrêmement bas, sous l'influence du moment longitudinal porté par les particules. Il est 50 fois plus faible que celui qu'auraient d'autres cristaux liquides lyotropes comme le virus de la mosaïque du tabac [86] ou le pentoxyde de vanadium [8] dans un échantillon de même épaisseur. Par ailleurs, il est de l'ordre de 25 fois plus faible que les valeurs usuelles des cristaux liquides thermotropes [1].

### 4.3 Renforcement de l'ordre orientationnel sous champ

Lorsqu'on applique à un échantillon un champ magnétique compris entre le seuil de Frederiks et le champ de basculement des particules observé dans la phase isotrope ( $B \approx 200$  mT), la phase nématique s'aligne le long du champ en un temps d'autant plus court que le champ est élevé (de l'ordre de quelques dizaines de secondes dans un capillaire de  $20 \mu\text{m}$  sous 100 mT par exemple). Elle atteint ainsi un état d'équilibre. C'est cet état d'équilibre que nous étudions maintenant en fonction du champ magnétique appliqué.

La théorie pour les nématiques usuels (ne portant pas de moment) prévoit que l'ordre nématique augmente sous l'effet d'un champ stabilisant, par deux mécanismes.



Le premier est macroscopique, c'est le blocage des fluctuations nématiques. Il induit une variation du paramètre d'ordre nématique linéaire en champ magnétique. Le second, microscopique, est l'effet Cotton-Mouton, équivalent de l'effet Kerr sous champ électrique (annexe B). Il induit une variation du paramètre d'ordre nématique en carré du champ. Un accroissement linéaire de l'ordre nématique sous champ magnétique a été observé sur un thermotrope, le 7CB [82]. Or il est plus facile de travailler avec de forts champs électriques alternatifs qu'avec de forts champs magnétiques. C'est donc sous champ électrique qu'a été démontrée pour la première fois l'association des deux mécanismes, le blocage des fluctuations et l'effet Kerr, sur le 5CB [81]. Dans ces deux études, ce sont des mesures de biréfringence qui ont permis de montrer l'évolution du paramètre d'ordre nématique avec le champ magnétique ou électrique.

Nous avons mesuré nous aussi l'évolution de l'ordre orientationnel de la phase nématique sous champ magnétique. L'originalité des suspensions de goëthite est que leur ordre orientationnel associe une composante dipolaire et une composante quadrupolaire.

Nous avons donc mesuré les paramètres d'ordre dipolaire et nématique en fonction du champ appliqué sur différents échantillons de phase nématique à la coexistence ( $\phi = 8, 5\%$ ).

### 4.3.1 Paramètre d'ordre dipolaire

La mesure du paramètre d'ordre dipolaire  $S_1$  consiste à mesurer l'aimantation en champ nul d'une suspension nématique gelée sous champ magnétique (§ 3.5.4). L'échantillon est un capillaire cylindrique de diamètre 1,5 mm. Il est soumis à un champ magnétique à température ambiante pendant 15 min environ, ce qui lui laisse le temps d'atteindre son état d'équilibre orientationnel. Puis, toujours sous champ, on abaisse la température à 263 K pour geler l'eau et immobiliser les particules. On peut alors mesurer l'aimantation de la suspension en champ nul, qui résulte de la configuration des seuls moments ferromagnétiques rémanents des particules dans le solvant. Nous nous sommes limités à des champs inférieurs au seuil de basculement des particules ( $B \approx 200$  mT). Au-delà, le système met beaucoup de temps avant d'arriver à l'équilibre, mais surtout les mesures auraient été difficiles à interpréter à cause de l'hétérogénéité de la texture que nous décrirons au § 4.4. Sur la figure 4.5, on observe la croissance de l'ordre dipolaire sous l'effet du champ. On s'attendait à observer ce renforcement de l'ordre dipolaire sous l'effet du champ dans la phase nématique, car on l'avait déjà observé dans la phase isotrope (§ 3.5.4).  $S_1$  semble saturer vers 250 mT. A ce même champ,  $S_1$  atteignait un maximum dans la phase isotrope (fig. 3.14).

On constate par ailleurs que la courbe ne présente aucune singularité qui aurait pu traduire la transition de Frederiks. Rappelons que le diamètre de l'échantillon est grand (1,5 mm). Le seuil de Frederiks, qui varie comme l'inverse de l'épaisseur, est donc très faible (éq. 4.3). Au premier point de mesure ( $B = 12, 5$  mT), on peut supposer que la phase nématique est déjà orientée le long du champ magnétique.

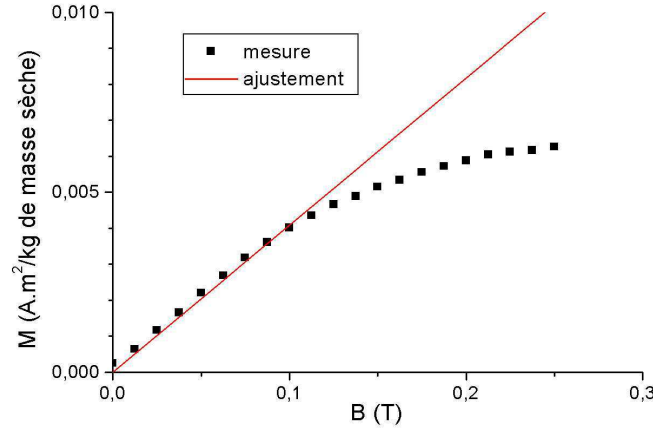


FIG. 4.5 – Aimantation en champ nul d'une suspension nématique à la coexistence gelée sous des champs de trempe successifs. Détermination du paramètre dipolaire  $S_1$

Interprétons maintenant les mesures. L'aimantation due aux seuls moments rémanents  $\mu$  des particules vaut  $\rho \langle \mu S_1 \rangle$  où  $\rho = \phi/V_m$  est le nombre de particules par unité de volume (§ 3.5.4). Or on a vu que l'ordre nématique est très élevé. Sous l'hypothèse  $S_2 \approx 1$ , on peut écrire à champ faible (éq. 4.6) :

$$S_1 \approx \langle \cos \theta \rangle \approx \frac{\mu B}{k_B T} \quad (4.11)$$

$$M \approx \frac{\phi \langle \mu^2 \rangle}{V_m k_B T} B \quad (4.12)$$

On mesure la pente à l'origine de l'aimantation ( $9,1 \cdot 10^{-9}$  A.m<sup>2</sup>/T), d'où on tire le moment d'une particule par l'intermédiaire de  $\sqrt{\langle \mu^2 \rangle} \approx 860 \mu_B$ . On trouve  $\mu \approx 600 \mu_B$ . Cette valeur est un peu plus faible que celles que nous avons mesurées sur la phase isotrope (§ 3.7.5), mais elle donne le bon ordre de grandeur. L'écart peut s'expliquer par l'imprécision sur la masse de l'échantillon qui ne pèse que 7,9 mg, mais surtout par le vieillissement de la suspension (le moment rémanent d'un agrégat doit être inférieur à la somme des moments des particules qui le composent).

### 4.3.2 Paramètre d'ordre nématique

Nous avons également mesuré le paramètre d'ordre nématique  $S_2$  d'une suspension nématique à la coexistence, en fonction du champ, par deux méthodes différentes :

i) Sur un capillaire de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, M. Ivan Dozov (société Nemoptic) a mesuré la biréfringence grâce à un compensateur en faisant croître le champ magnétique.

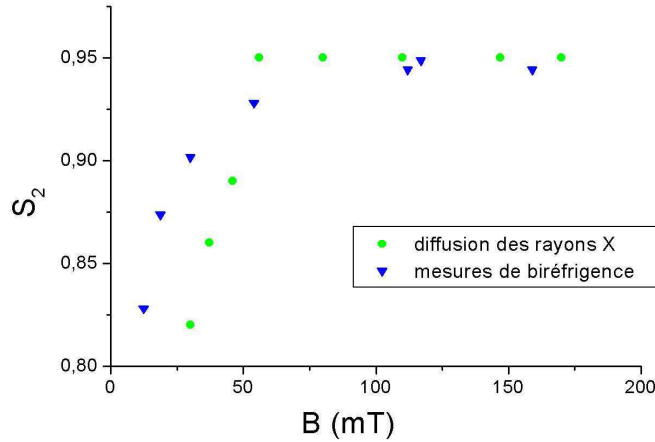


FIG. 4.6 – Paramètre d'ordre nématique d'une suspension nématique à la coexistence, mesuré par diffusion des rayons X aux petits angles sur un capillaire plat de  $100\ \mu\text{m}$ , et par mesure de la biréfringence avec un compensateur, sur un capillaire plat de  $20\ \mu\text{m}$ .

ii) Sur un capillaire de  $100\ \mu\text{m}$ , nous avons étudié l'évolution du cliché de diffusion des rayons X aux petits angles sous un champ magnétique croissant. Ces expériences ont été menées sur la ligne ID2 de l'E.S.R.F. qui donne une résolution remarquable. On tire  $S_2$  des clichés par la méthode de Deutsch (§ 2.3.3). Rappelons que l'ajustement du profil azimuthal de l'intensité n'est pas très bon pour un ordre orientationnel aussi fort. Ainsi, il est difficile d'utiliser cette méthode pour mesurer de petites variations de  $S_2$ , pour lesquelles la méthode de Deutsch est beaucoup plus efficace. Il faut noter que les profils azimuthaux de l'intensité diffusée se superposent très exactement pour  $B \geq 50\ \text{mT}$ , ce qui signifie que  $S_2$  ne varie plus.

La figure 4.6 rassemble les résultats de ces deux séries de mesures. A champ élevé, les courbes se superposent car on a calibré la mesure de biréfringence grâce aux mesures de  $S_2$  par diffusion de rayons X (§ 3.3.1).

On constate que l'augmentation du paramètre d'ordre nématique sous l'effet du champ magnétique est tout à fait significative. Elle est de l'ordre de 20% dans les deux cas,  $S_2$  passant de 0,8 à 0,95 environ. Puis le paramètre d'ordre nématique sature.

Remarque : Le décalage entre les deux courbes peut avoir différentes causes :

- La détermination de  $S_2$  à partir des mesures repose dans les deux cas sur un certain nombre d'approximations. Nous avons déjà observé un certain écart entre les mesures faites au compensateur et par diffusion des rayons X (fig. 3.9).

- Nous avons fait les expériences de diffusion assez rapidement. Il est possible que la suspension n'ait pas eu le temps d'atteindre son état d'équilibre entre les différents points de mesure, ce qui expliquerait que les valeurs de  $S_2$  obtenues soient inférieures à

celles des expériences de biréfringence.

### 4.3.3 Interprétation

Nous proposons deux interprétations de ce comportement, selon que l'ancrage est faible ou très faible. Il est possible que l'on observe l'uniformisation du champ de directeur nématique par la cassure progressive d'un ancrage de surface faible. En effet, l'ancrage homéotrope et le champ magnétique sont en compétition en configuration transverse. Au-dessus de la transition de Frederiks, l'ancrage courbe le champ de directeur nématique pour lui faire respecter des conditions aux limites. Ce dernier n'est pas uniformément parallèle au champ. On mesure une moyenne sur l'épaisseur de l'échantillon, qui sous-estime le paramètre d'ordre réel, local. Pour un champ assez élevé, l'ancrage se casse, l'échantillon prend une texture planaire homogène. La mesure de paramètre d'ordre coïncide alors avec le paramètre d'ordre de la phase. Sous cette hypothèse, nous n'observons pas d'augmentation du paramètre d'ordre au sens où Lelidis l'a observée [81], mais l'uniformisation progressive du directeur nématique dans l'échantillon. L'idéal aurait été de travailler avec un ancrage planaire que le champ magnétique aurait stabilisé, ce qui aurait levé toute ambiguïté.

Une autre possibilité, c'est que l'on ait un ancrage très faible. Très vite, au-delà du seuil de Frederiks, l'ancrage casse et la texture est planaire. On observe alors l'augmentation progressive du paramètre d'ordre nématique de la suspension sous l'effet d'un champ stabilisant (effet Cotton-Mouton et/ou blocage des fluctuations). Il sature vite car il atteint des valeurs proche de sa limite, 1. On pourrait s'attendre à un effet Cotton-Mouton du même ordre de grandeur que dans la phase isotrope à la coexistence, car les concentrations sont proches, mais les effets collectifs jouent davantage dans la phase nématique. Dans la phase isotrope,  $S_2$  atteignait des valeurs de l'ordre de 0,05 sous 250 mT (fig. 3.3). Ici, on observe un effet de l'ordre de 0,15 sous 50 mT (capillaire de 50  $\mu\text{m}$ ). L'effet est donc beaucoup plus fort dans le nématique.

Encore une fois, pour départager ces deux interprétations, il serait utile de disposer d'un ancrage planaire pour que l'ancrage n'interfère pas avec l'orientation sous champ.

## 4.4 Basculement des particules

### 4.4.1 Observation du basculement

Dans ce chapitre, nous nous sommes jusqu'à présent intéressés aux phénomènes apparaissant à champ faible, inférieur à 200 mT environ (§ 4.2 et 4.3). Dans ce paragraphe, nous nous intéressons à des champs plus élevés ( $150 \leq B \leq 600$  mT).

On observe sous microscope polarisant l'évolution de capillaires plats de nématique à la coexistence ( $\phi = 8, 5\%$ ) d'épaisseurs 20, 50 et 100  $\mu\text{m}$  soumis à un champ magnétique.

Dans le même temps, on réalise des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles en configurations transverse et axiale. Dans le capillaire de 20  $\mu\text{m}$ , contrairement à celui de 100  $\mu\text{m}$ , la texture est définie par les parois (§ 4.2.1), ce qui rend l'interprétation plus facile. Dans un premier temps, nous analyserons le comportement du nématique dans les capillaires de 20 et 50  $\mu\text{m}$ , puis dans le capillaire de 100  $\mu\text{m}$ .

### Capillaires fins (épaisseur 20 et 50 $\mu\text{m}$ )

Nous avons vu au § 4.2 que les particules s'orientent le long du champ magnétique lorsqu'il est supérieur au seuil de Frederiks, comme le montrent les clichés de diffusion des rayons X en configuration transverse (fig. 4.7g et 4.8b). Nous avons déjà interprété un cliché similaire au § 2.3.3. La texture est alors homogène, comme le montre la microscopie optique en lumière polarisée (fig. 4.7a).

En montant le champ magnétique, on voit apparaître une instabilité pour  $B = 160 \pm 10$  mT, constituée de rayures le long du capillaire, de période  $13 \pm 1$   $\mu\text{m}$  (fig. 4.7b). Conjointement, la diffusion des rayons X aux petits angles est celle d'une instabilité zigzag (fig. 4.7h). Dans les domaines alternés, il semble que le directeur nématique soit parallèle aux faces mais incliné par rapport au champ magnétique, vers la droite ou vers la gauche en alternance (4.8c). Cette instabilité semble donc être une instabilité de la transition de Frederiks de torsion. Elle a été décrite en détail dans le cas du virus de la mosaïque du tabac [86].

Au bout de quelques minutes, les murs entre les domaines s'élargissent et forment un grand domaine dont la biréfringence est faible et négative (4.8d et e). Comme précédemment, notre convention consiste à prendre  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$  où  $//$  désigne la direction du champ et  $\perp$  la direction perpendiculaire au champ et à la lumière incidente. Des domaines de nématique parallèle aux faces mais inclinés par rapport au champ, il ne reste que des gouttes de forte biréfringence positive (fig. 4.7c et 4.8e). Le grand domaine présente une croix conoscopique proche de celle d'un homéotrope, ce qui laisse penser que les particules y sont orthogonales au champ et aux parois du capillaire. Quant aux gouttes, leur biréfringence est du même ordre de grandeur que celle du nématique avant l'instabilité, elles semblent être constituées de nématique parallèle au champ magnétique. La diffusion des rayons X montre qu'il y a coexistence de domaines nématiques parallèles et orthogonaux au champ (fig. 4.7i).

Remarque : L'ancrage de surface est planaire sur une partie des capillaires. Au-delà du seuil de l'instabilité décrite ci-dessus, on observe au microscope des domaines nématiques planaires, perpendiculaires au champ magnétique. Ils restent stables lorsque le champ croît. Apparemment, ce sont ces domaines que nous observons aussi par diffusion des rayons X (fig. 4.7i).

Ainsi l'instabilité semble se dérouler en deux temps. D'abord l'instabilité de Frederiks de torsion dans le plan des faces (4.8c) puis les particules basculent perpendiculairement aux surfaces (4.8d), de sorte qu'elles sont perpendiculaires au champ magnétique et

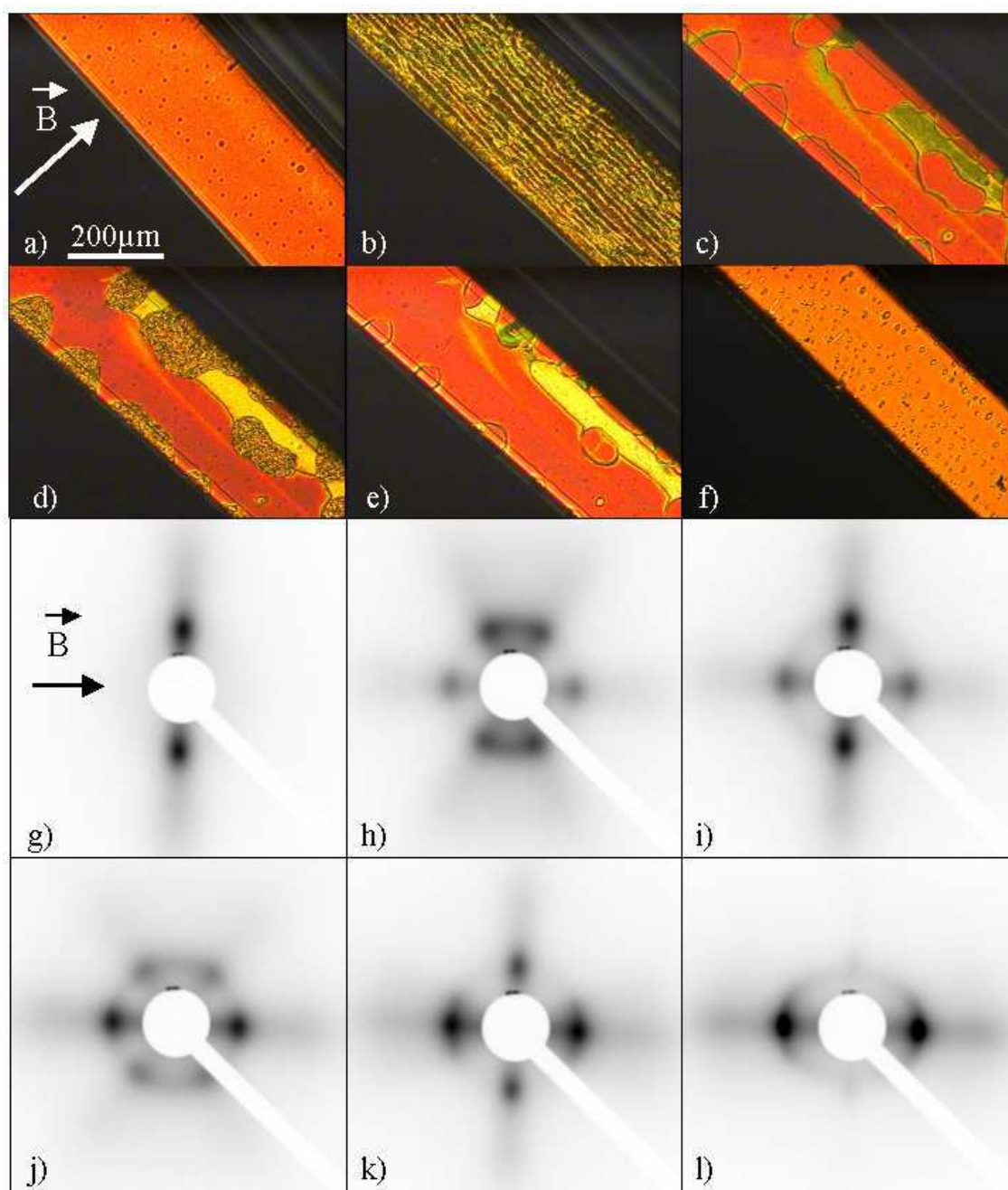


FIG. 4.7 – Nématique à la coexistence sous champ magnétique : a-f) microscope polarisant (capillaire de  $20 \mu\text{m}$ ) ; g-l) diffusion des rayons X aux petits angles (capillaire de  $50 \mu\text{m}$ ), configuration transverse) ; champs successifs : 150 mT, 250 mT (transitoire), 250 mT (équilibre), 450 mT (transitoire), 450 mT (équilibre), 975 mT

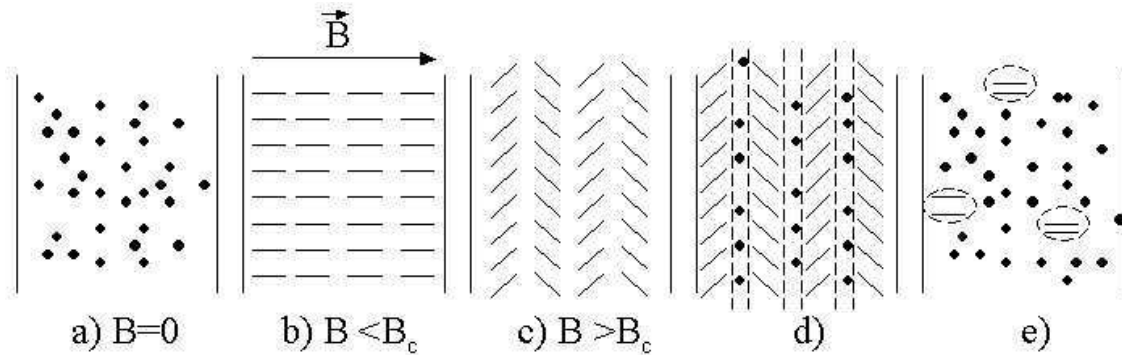


FIG. 4.8 – Schéma de l'évolution de la texture en fonction du champ magnétique dans un capillaire de  $20 \mu\text{m}$

satisfont les conditions d'ancrage (4.8e).

Si l'on élève de nouveau le champ magnétique, les gouttes de biréfringence positives se déstabilisent tandis que la biréfringence du grand domaine s'accroît (fig. 4.7d). Au nouvel état d'équilibre, les gouttes sont plus petites (fig. 4.7e). Pour ce qui est de la diffusion des rayons X, les domaines parallèles au champ se déstabilisent à nouveau par une instabilité zigzag (fig. 4.7j). Au nouvel état d'équilibre, l'intensité de ces domaines décroît au profit des domaines perpendiculaires au champ (fig. 4.7k). On peut reproduire ces observations en montant de nouveau le champ magnétique (fig. 4.7f et l).

La figure 4.9 montre l'évolution de l'intensité diffusée par les domaines parallèles et perpendiculaires au champ en fonction de l'intensité du champ. Les domaines parallèles perdent peu à peu leur importance au profit des domaines perpendiculaires. Ainsi, microscopie et diffusion des rayons X montrent que les particules basculent progressivement perpendiculairement au champ magnétique. Alors qu'une grande partie d'entre elles basculent pour un champ de l'ordre de  $160 \text{ mT}$ , d'autres réagissent à des champs plus élevés et certaines restent parallèles au champ même sous  $900 \text{ mT}$ .

### Capillaire épais (épaisseur $100 \mu\text{m}$ )

Comme dans les capillaires d'épaisseur  $20 \mu\text{m}$ , le nématique s'aligne le long du champ lorsque celui-ci est compris entre le seuil de Frederiks et le champ de basculement des particules (fig. 4.10d et g). La texture et donc la biréfringence sont alors homogènes dans le capillaire (fig. 4.10a).

Si l'on monte le champ, on observe une instabilité pour  $B \approx 225 \text{ mT}$  (fig. 4.10b). Des rayures apparaissent le long du capillaire, c'est-à-dire orthogonalement au champ magnétique. Leur période est de  $67 \pm 4 \mu\text{m}$ . La diffusion des rayons X orthogonalement au champ permet d'observer une instabilité en zigzag (fig. 4.10e). La diffusion des rayons X parallèlement au champ magnétique montre que la texture n'est plus invariante par

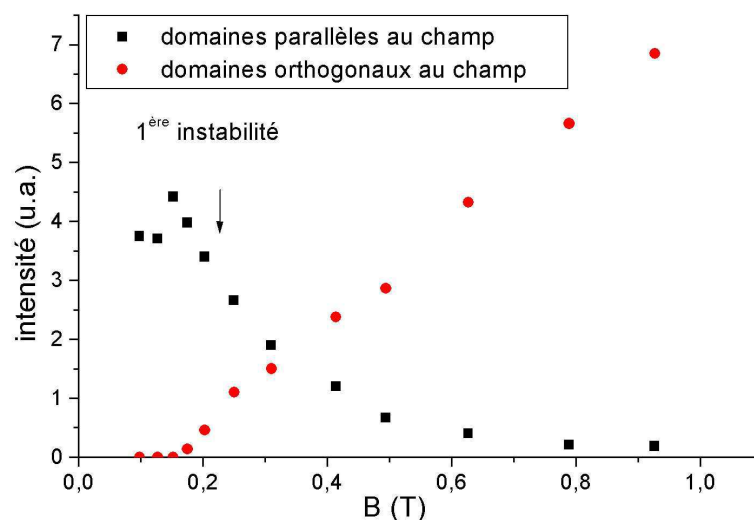


FIG. 4.9 – Diffusion des rayons X aux petits angles en configuration transverse sur un capillaire de  $50 \mu\text{m}$  de nématique ( $\phi = 8,5\%$ ) : intensité diffusée par les domaines parallèles et orthogonaux au champ magnétique

rotation autour du champ magnétique comme elle l'était en champ faible au-dessus du seuil de Frederiks (fig. 4.10h).

Si l'on laisse reposer le capillaire sous ce champ, la texture devient très complexe, sans séparation nette entre des domaines. On voit de petites taches de couleur de dimension de l'ordre de  $10$  à  $100 \mu\text{m}$  qui doivent correspondre à de petits domaines nématiques d'orientations différentes (fig. 4.10c).

La diffusion des rayons X orthogonalement au champ montre la coexistence de domaines parallèles au champ magnétique (taches sur la verticale) et de domaines perpendiculaires au champ (taches sur l'horizontale) (fig. 4.10f). La diffusion des rayons X parallèlement au champ montre une forte dégénérescence de l'orientation des particules dans le plan orthogonal au champ (fig. 4.10i). Les deux taches sur l'horizontale en configuration transverse sont donc dues à une poudre de domaines nématiques de directeur perpendiculaire au champ magnétique. Ceci est dû à la faiblesse de l'ancrage de surface qui ne rompt pas la symétrie autour du champ dans le volume.

Lorsqu'on laisse reposer la suspension, on voit apparaître des domaines. Une nouvelle instabilité apparaît lorsqu'on monte le champ plus haut, comme dans les capillaires fins.

En conclusion, la situation est plus complexe dans un capillaire de  $100 \mu\text{m}$  que dans un capillaire de  $20 \mu\text{m}$  en raison de l'influence plus faible de l'ancrage de surface sur la texture. Hormis le fait que la texture est plus hétérogène et les temps de mise à l'équilibre plus longs, les observations sont très similaires.



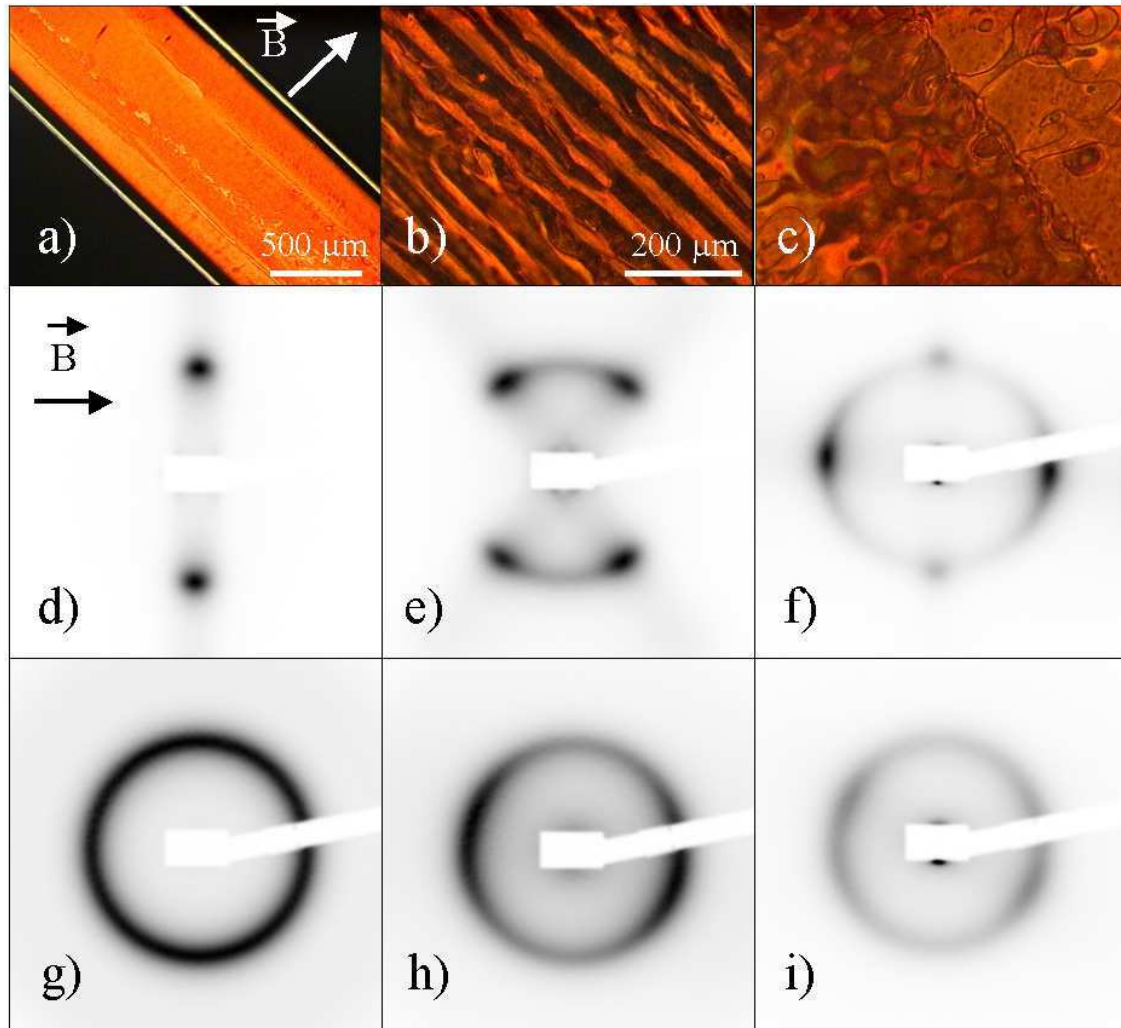


FIG. 4.10 – Phase nématique à la coexistence sous champ magnétique, capillaire de  $100 \mu\text{m}$  : a, b, c) microscope polarisant ; d, e, f) diffusion des rayons X aux petits angles (configuration transverse) ; g, h, i) configuration axiale. Sur chaque rangée,  $B$  vaut 150 puis 275 puis 650 mT

### 4.4.2 Interprétation des instabilités successives

On peut penser que l'étalement des champs de basculement est dû à la dispersion de taille et de moment magnétique des particules [88]. Plaçons dans la cadre simplificateur du modèle que nous avons développé au § 3.6. Le seuil de basculement de particules de taille  $\nu L_a \times \nu L_b \times \nu L_c$  est donné par

$$B_\nu = \frac{2\mu_\nu\mu_0}{|\Delta\chi|V_\nu} = \frac{2\mu\mu_0}{|\Delta\chi|V_0}\nu^{-1} \quad (4.13)$$

où le moment induit est proportionnel au volume  $V_\nu = \nu^3 V_0$  de la particule alors qu'on peut penser que le moment permanent est proportionnel à la surface,  $\mu_\nu = \nu^2 \mu$  (§ 3.6.7). Ainsi, le seuil  $B_\nu$  doit décroître avec la taille  $\nu$  des particules.

Bien sûr, la réalité doit être plus complexe. Il est probable qu'il y ait ségrégation des particules en fonction de leur taille à la suite de l'instabilité, par un effet de déplétion. Cette hypothèse de ségrégation est appuyée par l'observation de petits domaines smectiques dans la phase nématique, ce qui suppose le rapprochement de particules de longueur comparable (§ 1.4.3).

Reprenons la séquence des photographies de la figure 4.7. Lorsque leur seuil de basculement est atteint, les grosses particules basculent et forment le domaine orthogonal au champ tandis que les particules plus petites se rassemblent pour former les gouttes de nématique parallèle au champ (fig. 4.7c). Si on augmente de nouveau le champ magnétique, de nouvelles particules basculent, déstabilisant les gouttes de nématique parallèles au champ (fig. 4.7d), mais sans avoir aucune influence sur les particules ayant déjà basculé (leur domaine reste stable). Au nouvel état d'équilibre ne restent parallèles au champ que les particules les plus petites (fig. 4.7e). Progressivement, les particules de différentes tailles basculent. En quelque sorte, on teste ainsi la dispersion des volumes et des moments. Si toutes les particules étaient identiques, elles basculeraient toutes au même moment.

### 4.4.3 Domaine orthogonal au champ magnétique

Nous avons vu que dans un capillaire de 20  $\mu\text{m}$ , deux types de domaines coexistent au-delà de 160 mT : le nématique planaire parallèle au champ magnétique, déstabilisé par le champ, et le nématique perpendiculaire au champ et stabilisé par celui-ci. Si ce dernier était homéotrope comme la suspension l'était en champ nul, on observerait une biréfringence nulle. La libre rotation des particules autour de leur axe long ( $b$ ) entraînerait l'invariance de la phase par rotation autour du directeur nématique. Or nous avons mesuré, à l'équilibre, dans un capillaire plat de 20  $\mu\text{m}$  de phase nématique à la coexistence, la biréfringence du domaine orthogonal au champ en fonction du champ appliqué (fig. 4.11). Elle croît quasi-linéairement avec le champ à partir du seuil de la

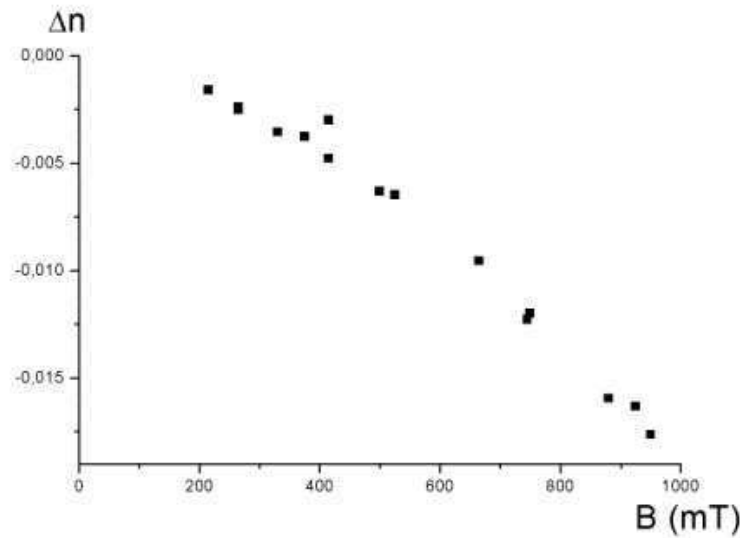


FIG. 4.11 – Biréfringence du domaine nématique orthogonal au champ magnétique, au-delà du basculement, mesurée avec un compensateur ( $\phi = 8,5\%$ ), capillaires de  $20 \mu\text{m}$  et  $30 \mu\text{m}$ )

première instabilité ( $160 \pm 10 \text{ mT}$ ). Sa valeur est très comparable à celle de l'isotrope à la coexistence au même champ, mais cela semble être fortuit.

On peut formuler plusieurs hypothèses pour expliquer cette biréfringence inattendue :

- le domaine pourrait être incliné d'un angle qui croîtrait avec le champ magnétique (fig. 4.12a),
- le domaine pourrait avoir un ordre similaire à celui de la phase isotrope soumise à un fort champ magnétique (fig. 4.12b).
- le domaine pourrait être nématique biaxe, c'est-à-dire que les particules orienteraient leur axe long ainsi que leur petite section en fonction de la direction du champ (fig. 4.12c),

Dans la première hypothèse, on ne comprend pas bien pourquoi la texture est si homogène, ni pourquoi la biréfringence est identique dans les différents capillaires que nous avons observés. On imagine mal comment l'inclinaison du domaine par rapport à la normale aux faces varierait avec le champ magnétique. Par ailleurs, la figure conoscopique d'un nématique incliné est une croix décentrée, or nous observons une croix ouverte mais centrée, comme dans les nématiques biaxes.

Dans la seconde hypothèse, le domaine est invariant par rotation autour du champ magnétique. Ainsi le cliché de diffusion des rayons X en configuration axiale devrait être isotrope, ce qui n'est pas le cas (fig. 4.10i).

Ainsi, nous pensons qu'un nématique biaxe se forme sous l'effet du champ

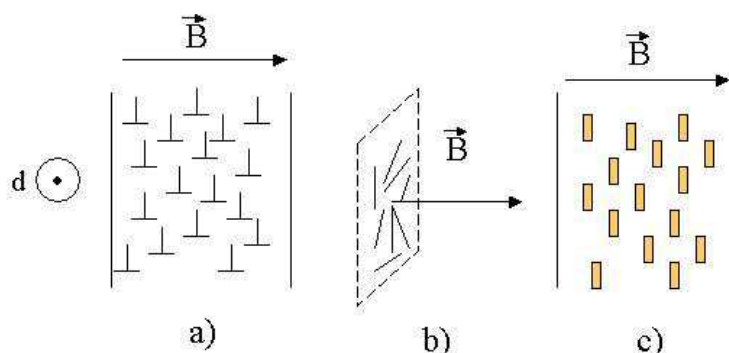


FIG. 4.12 – Les différentes textures possibles pour le domaine uniforme après basculement : a) nématique incliné (vue de dessus) b) nématique de  $S_2 < 0$  c) nématique biaxe (vue de dessus; les rectangles représentent la petite section des particules)

magnétique. Le premier cristal liquide biaxe découvert est le mélange ternaire laurate de potassium-décanol-eau [89]. Le premier cristal liquide minéral biaxe, est le pentoxyde de vanadium, ce qui a été montré par des expériences de diffusion des rayons X, sur un échantillon orienté par cisaillement [7].

Nous interprétons le caractère biaxe des suspensions de goëthite de la façon suivante. Lors du basculement des premières particules, celles-ci s'orientent orthogonalement aux faces du capillaire, du fait de l'ancrage homéotrope. Si elles tournaient librement sur leur grand axe, elles formeraient un domaine homéotrope. Or le champ oriente la section des particules, anisotrope, ce qui crée une faible biréfringence. La géométrie de l'expérience est biaxe, puisque le directeur nématique et le champ ont des directions perpendiculaires. Ainsi, le domaine nématique est nécessairement biaxe par symétrie, même si on ne connaît pas l'amplitude de l'effet. Le champ bloque progressivement la rotation des particules autour de leur grand axe, ce qui se traduit par une croissance de la biréfringence avec le champ. Finalement, ce ne sont plus seulement les grands axes des particules qui sont alignés, mais leurs trois axes. On peut alors s'attendre à observer la cristallisation colloïdale des particules quand le champ aura figé l'orientation des particules (§ 4.5).

Nous pensons que cette mise en ordre progressive a pour origine l'anisotropie de la susceptibilité magnétique de la section des particules (largeur  $\times$  épaisseur). Cette anisotropie a deux origines : l'anisotropie de forme et l'anisotropie intrinsèque, magnéto-cristalline.

i) L'anisotropie de forme (la largeur est de l'ordre de trois fois l'épaisseur) tend à orienter la largeur des particules le long du champ (fig. 4.13a).

ii) Pour ce qui est de l'anisotropie intrinsèque, rappelons que la structure de la goëthite est antiferromagnétique à quatre sous-réseaux (§ 1.5.1). Les sous-réseaux

principaux sont parallèles à la longueur des particules (axe  $b$ ), mais les deux autres sont parallèles à la largeur (axe  $a$ ). Le moment magnétique mis à part, les particules s'aimantent sous champ magnétique, le plus facilement suivant leur épaisseur, puis leur largeur et très difficilement suivant leur longueur ( $\chi_c > \chi_a > \chi_b$ ). L'anisotropie intrinsèque de la section tend donc à aligner l'épaisseur des particules avec le champ magnétique (fig. 4.13b).

C'est le signe de la biréfringence du domaine orthogonal au champ qui nous aide à savoir laquelle de ces deux anisotropies de susceptibilité l'emporte. Comme la biréfringence mesurée est négative (Fig. 4.11), cela signifie que l'indice du domaine suivant le champ est inférieur à l'indice dans la direction perpendiculaire. Reste à savoir si la suspension a un indice plus fort suivant la largeur ou l'épaisseur des particules.

Or on peut calculer, comme au § 3.3.1, la biréfringence spécifique de la suspension lorsque toutes les particules sont alignées face à face avec leur largeur (indice  $a$ ) sur  $y$  et leur épaisseur (indice  $c$ ) sur  $z$ , et qu'on les éclaire suivant leur longueur. Dans cette géométrie,

$$\Delta n_{section} = \frac{n_y^{susp} - n_z^{susp}}{\phi} = \frac{n_s}{2} \left[ \frac{n_a^2 - n_s^2}{n_s^2 + N_a(n_a^2 - n_s^2)} - \frac{n_c^2 - n_s^2}{n_s^2 + N_c(n_c^2 - n_s^2)} \right] \quad (4.14)$$

On a vu au § 3.3.1, en assimilant les particules à des parallélépipèdes rectangles, que  $N_a = 0,29$  et  $N_c = 0,66$ . Connaissant les indices de l'eau ( $n_s = 1,33$ ) et de la goëthite ( $n_a = 2,24$ ,  $n_c = 2,38$ ), on en conclut que  $\Delta n_{section} = 0,20$ . Cette valeur est positive et relativement élevée. L'indice optique le plus élevé de la suspension est suivant la largeur des particules; la biréfringence de forme domine donc la biréfringence intrinsèque.

Ainsi, si on mesure une biréfringence négative dans le domaine perpendiculaire au champ (fig. 4.11), c'est que les particules orientent leur épaisseur suivant le champ magnétique (fig. 4.13b). Nous en concluons que l'anisotropie de la susceptibilité magnétique dans la section est négative, c'est-à-dire que l'anisotropie magnéto-cristalline l'emporte sur l'anisotropie de forme.

Remarques : i) L'anisotropie de susceptibilité magnétique négative et forte entre la longueur et la section  $\chi_{//} - \chi_{\perp} = \chi_b - (\chi_a + \chi_c)/2 < 0$  est à l'origine du basculement des particules perpendiculairement au champ. Puis c'est l'anisotropie dans la section  $\chi_a - \chi_c < 0$  qui lève la dégénérescence d'orientation de la section.

ii) Au champ maximal, 1 T, on peut évaluer le paramètre d'ordre biaxe à partir de la biréfringence mesurée (fig. 4.11), de la biréfringence de la section et de la fraction surfacique occupée par les particules, qu'on prendra égale à la fraction volumique en première approximation :  $\Delta n / (\Delta n_{section} \phi) \approx 0,02 / (0,2 \times 0,1) \approx 1$ . Cette valeur très élevée trouve sa confirmation dans la cristallisation colloïdale bidimensionnelle observée à champ fort par diffusion des rayons X.

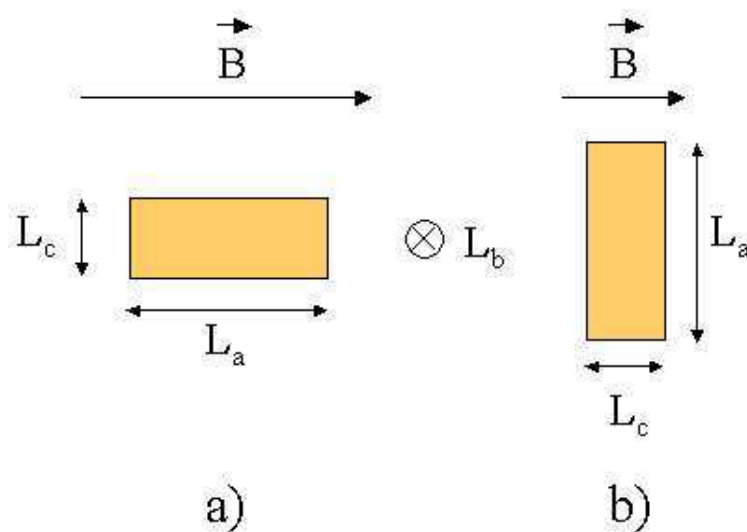


FIG. 4.13 – Les deux dispositions possibles des particules dans le domaine nématique orthogonal au champ : a) l'anisotropie magnétique de forme domine; b) l'anisotropie magnéto-cristalline négative de la section domine

## 4.5 Cristallisation colloïdale bidimensionnelle sous champ ou à forte concentration

### 4.5.1 Observation par diffusion des rayons X

A l'E.S.R.F. et au L.U.R.E., nous avons réalisé des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles sur des capillaires d'épaisseurs 20, 50 et 100  $\mu\text{m}$ , à des champs encore plus élevés que précédemment ( $B \leq 1,5 \text{ T}$  à l'E.S.R.F.,  $B \leq 1 \text{ T}$  au L.U.R.E.).

Les capillaires de 20  $\mu\text{m}$  ne présentent pas de nouveau phénomène. Les clichés sont identiques à ceux de la figure 4.7. L'intensité diffusée par les domaines parallèles au champ décroît avec le champ, tandis que celle qui est diffusée par les domaines orthogonaux au champ augmente (§ 4.4.1).

Pour ce qui est des capillaires de 100  $\mu\text{m}$ , en montant progressivement le champ à partir d'une situation d'équilibre au delà du basculement, on voit apparaître pour  $B \geq 0,8 \text{ T}$  deux ordres de diffraction le long du champ magnétique (fig. 4.14a). Qui plus est, si l'on monte le champ rapidement à partir de 0, c'est-à-dire si la texture n'a pas eu le temps de s'homogénéiser après les instabilités, on peut voir apparaître jusqu'à cinq pics de diffraction différents, sur les axes et hors des axes (fig. 4.14b). Ils sont la marque d'une cristallisation colloïdale sous champ magnétique.

Ces cristaux coexistent avec le nématique. Ainsi la transition nématique-cristal

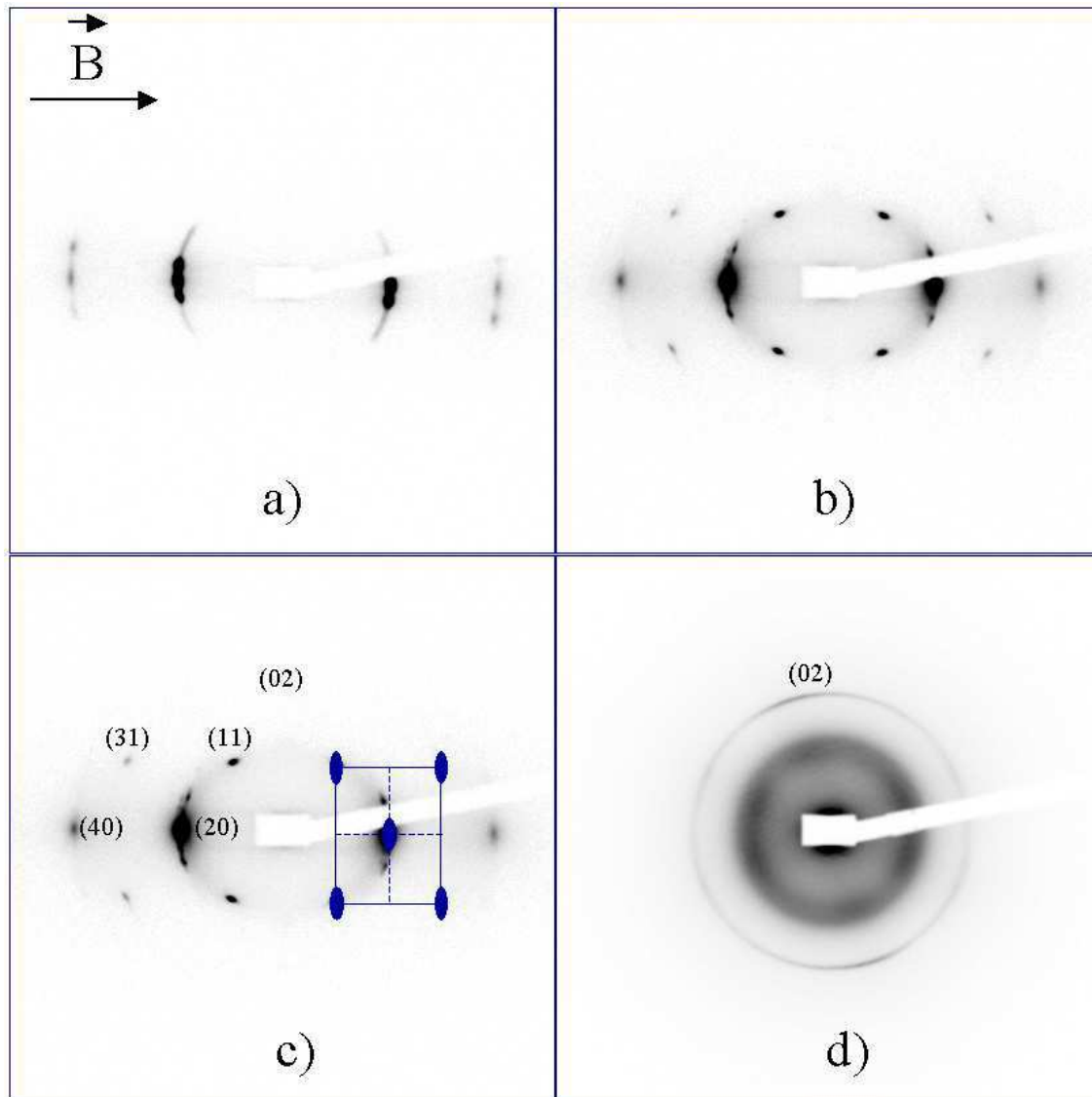


FIG. 4.14 – Diffusion des rayons X aux petits angles a)  $B = 1350$  mT, champ monté doucement, b)  $B = 1350$  mT, cristal en réflexion, c) le même cliché indicé et avec les éléments de symétrie d) raie (02) en configuration axiale,  $B = 1250$  mT

colloïdal semble être du premier ordre. On devrait pouvoir le vérifier en montrant qu'il y a une différence de fraction volumique entre le nématique et le cristal à la coexistence. Mais c'est une expérience difficile à réaliser, que nous n'avons pas entreprise.

La cinétique de cristallisation est d'autant plus lente que le champ est faible. Nous avons observé la cristallisation en quelques minutes à l'E.S.R.F. sous 0,8 T. Mais nous avons attendu plusieurs heures pour l'observer au laboratoire sous 0,6 T (§ 4.5.5).

### 4.5.2 Groupe d'espace

Sur les clichés de cristallisation, en configuration transverse comme en configuration axiale, nous n'avons observé aucun pic de diffraction correspondant à des distances de l'ordre de la longueur de la particule, alors que nous avons parfois observé de très faibles pics smectiques à champ faible (§ 1.4.3). Ainsi la cristallisation paraît-elle bidimensionnelle. Les pics cristallins de la figure 4.14b s'indiquent dans le groupe d'espace bidimensionnel  $c2mm$ . C'est un cristal à maille rectangulaire centrée de paramètres  $A = 96$  nm le long du champ magnétique et  $B = 75$  nm sur l'axe perpendiculaire au champ. Nous utilisons ces notations inhabituelles pour ne pas confondre les paramètres de maille de la goëthite ( $a, b$ ) et ceux du cristal colloïdal ( $A, B$ ). Nous avons reproduit le cliché, indiqué, avec les éléments de symétrie du groupe d'espace (fig. 4.14c).

### 4.5.3 Orientation des domaines et des particules dans les domaines

L'ordre de grandeur des distances entre particules dans les domaines de la nouvelle phase ( $A, B$ ) est inférieur à la longueur moyenne des particules ( $L_b = 150$  nm). Nous en déduisons que la face que les particules présentent aux rayons X lorsque le cristal bidimensionnel est en réflexion est la petite face (largeur  $\times$  épaisseur). Dans la phase, la longueur des particules est donc perpendiculaire au champ. On pouvait s'y attendre, après avoir observé, à champ plus faible, le basculement des particules perpendiculairement au champ dans le nématique (§ 4.4).

La diffusion des rayons X en configuration axiale consiste à faire une coupe de la figure 4.14a par l'origine et perpendiculairement au champ (fig. 4.14d). On s'attend à observer la raie (02) et éventuellement des ordres supérieurs. On observe une seule raie cristalline, que son rayon permet d'identifier comme la raie (02). Si le cristal était tridimensionnel, on aurait observé d'autres raies. On en conclut que le cristal colloïdal est bidimensionnel uniquement.

La raie (02) est une raie de poudre en configuration axiale, ce qui montre que l'orientation des domaines de la nouvelle phase est dégénérée autour du champ magnétique. Ainsi, les ordres (20), (40), etc. sont les seuls qui sont en permanence en réflexion lorsqu'on fait tourner le cliché de la figure 4.14b autour du champ. C'est bien



ce qu'on observe sur la figure 4.14d, obtenu en montant lentement le champ magnétique au-dessus du seuil de cristallisation.

On n'observe la raie (04) ni en configuration transverse (fig. 4.14b), ni en configuration axiale (fig. 4.14d), alors qu'on observe la raie (40) qui est située à une distance de l'origine très voisine. L'intensité des pics de diffraction est modulée par le facteur de forme de la particule, ici celui de sa section [36]. Le facteur de forme, transformée de Fourier d'une fonction rectangle, décroît plus rapidement dans la direction de la largeur de la particule que dans celle de son épaisseur. On en déduit que dans le cristal, l'épaisseur des particules est parallèle au champ puisque c'est sur cet axe qu'on observe les pics les plus intenses et les plus éloignés de l'origine de l'espace réciproque. On a donc déterminé l'arrangement des particules dans la phase; il est représenté sur la figure 4.15a.

L'orientation des particules est conforme à celle que nous avons trouvée pour le nématique perpendiculaire au champ au delà du basculement (§ 4.4.3). On en déduit que la nouvelle phase se forme à partir de cette phase nématique biaxe par réduction du nombre de degrés de liberté de translation sous l'effet du champ magnétique.

Les éléments de symétrie que nous venons de déterminer sont les mêmes que ceux d'une phase colonnaire à maille rectangulaire (fig. 4.15b). Ainsi, nous pensons que nous observons ce type de phase, car c'est la configuration la plus simple des particules que l'on puisse imaginer avec ces éléments de symétrie. Si nous n'observons ni pic ni traînée diffuse suivant la direction correspondant à la longueur des particules, c'est probablement parce que leur polydispersité est trop forte.

#### 4.5.4 Taille des domaines

On peut mesurer la taille des domaines de la nouvelle phase grâce à la largeur des raies cristallines, par la formule de Scherrer (éq. 1.4 du § 1.4.1). La résolution de l'E.S.R.F. est si bonne (inférieure au pixel) qu'il n'est pas nécessaire de faire de correction instrumentale. On trouve une taille de l'ordre du micron suivant la largeur comme l'épaisseur des particules. Cette taille est atteinte après quelques minutes sous un champ de 800 mT.

#### 4.5.5 Observation sous microscope

On a déjà vu précédemment que la texture est très complexe dans un capillaire de 100  $\mu\text{m}$  soumis à un champ supérieur au seuil de basculement (fig. 4.10c). On a de nombreux domaines et des défauts. Si on laisse évoluer la suspension pendant une nuit sous un champ assez élevé ( $B > 600$  mT), on observe la formation de gouttes dans la phase nématique (fig. 4.16a et b). Nous avons vérifié par diffusion des rayons X aux petits angles sur anode tournante qu'il s'agissait de la même phase que lors des observations à l'E.S.R.F. La cinétique de croissance de cette phase fait qu'on doit

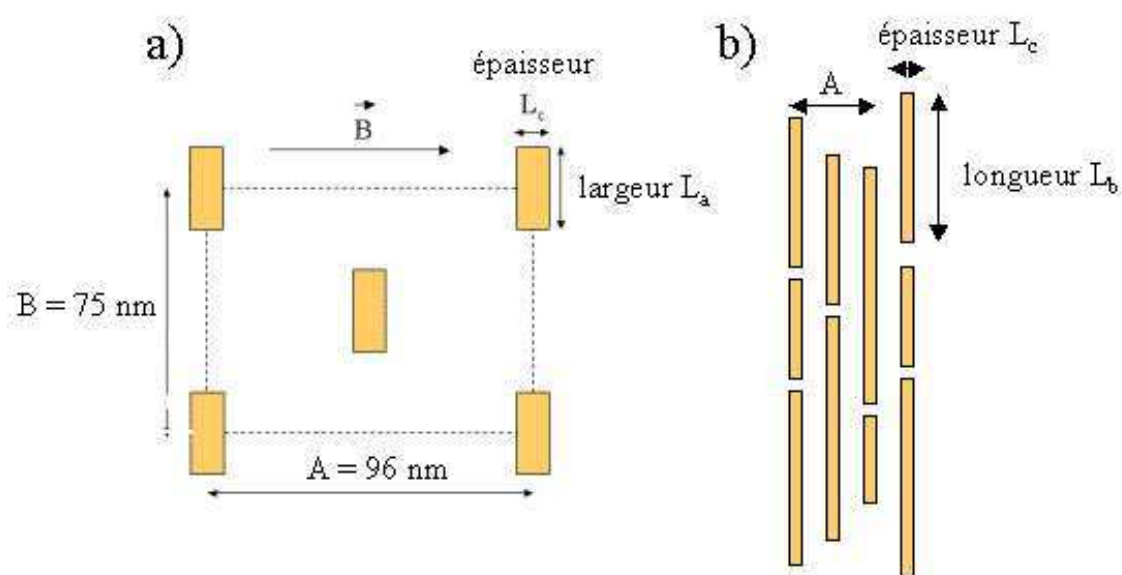


FIG. 4.15 – Schéma de la disposition des particules dans le cristal colloïdal : a) dans le plan du cristal bidimensionnel, b) dans un plan orthogonal au précédent, on imagine que les particules forment des chaînes.

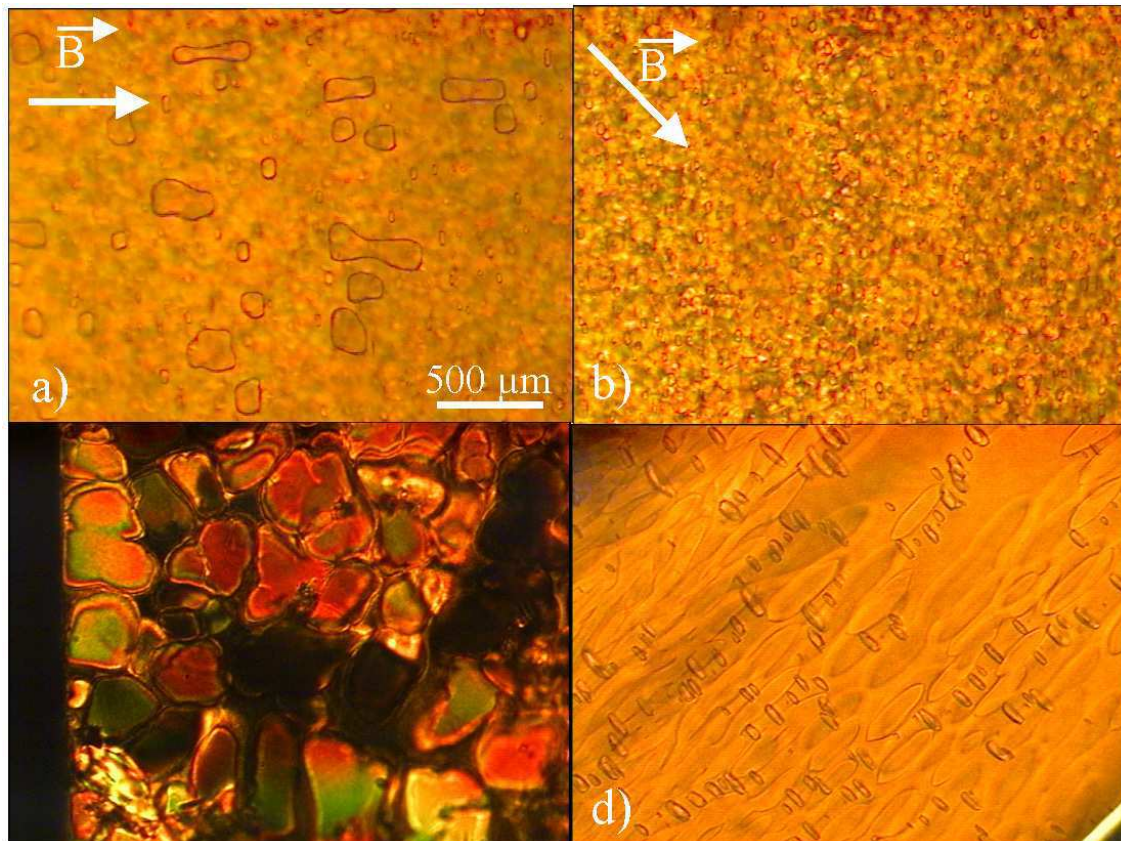


FIG. 4.16 – Cristaux colloïdaux bidimensionnels en lumière polarisée : a) et b)  $\phi = 8,5\%$  sous 900 mT, gros cristaux en surface, petits en volume ; c) et d) suspensions concentrées, sans champ magnétique : c) capillaire ayant séché de moitié pendant 5 mois ( $\phi \approx 17\%$ ) ; d)  $\phi \approx 10\%$  après 3 mois, cristaux de formes différentes

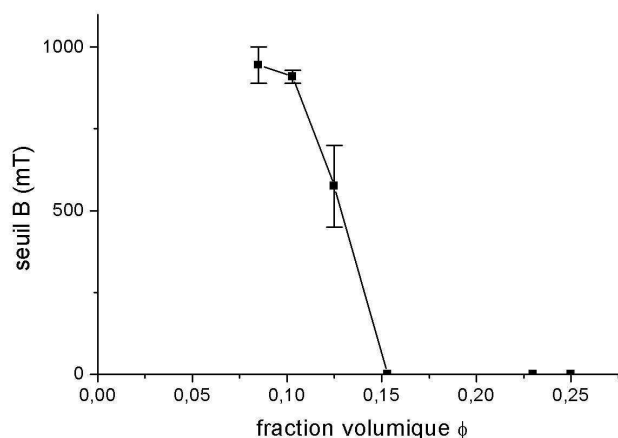


FIG. 4.17 – Champ seuil de cristallisation colloïdale bidimensionnelle en fonction de la fraction volumique (E.S.R.F.)

appliquer un champ plus élevé pour observer une cristallisation bidimensionnelle plus rapide. Le seuil de cristallisation à quelques minutes (800 mT, E.S.R.F.) est supérieur au seuil à quelques heures (600 mT, laboratoire). Les domaines obtenus en une nuit sont allongés à la surface des capillaires (fig. 4.16a), mais sont beaucoup plus petits en volume (fig. 4.16b). Leur biréfringence est très proche de celle du nématique dans lequel ils baignent, ce qui montre que leur densité est proche de celle du nématique.

Remarque : Malgré de nombreuses tentatives, nous n'avons observé de gouttes de cristaux colloïdaux bidimensionnels ni dans les capillaires de 20  $\mu\text{m}$ , ni dans ceux de 50. Par contre, de grandes gouttes se sont formées dans les cellules d'électro-optique d'épaisseur 36  $\mu\text{m}$ , en l'espace d'une nuit (les cellules séchaient doucement).

#### 4.5.6 Cristallisation bidimensionnelle sous champ en fonction de la concentration

En appliquant un champ magnétique sur des échantillons de fraction volumique supérieure à celle de la phase nématique à la coexistence, on observe que la même phase cristalline bidimensionnelle se forme. Nous l'avons vérifié en comparant les clichés de diffusion des rayons X aux petits angles. Le seuil de cristallisation est d'autant plus faible que la fraction volumique est élevée, comme le montre la figure 4.17.

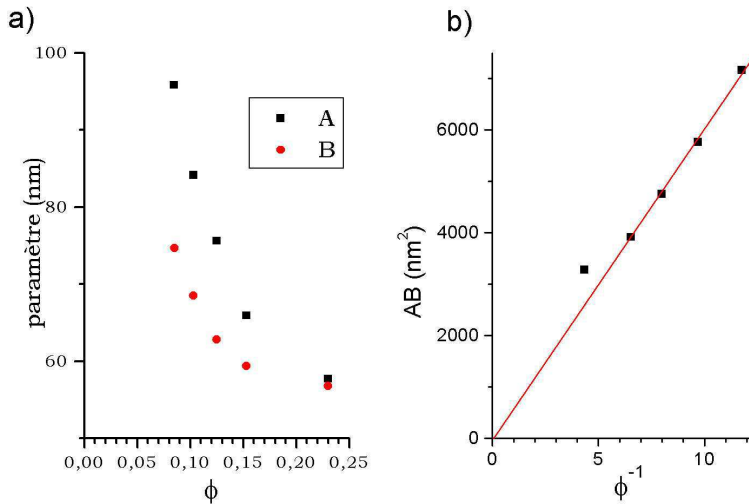


FIG. 4.18 – Evolution des paramètres de maille du cristal colloïdal (a) et de l'aire par particule dans le plan de cristallisation (b) en fonction de la fraction volumique

#### 4.5.7 Cristallisation colloïdale bidimensionnelle en champ nul

A forte fraction volumique ( $\phi \geq 15\%$ ), on observe, en champ nul et sous microscope polarisant, la coexistence de la phase nématique et de gouttes allongées (fig. 4.16c et d). La diffusion des rayons X aux petits angles montre que ces gouttes appartiennent à la même phase cristalline colloïdale bidimensionnelle que celle qui apparaît sous champ magnétique. Dans un capillaire qui séchait doucement depuis des mois, nous avons observé que la phase cristalline bidimensionnelle prenait tout le volume de l'échantillon (fig. 4.16c). Les gros monodomains ont une orientation aléatoire dans le capillaire. Dans un autre capillaire qui séchait lentement, nous avons observé la formation de gouttes très allongées orientées le long des lignes de courant du remplissage du capillaire, tandis que de petites gouttes s'étaient formées à la surface (fig. 4.16d). Nous déduisons de ces observations que la transition de cristallisation bidimensionnelle en champ nul est du premier ordre (coexistence de phases), avec un fuseau diphasique dont les bornes sont situées vers  $\phi = 15\%$  et  $20\%$  ;

On peut étudier l'évolution des paramètres de maille  $A$  et  $B$  des cristaux colloïdaux en fonction de la fraction volumique (fig. 4.18a). On constate que l'aire par particule  $AB$  est inversement proportionnelle à la fraction volumique (fig. 4.18b). On en déduit que la distance entre particules suivant leur longueur se conserve également. On remarque par ailleurs que l'aire par particule varie peu lors de la cristallisation de la phase nématique à la coexistence. Dans la phase nématique, en prenant un ordre bidimensionnel hexagonal et une distance entre particules d'environ  $55\text{ nm}$  (§ 2.3.3), on trouve une aire  $\frac{2}{\sqrt{3}} \times 55^2 \approx 3500\text{ nm}^2$ . Or l'aire par particule dans le cristal est  $\frac{AB}{2} = 3600\text{ nm}^2$ . La variation d'aire

par particule est plus faible que la précision de nos mesures.

#### 4.5.8 Ebauche d'interprétation de la cristallisation bidimensionnelle sous champ magnétique

L'observation de cristaux colloïdaux à forte concentration dans des suspensions nématiques lyotropes a déjà été faite, notamment sur le virus de la mosaïque du tabac [86, 90, 91]. Par contre, à notre connaissance, la cristallisation colloïdale bidimensionnelle sous champ magnétique est originale dans le domaine des cristaux liquides. Elle a été observée dans un système bidimensionnel de billes de polystyrène en suspension dans un ferrofluide soumis à un champ magnétique, mais ce n'est pas un cristal liquide [83]. Dans ce système, la cristallisation s'interprète comme une conséquence de la répulsion entre dipôles magnétiques parallèles et dans le même plan (par opposition à l'attraction de dipôles parallèles et alignés).

Dans notre système, le champ bloque les fluctuations d'orientation des particules. Cette propriété est illustrée par le fait que dans les capillaires fins, la biréfringence du domaine nématique perpendiculaire au champ et aux parois croît avec le champ (§ 4.4.3). Le champ stabilise ainsi la phase cristalline qui apparaît à des fractions volumiques plus élevées en champ nul. D'ailleurs, cette phase est prédite dans le diagramme de phases des sphérocyindres (fig. 2.4).

### 4.6 Ebauche de diagramme de phases en l'absence de champ magnétique

Nous avons vu que les phases isotrope, nématique et cristalline bidimensionnelle (colonnaire rectangulaire) se succèdent lorsqu'on fait croître la fraction volumique de la suspension. On peut donc établir le diagramme de phases de la figure 4.19 en l'absence de champ magnétique. On remarquera que l'enchaînement des phases n'est pas le même que dans le diagramme de phases des sphérocyindres, où l'on a les phases isotrope, nématique, smectique A et un cristal colloïdal (fig. 2.4). Ces modifications semblent être dues à la dispersion de taille, qui empêche peut-être la formation de la phase smectique, et à la forme des particules.

Nous regrettons de ne pas pouvoir donner un diagramme de phase sous champ magnétique, mais notre compréhension des phénomènes reste insuffisante pour le faire.

### 4.7 Conclusion

La phase nématique de goëthite présente sous champ magnétique des propriétés tout aussi intéressantes que celles de la phase isotrope. En champ nul, l'ancrage de surface

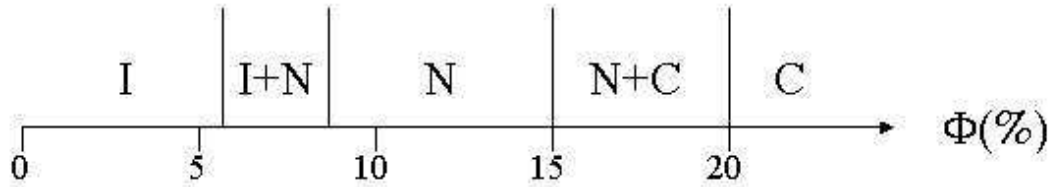


FIG. 4.19 – Diagramme de phases des suspensions de goëthite en l'absence de champ magnétique : I : isotrope, N : nématique, C : cristal colloïdal bidimensionnel (colonnaire rectangulaire)

est homéotrope faible dans des capillaires plats ou des cellules en verre couvertes ou non par une couche de nylon. Quand on élève un champ magnétique statique orienté parallèlement au capillaire, on observe un seuil de Frederiks exceptionnellement bas, du fait de la participation conjointe des moments magnétiques rémanent et induit à l'orientation de la phase le long du champ magnétique. Nous en avons tiré un ordre de grandeur de la constante élastique de flexion :  $K_3 \approx 2.10^{-12}$  N.

Nous avons mesuré l'augmentation de l'ordre nématique et dipolaire de la phase nématique orientée parallèlement au champ magnétique. La croissance de l'ordre dipolaire est nette et s'interprète bien dans le cadre du modèle du chapitre 3, celle de l'ordre nématique mériterait d'être étudiée avec une expérience de géométrie plus adaptée.

Au maximum de la biréfringence de la phase isotrope sous 250 mT environ correspond une seconde transition de Frederiks dans la phase nématique. Par une instabilité, les particules se réorientent perpendiculairement au champ pour former un nématique biaxe. Le basculement est progressif, certaines particules restant parallèles au champ magnétique plus longtemps que d'autres.

A champ encore plus élevé apparaissent des cristaux colloïdaux de groupe d'espace  $c2mm$ . La goëthite forme à notre connaissance le premier cristal liquide qui cristallise sous champ magnétique. On retrouve la même phase cristalline colloïdale en champ nul à concentration plus élevée ( $\phi \geq 15$  %).

# Conclusion générale

Les suspensions aqueuses de goëthite forment un nouvel exemple de cristal liquide minéral, dont nous avons étudié les propriétés magnétiques en phases isotrope et nématique.

Au chapitre 1, nous avons caractérisé les suspensions de goëthite sur lesquelles notre travail allait porter. Les particules sont allongées, de dimensions moyennes  $150 \times 25 \times 10$  nm, avec une distribution de taille gaussienne d'écart-type normalisé 0,4. Elles sont antiferromagnétiques d'axe antiferromagnétique suivant la longueur des particules, ce qui fait qu'elles ont une anisotropie de susceptibilité magnétique négative suivant leur longueur. Mais elles portent également un moment magnétique longitudinal indépendant du champ (du moins aux champs où nous travaillons,  $B \leq 1,5$  T). Par ailleurs, les particules sont uniaxes optiquement. L'anisotropie optique, négative elle aussi, a pour axe la largeur des particules (petit indice  $n_a = 2,24$ , grand indice  $n_b = n_c = 2,38$  pour  $\lambda = 632,8$  nm).

Nous travaillons sur une suspension-mère constituée de deux phases, que nous avons identifiées comme la phase isotrope et la phase nématique au chapitre 2. La suspension-mère a un pH de 3. Ce pH est un compromis qui permet de maximiser la charge de surface des particules ( $0,2 \text{ C.m}^{-2}$ ) et donc de stabiliser la dispersion, tout en évitant que les particules se dissolvent. La force ionique est de 0,045 M dans le nématique et 0,03 M dans l'isotrope. Nous avons observé un certain vieillissement des suspensions à l'échelle de quelques mois, ce qui est dû à la métastabilité des cristaux de goëthite au profit de l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), mais aussi à celle de la suspension dont les particules s'agrègent lentement.

Au chapitre 2, nous avons démontré que les suspensions de goëthite forment un cristal liquide lyotrope nématique. A notre connaissance, c'est la première fois que le caractère de cristal liquide des suspensions de goëthite est démontré, même si des tactoïdes avaient déjà été observés sur des suspensions de goëthite dans les années trente [61], et malgré des observations plus récentes non publiées [30]. Nous avons observé la coexistence d'une phase isotrope et d'une phase fluide et biréfringente. Cette dernière présente des défauts et un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles caractéristiques de la phase nématique. Nous avons décrit qualitativement la transition de phase isotrope-nématique grâce au modèle d'Onsager, qui repose sur la répulsion de cœur dur entre cylindres infinis.



Dans nos suspensions, conformément aux résultats du modèle d'Onsager, la transition est du premier ordre avec coexistence de phases, le système est quasiment athermal et le paramètre d'ordre nématique très élevé à la transition ( $S_2 \approx 0,95$ ). Nous avons aussi présenté une description plus quantitative de la transition, qui permet de déterminer les fractions volumiques à la coexistence. Deux méthodes permettent de tenir compte des interactions à plus de deux particules, ce qui est rendu nécessaire par la faible anisotropie des aiguilles de goëthite : le modèle analytique de Lee [51] et les simulations numériques de Frenkel [52]. Ces deux méthodes donnent des fractions volumiques à la coexistence du même ordre de grandeur que nos mesures ( $\phi_I = 5,5\%$  et  $\phi_N = 8,5\%$ ), quoiqu'un peu plus élevées. L'écart peut probablement s'expliquer par la dispersion de taille des particules.

Au chapitre 3, nous avons observé trois propriétés de la phase isotrope soumise à un champ magnétique originales dans le domaine des cristaux liquides. Nous avons tout d'abord mesuré sur la phase isotrope à la coexistence un ordre paranématique ( $S_2 \approx -0,35$  sous 1,5 T) et une biréfringence induite ( $\Delta n = -0,016 \pm 0,002$  sous 900 mT) beaucoup plus forts que dans les cristaux liquides habituels. On peut vraiment parler de "cristal liquide nématique".

Par ailleurs, à cause du moment rémanent longitudinal, l'ordre orientationnel présente une composante dipolaire qui rompt la symétrie par retournement du champ, classique dans le domaine des cristaux liquides. La description par le seul paramètre d'ordre nématique ne suffit plus : on caractérise la suspension par ses paramètres d'ordre dipolaire  $S_1$  et nématique  $S_2$ . Nous avons mesuré  $S_2$  par des mesures de biréfringence ainsi que la diffusion des rayons X aux petits angles, et  $S_1$  par des mesures d'aimantation.

Une troisième propriété de la phase isotrope sous champ magnétique, c'est que l'orientation change en fonction de la valeur du champ. Les particules s'orientent le long d'un champ magnétique faible ( $S_1 > 0$ ,  $S_2 > 0$ ), mais elles s'orientent perpendiculairement à un champ fort ( $S_1$  faible,  $S_2 < 0$ ). La similitude des comportements de suspensions isotropes de différentes concentrations montre qu'ils ne sont pas le résultat de propriétés collectives de cristal liquide, mais aux propriétés individuelles des particules.

Nous avons interprété et modélisé le changement d'orientation sous champ statique comme la compétition entre le moment magnétique rémanent, longitudinal et indépendant du champ, et le moment magnétique induit par le champ. Le premier domine à champ faible, il aligne les particules parallèlement au champ. Au contraire, à champ fort, le moment induit l'emporte et oriente les particules perpendiculairement au champ (anisotropie magnétique négative). Sous un champ magnétique de fréquence élevée, l'orientation est toujours perpendiculaire au champ, quelle que soit la valeur du champ. C'est conforme à l'hypothèse de compétition entre un moment rémanent qui n'arrive pas à suivre le champ car il est figé dans la particule, et un moment induit qui suit les variations du champ. Le modèle proposé donne des résultats en accord avec les mesures effectuées, à condition de prendre en compte la polydispersité. Le moment

moyen par particule est  $\mu_m \approx 1200\mu_B$ , l'anisotropie de susceptibilité magnétique des particules  $\Delta\chi \approx -3.10^{-4}$  à température ambiante.

Au chapitre 4, nous avons étudié les propriétés de la phase nématique de goëthite sous champ magnétique. En champ nul l'ancrage de surface est homéotrope faible dans des capillaires plats ou des cellules en verre couvertes ou non par une couche de nylon. On observe un seuil de Frederiks exceptionnellement bas lorsqu'on applique un champ magnétique statique parallèlement aux surfaces de l'échantillon. C'est dû à l'orientation du moment magnétique rémanent le long du champ (le moment induit, qui s'oppose à cette orientation, est négligeable à champ très faible). Grâce à la mesure du seuil de Frederiks, nous avons évalué la constante élastique de flexion :  $K_3 \approx 2.10^{-12}$  N.

Nous avons ensuite mesuré les paramètres d'ordre nématique et dipolaire dans un monodomaine parallèle au champ magnétique.  $S_1$  croît nettement avec le champ, ce qui montre que de plus en plus de particules pointent leur moment le long du champ. Nous mesurons également une croissance de l'ordre nématique, qui peut être due au blocage des fluctuations nématiques par le champ, mais nous n'avons pas réalisé l'expérience dans une géométrie adaptée, car l'ancrage et le champ magnétique étaient en compétition.

Comme dans la phase isotrope, les particules basculent perpendiculairement au champ magnétique vers 200 mT environ. Ce basculement se traduit par une seconde transition de Frederiks, de torsion cette fois, qui donne lieu à des instabilités. Sous l'effet de la polydispersité apparemment, le basculement est progressif, certaines particules restant parallèles au champ même lorsqu'il est très élevé. Celles qui ont basculé forment une texture biaxe.

A champ encore plus élevé, la suspension cristallise dans le groupe d'espace  $c2mm$ . C'est à notre connaissance la première fois qu'on observe la cristallisation colloïdale d'un cristal liquide sous champ magnétique. On observe la même phase cristalline colloïdale en champ nul dans des suspensions très concentrées ( $\phi \geq 15$  %).

Les perspectives de ce travail sont nombreuses. Tout d'abord, on pourrait étudier des suspensions de dispersion de taille moindre, ce qui devrait permettre d'observer d'autres phases comme la phase smectique dont nous n'avons observé que de petits domaines. Par ailleurs, on observerait peut-être un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles en forme de croix dans la phase isotrope soumise au champ magnétique, ce qui permettrait d'étudier de façon systématique la structure d'un cristal liquide paranématique de  $S_2$  négatif. En tous cas, l'étude d'une suspension monodisperse devrait permettre d'établir un diagramme de phase complet en fraction volumique et champ magnétique.

Par ailleurs, nous avons effectué des expériences préliminaires de diffusion dynamique des rayons X sur la ligne ID10A à l'E.S.R.F., en collaboration avec M. Anders Madsen. Cette technique, en mesurant la fonction d'autocorrélation de position des particules, permet d'étudier leur diffusion translationnelle dans la suspension [99, 100, 101]. Dans le cas des suspensions de goëthite, le champ magnétique, qui bloque les fluctuations d'orientation, modifie la diffusion translationnelle. Il serait intéressant

d'étudier, en fonction du champ magnétique, le blocage progressif des fluctuations ainsi que l'anisotropie éventuelle de la diffusion des particules suivant leur longueur et orthogonalement à celle-ci.

L'étude sous champ électrique, décrite en annexe, mériterait également d'être poursuivie, notamment pour comprendre l'origine du changement de comportement de la suspension nématique en fonction de la fréquence du champ électrique (orientation perpendiculaire au champ à basse fréquence, parallèle à champ fort). Il serait intéressant d'étudier le comportement de la phase isotrope sous champ électrique et de le comparer au comportement sous champ magnétique.

Un autre axe d'étude pourrait porter sur l'ancrage de surface, de manière à réaliser un ancrage fort et un ancrage planaire. Bien contrôler l'ancrage permettrait en effet de mieux contrôler la texture et de faire des mesures plus précises sur la phase nématique sous champs magnétique et électrique.

Un dernier axe d'étude que nous proposons est la variation de comportement de la phase nématique en fonction de la température. En effet, les propriétés magnétiques des particules dépendent de la température. Par chance, la température de Néel de la goëthite, au-delà de laquelle elle est paramagnétique, est assez proche de la température ambiante (400 K pour de gros cristaux, beaucoup moins pour de petites particules). Le changement de signe de l'anisotropie de susceptibilité magnétique lorsque la température croît doit donner lieu à des propriétés d'orientation intéressantes sous champ magnétique (à température élevée, il reste l'anisotropie de forme, positive).

Enfin, nous avons vu qu'une suspension lyotrope de cristallites antiferromagnétiques présentait des propriétés très intéressantes. On peut se demander ce qu'on obtiendrait avec une suspension d'aiguilles ferromagnétiques. Mais avant cela, il faut déjà trouver comment préparer les particules.

# Annexe A

## Echantillons

### A.1 Conditionnement

A la fin de la synthèse, les suspensions de goëthite se présentent sous la forme de suspensions diphasiques de l'ordre de 5 mL de volume. Nous appelons ces suspensions suspensions-mères. Nous les conservons dans des piluliers en verre fermés par un bouchon en PVC dont un ruban de téflon assure l'étanchéité.

Pour les expériences, les échantillons se présentent sous deux formes différentes : en poudre ou en suspension. Les suspensions sont contenues dans des capillaires commerciaux en verre, plats (capillaires optiques) ou cylindriques (capillaires de Lindemann), ou encore dans des cellules en verre typiques pour l'étude électro-optique des cristaux liquides.

La poudre est obtenue par centrifugation d'une partie de la suspension mère, séchage sous azote et broyage manuel au mortier. Elle est utilisée, déposée sur une plaque, pour la diffraction de poudre aux grands angles en réflexion, et aussi, en gélules pharmaceutiques, pour le magnétomètre à SQUID.

Les capillaires optiques plats en verre sont de marque VitroCom. Nous avons utilisé des capillaires d'épaisseur nominale 20, 30, 50 et 100  $\mu\text{m}$ . L'épaisseur de chacune des parois de verre est égale à l'épaisseur nominale. La largeur des capillaires est d'environ dix fois l'épaisseur nominale. On remplit ces capillaires par capillarité, en les trempant dans la suspension à étudier. Pour les échantillons concentrés, il peut être nécessaire d'utiliser une pompe. Puis le capillaire est scellé à la flamme au bout opposé au bout de remplissage, centrifugé légèrement pour déplacer la suspension vers le bout fermé, et scellé au deuxième bout. De tels capillaires sont étanches pour plusieurs années. Parfois, la partie chauffée lorsqu'on scelle le capillaire se brise, laissant un petit trou par lequel l'eau peut s'évaporer. Nous avons ainsi obtenus des échantillons très concentrés comportant de nombreux cristaux colloïdaux. Pour la diffusion des rayons X en transmission, nous nous sommes rendu compte que la concentration en fer est si

élevée que l'absorption est énorme. Il vaut mieux utiliser des capillaires plats de 50  $\mu\text{m}$ , malgré les 100  $\mu\text{m}$  de verre à traverser, que des capillaires cylindriques de Lindemann aux parois de 10  $\mu\text{m}$  seulement, mais de diamètre minimal 300  $\mu\text{m}$ . Nous avons donc utilisé les capillaires plats aussi bien pour les observations sous microscope que pour la diffusion des rayons X aux petits angles (anode tournante, LURE, ESRF). Nous avons utilisé les capillaires de Lindemann pour les expériences sur magnétomètre à SQUID (capillaires de diamètre 1,5 mm). Malgré la dilatation du solvant lorsqu'il gèle, le capillaire ne se brise pas dans la mesure où il contient assez d'air pour éviter une trop grande surpression. Par contre, les capillaires de 2 mm éclatent systématiquement lors de la trempe.

Les cellules utilisées pour les expériences électro-optiques sont constituées de deux lames de verre flotté recouvertes d'une couche d'oxydes d'indium et d'étain formant une électrode. Cette électrode est recouverte d'une couche bloquante qui isole l'électrode de l'eau, solvant de la suspension. L'eau étant conductrice, elle court-circuite la cellule si elle est en contact avec les électrodes. Nous avons essayé d'utiliser pour la couche bloquante des polymères habituels pour ce type de traitement, le polyimide et le nylon 6/6. Les suspensions ne mouillent pas le polyimide. Aussi n'avons-nous utilisé que le nylon. Nous avons essayé un autre traitement de surface classique, le dépôt sous vide de SiO. Mais le SiO ne bloque pas l'électrode et ne permet pas de faire d'expériences électro-optiques. Dans la cellule, les lames sont séparées par des cales en mylar d'épaisseur 8 ou 36  $\mu\text{m}$ . Pour fermer la cellule et surtout assurer son étanchéité, nous avons utilisé deux colles. L'araldite permet de fermer les côtés de la cellule. Remplie par capillarité, elle est ensuite fermée à la colle photopolymérisable sous radiation UV. Malheureusement, l'étanchéité des cellules fermées avec ces colles est médiocre, elles sèchent au mieux au bout de deux jours. Si l'on utilise de la graisse pour fermer la cellule (un mélange de vaseline et de lanoline), l'étanchéité est bien meilleure. Par contre, la graisse fond lors des expériences électro-optiques et pénètre dans la cellule. On ne peut donc l'utiliser que pour les expériences hors champ ou sous champ magnétique. Ayant rencontré autant de difficultés pour réaliser de bonnes cellules, nous avons utilisé les capillaires optiques autant que possible.

## A.2 Dosage

On dose les échantillons en mesurant la masse d'eau qu'ils contiennent. On prélève une masse  $m_i$  de l'ordre de 50 mg de la suspension à doser. On fait évaporer l'eau en chauffant l'échantillon à 180°C pendant deux heures. On n'utilise pas de températures plus élevées car la goëthite se déshydrate en hématite ( $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) vers 230°C. On pèse l'échantillon sec, de masse  $m_f$ . La fraction volumique en goëthite est

$$\phi = \left(1 + \frac{\rho_g}{\rho_o} \frac{m_i - m_f}{m_f}\right)^{-1} \quad (\text{A.1})$$

où  $\rho_o = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$  et  $\rho_g = 4370 \text{ kg.m}^{-3}$  sont les masses volumiques de l'eau et de la goëthite.

Lors des dilutions, la fraction volumique finale est calculée à partir de la fraction volumique de la suspension-mère en pesant la suspension de départ et la suspension finale. Ceci nous a permis de faire des dilutions avec très peu de suspension-mère (rappelons que la suspension-mère, de volume de l'ordre de 5 mL, a servi à toutes les expériences présentées dans cette thèse).

Lorsqu'il s'agit de concentrer une suspension, on la pèse puis on la laisse à l'étuve jusqu'à ce qu'elle atteigne la masse recherchée. Dans tous les cas, on s'est servi de l'équation présentée ci-dessus.

Si l'on part de la même suspension-mère, dans tout échantillon diphasique, on a la même fraction volumique  $\phi_I$  de la phase isotrope et la même fraction volumique  $\phi_N$  de la phase nématique.  $\phi_I$  est la plus forte fraction volumique d'isotrope qu'on puisse obtenir, et  $\phi_N$  la plus faible fraction volumique de nématique. Si l'on observe la coexistence de phases dans un échantillon, il n'est pas nécessaire de mesurer les fractions volumiques, puisque ce sont celles de l'équilibre. Un moyen pratique de s'assurer qu'on travaille toujours avec des échantillons de concentration connue est donc de toujours partir d'une suspension-mère à la coexistence de phases.

### A.3 Rappel de quelques formules sur les titres et fractions

Rappelons maintenant quelques formules permettant de jongler entre fraction volumique, concentration molaire, concentration massique, titre massique et densité en particules. On note  $V_g$  le volume de solide (goëthite) dans la suspension,  $V$  le volume de la suspension,  $V_m$  le volume moyen d'une particule,  $M_g = 88,85 \text{ g.mol}^{-1}$  la masse molaire de la goëthite.

grandeur	unité	expression
fraction volumique	sans unité	$\phi = \frac{V_g}{V}$
concentration molaire	$\text{mol.L}^{-1}$ ou $\text{mol.m}^{-3}$	$\frac{\rho_g \phi}{M_g}$
concentration massique	$\text{g.L}^{-1}$ ou $\text{kg.m}^{-3}$	$\rho_g \phi$
masse volumique	$\text{kg.m}^{-3}$	$\rho_o(1 - \phi) + \rho_g \phi$
titre massique	sans unité	$(1 + \frac{\rho_o}{\rho_g} \frac{1-\phi}{\phi})^{-1}$
densité en particules	$\text{m}^{-3}$	$\frac{\phi}{V_m}$



# Annexe B

## Montage magnéto-optique

Nous avons réalisé des expériences de magnéto-optique en collaboration avec MM. Jacques Ferré et Jean-Pierre Jamet (Laboratoire de Physique des Solides).

### B.1 Les effets magnéto-optiques

Les cristallites comme ceux de goëthite absorbent beaucoup la lumière. Cependant, un échantillon d'une suspension suffisamment diluée et d'épaisseur assez réduite peut transmettre la lumière. Si le milieu est homogène à l'échelle de la longueur d'onde de la lumière incidente, on peut le décrire comme un milieu continu.

Considérons, en l'absence de champ magnétique, un échantillon d'épaisseur  $d$ , éclairé perpendiculairement par une onde plane  $\vec{E} \exp(i(\omega_L t - 2\pi x/\lambda))$  de longueur d'onde  $\lambda$  et de fréquence  $\omega_L$ .  $x$  est pris le long du faisceau. Soit  $\tilde{n} = n + ik$  le tenseur d'indice complexe de l'échantillon à la longueur d'onde  $\lambda$ . L'indice optique  $n$  est relié au déphasage  $2\pi nd/\lambda$  de l'onde traversant l'échantillon, et l'indice d'extinction  $k$  au coefficient de transmission de l'intensité lumineuse à travers l'échantillon  $T = \exp(-4\pi kd/\lambda)$  ( $k$  est positif avec nos conventions de signe).

Les effets magnéto-optiques sont les variations des propriétés optiques d'un échantillon sous l'effet d'un champ magnétique [92, 93]. L'indice complexe, isotrope en l'absence de champ, devient un tenseur anisotrope sous champ. (De même, il existe des effets électro-optiques, dont nous parlerons dans l'annexe D.)

Les effets magnéto-optiques sont de deux types, suivant que la lumière incidente est parallèle (configuration polaire) ou perpendiculaire (configuration transverse) au champ magnétique.

#### Configuration transverse

Un champ transverse rompt la symétrie dans le plan orthogonal au faisceau lumineux incident, en y définissant deux directions principales, la sienne (indice //), et celle qui



lui est perpendiculaire (indice  $\perp$ ). Le dispositif a une symétrie axiale. On décompose naturellement l'onde incidente en deux ondes polarisées linéairement, parallèlement et perpendiculairement au champ magnétique.

Apparaissent alors soit une biréfringence linéaire magnétique, qui est la différence entre les indices de réfraction des deux ondes (partie réelle de l'indice complexe),

$$\Delta n = n_{//} - n_{\perp} \quad (\text{B.1})$$

soit un dichroïsme linéaire magnétique, c'est-à-dire le différentiel de transmission des deux ondes

$$\frac{T_{//} - T_{\perp}}{T_{//} + T_{\perp}} = \frac{\Delta T}{2T_0} = -\tanh \frac{2\pi \Delta k d}{\lambda} \quad (\text{B.2})$$

où  $\Delta T = T_{//} - T_{\perp}$ ;  $T_0 = (T_{//} + T_{\perp})/2$  est la transmission moyenne, et  $\Delta k = k_{//} - k_{\perp}$  est la différence des indices d'extinction (partie imaginaire de l'indice complexe).

Avec nos conventions de signes, une biréfringence positive signifie que l'onde polarisée parallèlement au champ prend du retard sur l'onde polarisée perpendiculairement, tandis qu'un dichroïsme positif signifie que l'onde polarisée parallèlement au champ est moins atténuée que l'onde polarisée perpendiculairement ( $T_{//} > T_{\perp}$ ); il correspond à une différence des indices d'extinction négative ( $k_{//} < k_{\perp}$ ).

La biréfringence et le dichroïsme qui apparaissent sont des effets linéaires magnétiques car ils agissent sur des ondes polarisées linéairement (le dispositif a une symétrie axiale). Ils ne dépendent pas du sens de l'aimantation de l'échantillon, mais de sa seule direction. Ils sont donc invariants par retournement du champ magnétique, ce qui montre que leur développement en puissances de  $B$  ne contient que des ordres pairs.

La biréfringence ou le dichroïsme linéaires magnétiques sont deux aspects d'un même phénomène appelé effet Voigt-Cotton-Mouton.

### Configuration polaire

Lorsque le champ magnétique est parallèle à la direction de propagation du faisceau lumineux (configuration polaire dite de Faraday), on observe des effets magnéto-optiques de symétrie polaire. Par symétrie, on décompose naturellement l'onde incidente en une onde polarisée circulairement droite et une onde polarisée circulairement gauche.

Aux parties réelle et imaginaire de l'indice complexe correspondent, comme précédemment, deux effets différents, la biréfringence et le dichroïsme circulaires magnétiques.

L'échantillon peut présenter un pouvoir rotatoire, c'est-à-dire qu'il fait tourner la direction de polarisation de la lumière. Ce premier effet est dû à la différence d'indices de réfraction entre les ondes polarisées circulairement droite et gauche ( $n_d \neq n_g$ ), encore appelée biréfringence circulaire magnétique ou rotation Faraday.

Le deuxième effet est le dichroïsme circulaire magnétique. Les ondes droite et gauche s'atténuent différemment en traversant l'échantillon ( $k_d \neq k_g$ ).

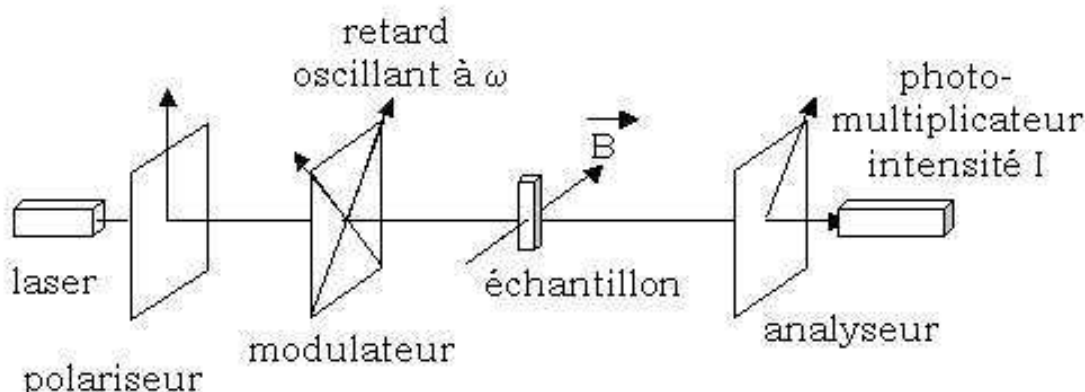


FIG. B.1 – Montage permettant de mesurer la biréfringence linéaire magnétique. Sans l'analyseur, on mesure le dichroïsme circulaire magnétique

Les effets circulaires sont dits polaires, c'est-à-dire qu'ils changent de signe quand on inverse le sens du champ magnétique ou du temps (on inverse alors droite et gauche). En conséquence, le développement des effets en puissances de  $B$  ne contient que des ordres impairs.

### Relation entre biréfringence et dichroïsme

Les indices optique  $n$  et d'extinction  $k$  sont reliés par les relations de Kramers-Krönig. Cette relation ne fait intervenir qu'une variable, la fréquence de la lumière. On en conclut que  $n$  et  $k$  ont la même dépendance en champ magnétique. Si l'on mesure la biréfringence linéaire plutôt que le dichroïsme linéaire des suspensions de goëthite, c'est parce que les signaux dont on tire la biréfringence sont de l'ordre de 30 fois plus grands que ceux dont on tire le dichroïsme.

## B.2 Montage

Pour mesurer précisément la biréfringence linéaire magnétique, on utilise un dispositif ellipsométrique à détection synchrone [94] (fig. B.1). Ce montage permet aussi, en supprimant l'analyseur, de mesurer le dichroïsme linéaire magnétique ou encore la biréfringence et le dichroïsme circulaires magnétiques (§ B.3).

Le banc optique est constitué d'une source de lumière monochromatique, d'un polariseur vertical, d'un modulateur photo-élastique dont les axes sont inclinés à  $45^\circ$  de la verticale, de l'échantillon soumis au champ magnétique horizontal transverse d'un électro-aimant, d'un analyseur à  $45^\circ$  de la verticale et d'un photomultiplicateur.

Celui-ci fournit une tension de sortie proportionnelle à l'intensité lumineuse qu'il reçoit. Un détecteur synchrone mesure la composante de cette tension à la fréquence  $\omega$  du modulateur ou à  $2\omega$ .

Le modulateur se comporte comme une lame biréfringente qui introduit un déphasage oscillant  $\phi(t) = \phi_m \cos \omega t$ .

On peut montrer que le flux lumineux arrivant sur le photomultiplicateur a les composantes suivantes, aux pulsations 0,  $\omega$  et  $2\omega$  [95] :

$$\Phi_0 = A \left( 1 - J_0(\phi_m) \frac{\Delta T}{2T_0} \right) \quad (\text{B.3})$$

$$\Phi_\omega = 2A J_1(\phi_m) \sqrt{1 - \left( \frac{\Delta T}{2T_0} \right)^2} \sin \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (\text{B.4})$$

$$\Phi_{2\omega} = -A J_2(\phi_m) \frac{\Delta T}{T_0} \quad (\text{B.5})$$

où  $A$  est un terme dépendant de l'intensité de la source ;  $J_0, J_1, J_2$  sont les trois premières fonctions de Bessel.

On recueille l'intensité  $I$  passant dans la résistance de charge du photomultiplicateur,

$$I = G\Phi \quad (\text{B.6})$$

où  $G$  est un gain indépendant de la fréquence.

Pour affranchir le signal des fluctuations de la source (le terme  $A$  des équations précédentes), le photomultiplicateur est réglé de manière à ce que la composante continue  $I_0$  de l'intensité passant dans sa résistance de charge soit constante. Cela revient à mesurer  $\Phi_\omega/\Phi_0, \Phi_{2\omega}/\Phi_0$ , qui sont bien indépendants de  $A$ .

Pour que les signaux mesurés à  $\omega$  et  $2\omega$  soient reliés de façon simple à la biréfringence et au dichroïsme linéaires, on règle l'amplitude du modulateur de sorte que  $J_0(\phi_m) = 0$  (§ B.2.2). On mesure alors

$$I_\omega = 2I_0 J_1(\phi_m) \sqrt{1 - \left( \frac{\Delta T}{2T_0} \right)^2} \sin \frac{2\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (\text{B.7})$$

$$I_{2\omega} = -I_0 J_2(\phi_m) \frac{\Delta T}{T_0} \quad (\text{B.8})$$

De plus, si la biréfringence et le dichroïsme sont assez faibles, on peut écrire :

$$I_\omega = I_0 J_1(\phi_m) \frac{4\pi \Delta n d}{\lambda} \quad (\text{B.9})$$

$I_\omega$  et  $I_{2\omega}$  sont alors proportionnels à la biréfringence et au dichroïsme. Lorsque la biréfringence est trop élevée, on ne peut plus linéariser le sinus de l'équation B.7. La courbe  $I_\omega(B)$  présente des oscillations, qui s'atténuent un peu à champ fort (de l'ordre de 2 %) si le dichroïsme est assez élevé (fig. B.2). Cette atténuation est assez faible pour qu'on puisse négliger l'effet du dichroïsme dans l'équation B.7.

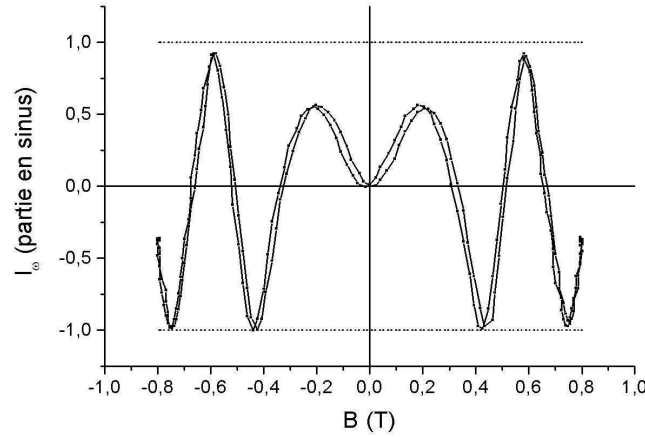


FIG. B.2 – Mesure de la biréfringence linéaire magnétique, isotrope à la coexistence ( $\phi = 5,5\%$ ), oscillations de l'intensité  $I_\omega$ , léger amortissement à champ fort sous l'effet du dichroïsme

### Caractéristiques des appareils utilisés

La goëthite est de couleur ocre. Ainsi, elle absorbe peu dans le rouge. On utilise donc comme source lumineuse un laser He-Ne ( $\lambda = 632,8\text{ nm}$ ).

Le modulateur oscille à la fréquence  $\omega/2\pi = 50\text{ kHz}$ .

On utilise différents aimants pour les expériences. En effet, on effectue des mesures en champ élevé de très basse fréquence, mais aussi en champ alternatif plus faible mais de fréquence élevée ou encore en champ très faible mais de constante de temps très faible (expériences de relaxation). Les différents types d'expériences seront détaillés au § B.3.

Lorsqu'on utilise un électro-aimant, on étalonne le champ magnétique avec une sonde de Hall, avec une précision de 5%. Dans le cas d'une bobine à air ou de bobines en configuration de Helmholtz, l'intensité qui traverse la bobine permet de connaître l'évolution du champ en fonction du temps.

### Réglages, étalonnage de la biréfringence

On règle l'amplitude du modulateur photoélastique de sorte que  $J_0(\phi_m) = 0$ . Pour faire le réglage, on fait varier l'angle  $\theta_a$  de l'analyseur grâce à un moteur pas à pas (au départ, l'analyseur est à  $45^\circ$  du polariseur). Si on exprime  $I_{2\omega}$  en fonction de  $\theta_a$ , on voit qu' $I_{2\omega}$  n'a une évolution symétrique par rapport à  $\theta_a = \pi/4$  que si  $J_0(\phi_m) = 0$ . On ajuste donc la valeur de la tension d'alimentation du modulateur jusqu'à obtenir une valeur de  $\phi_m$  qui rende cette oscillation symétrique.

Ensuite, on étalonne le dichroïsme et la biréfringence. En l'absence de champ, on fait tourner l'analyseur d'un petit angle  $\delta\theta_a$  par rapport à sa position de départ. On peut montrer que le signal mesuré à  $2\omega$  est  $I_{2\omega} = 4I_0J_2(\phi_m)\delta\theta_a$ . En mesurant simultanément  $I_{2\omega}$  et  $\delta\theta_a$ , on détermine  $I_0$ , ce qui permet de déterminer le dichroïsme et la biréfringence en valeur absolue (éqs. B.7 et B.8).

## B.3 Variantes du montage

### Champ élevé variant lentement

L'électro-aimant produit un champ magnétique alternatif de fréquence très faible (0,02 Hz). A cette fréquence, l'évolution du champ est assez lente pour que l'on puisse considérer que la suspension est toujours à l'équilibre d'orientation, c'est-à-dire que l'évolution de la distribution d'orientation est quasi-statique. En effet, la constante de temps de mise en équilibre de l'orientation lors d'une variation du champ magnétique est de l'ordre de 10 ms à température ambiante (§ 3.3.2).

Le champ a une valeur maximale de 500 mT, voire 1 T si l'on utilise un faible entrefer. Pour un champ d'amplitude 1 T et un échantillon de concentration proche de celle de la coexistence de phases, on observe que le déphasage  $2\pi\Delta nd/\lambda$  prend des valeurs allant jusqu'à environ  $2\pi$ , ce qui fait que la courbe  $I_\omega$  oscille (éq. B.7).

Comme le dichroïsme croît avec le champ, l'amplitude des oscillations diminue lorsque le champ croît (fig. B.2).

### Champ alternatif rapide

Nous avons fait aussi des expériences en champ alternatif de fréquence plus élevée, de sorte que les particules n'aient plus le temps de se réorienter. Pour cela, on a remplacé le gros électro-aimant par une bobine plus petite, refroidie à l'azote, qui délivre un champ d'amplitude maximale 41 mT à basse fréquence, et 27 mT à 1 kHz.

Le montage est un peu différent car il a fallu adapter le porte-échantillon à la forme de la bobine. Celle-ci a en effet été conçue pour faire des expériences en configuration polaire (champ parallèle au faisceau). Nous avons donc fait préparer un porte-échantillon comportant des miroirs qui renvoient la lumière à  $90^\circ$  sur l'échantillon pour obtenir une configuration transverse (fig. B.3). Les miroirs, qui se situent sur le faisceau au milieu des autres éléments optiques, introduisent une biréfringence parasite qu'on a éliminée à l'aide d'un compensateur de Babinet-Soleil. Cependant, le réglage est plus difficile que pour le montage précédent (fig. B.1). Il se peut que nos mesures soient entachées d'une erreur systématique, mais cela n'est pas gênant pour la comparaison des résultats obtenus sur ce montage.

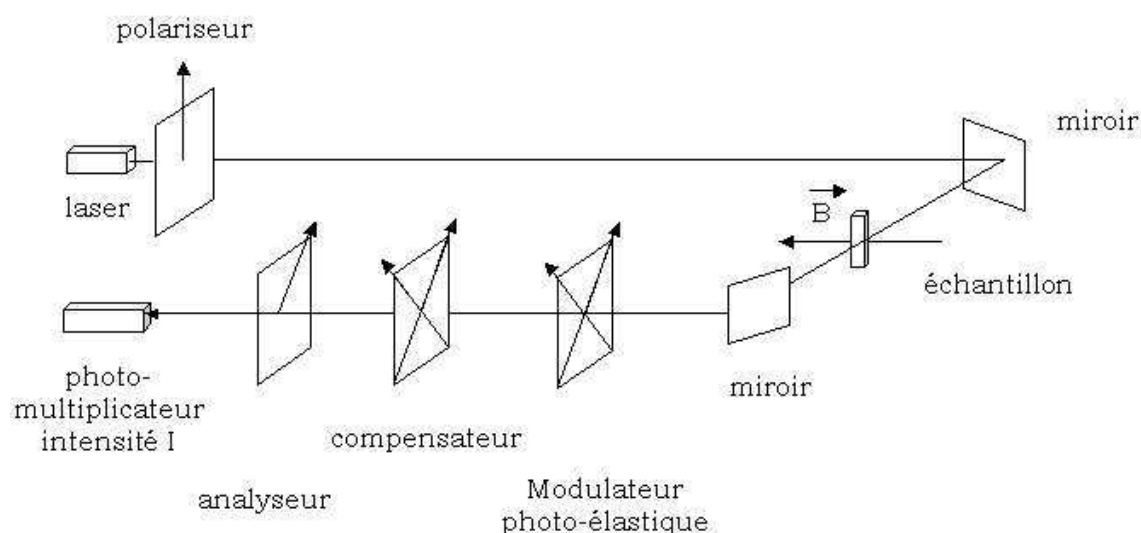


FIG. B.3 – Montage permettant de mesurer la biréfringence linéaire induite par un champ magnétique alternatif.

### Expériences de relaxation

Pour mesurer le temps de mise à l'équilibre de l'orientation des particules lorsqu'on fait varier la valeur du champ magnétique (§ 3.3.2), nous avons utilisé deux petites bobines en configuration de Helmholtz. Elles produisent un champ très faible, de l'ordre de 6 mT. La constante de temps de ces bobines,  $20 \mu\text{s}$ , permet de mesurer aisément des temps de relaxation de la biréfringence de l'ordre de la milliseconde.

## B.4 Mesure des autres effets magnéto-optiques

Alors que les mesures de biréfringence linéaire magnétique sur la phase isotrope sont présentées en détail dans le chapitre 3 (§ 3.3 et 3.4), nous présentons ici quelques mesures des autres effets magnéto-optiques (dichroïsmes linéaire et circulaire magnétiques, rotation Faraday). Nous les avons faites pour vérifier que les suspensions n'avaient pas d'autres propriétés insoupçonnées.

Les effets magnéto-optiques des suspensions de goëthite traduisent les propriétés magnétiques des particules-cristallites, mais aussi le réarrangement des particules dans la suspension sous champ magnétique. Aussi avons-nous cherché à séparer la contribution des cristallites (contribution magnétique) de celle de l'orientation (contribution structurale) en faisant des mesures sur un échantillon sec.

### B.4.1 Dichroïsme linéaire magnétique

L'allure du dichroïsme linéaire en fonction du champ magnétique est très comparable à celle de la biréfringence (rappelons que d'après les relations de Kramers-Krönig, la biréfringence et le dichroïsme ont la même dépendance en champ magnétique). Le dichroïsme (éq. B.2) est de l'ordre  $\Delta T/(2T_0) = 0,03$  à 500 mT dans la phase isotrope à la coexistence. Or celui-ci croît avec la fraction volumique et le champ magnétique. Comme il intervient au carré dans l'expression de  $I_\omega$  (éq. B.7), on peut le négliger à toutes les concentrations pour un champ inférieur à 500 mT. Par contre, pour les fractions volumiques élevées, le dichroïsme devient grand au-delà de 500 mT, ce qui a pour effet de réduire l'amplitude des oscillations de  $I_\omega(B)$  (fig. B.2).

### B.4.2 Dichroïsme circulaire magnétique

Le dichroïsme circulaire magnétique est trop faible pour que nous ayons pu le détecter. On peut proposer les explications suivantes, du point de vue magnétique puis du point de vue structural.

Le dichroïsme circulaire magnétique est dû au couplage spin-orbite dans les particules. Or celui-ci est faible devant le champ cristallin qui est à l'origine du dichroïsme linéaire magnétique. Le dichroïsme circulaire est d'autant plus faible devant le dichroïsme linéaire que le couplage spin-orbite comme le champ cristallin interviennent au carré dans les expressions des effets.

Par ailleurs, le dichroïsme circulaire magnétique est une propriété des phases cholestériques comme les suspensions de virus *fd* [57]. Or les particules de goëthite ne sont pas chirales, car leur forme est parfaitement symétrique.

### B.4.3 Rotation Faraday ou biréfringence circulaire magnétique

Nous avons observé que les suspensions isotropes de goëthite présentaient une rotation Faraday à peu près linéaire en champ entre -500 et 500 mT (fig. B.4). L'effet est assez faible et les mesures entachées d'un bruit important, mais l'expérience montre que la suspension possède une aimantation macroscopique. L'intensité mesurée est en effet proportionnelle à la projection de l'aimantation de la suspension dans la direction du champ.

On mesure non seulement la mise en ordre des moments permanents des particules, mais surtout l'aimantation du volume des particules sous l'effet du champ. Cette expérience ne permettrait donc pas de mesurer le paramètre d'ordre dipolaire  $S_1$  comme nous l'avons fait au § 3.5.4, puisqu'elle ne dissocie pas la contribution des moments permanents de celle des moments induits. Bien que moins précise, l'expérience est très comparable à la mesure de l'aimantation totale longitudinale (moments permanents et moments induits), à température ambiante, dans un magnétomètre à SQUID. Nous

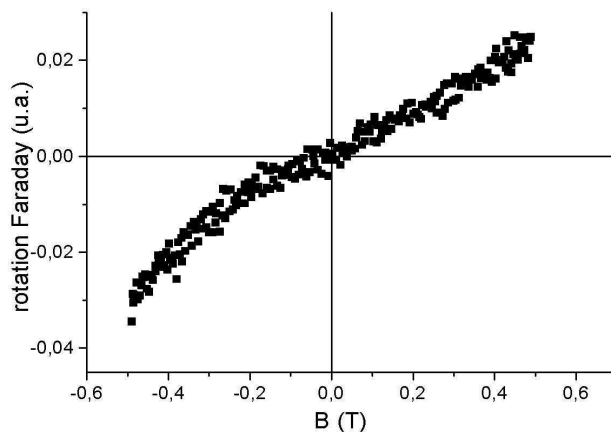


FIG. B.4 – Rotation Faraday (biréfringence circulaire magnétique) de la phase isotrope à la coexistence.

avons fait cette expérience mais elle ne nous a pas apporté de nouveaux résultats. (Rappelons que les mesures présentées au § 3.5.4 sont différentes, puisqu'elles isolent la résultante de l'aimantation en champ nul des particules.)

#### B.4.4 Mesure sur un échantillon sec

Nous avons mesuré le dichroïsme linéaire magnétique d'une goutte de suspension étalée et séchée sur une lame de verre. Les particules étant immobiles, l'effet mesuré est dû au seul dichroïsme magnétique des cristaux de goëthite. L'arrangement des particules ne varie pas en fonction du champ comme dans les suspensions.

Le dichroïsme est faible. Il est pair en champ et varie grossièrement en  $B^2$  (fig. B.5). Comme nous voulions uniquement vérifier que l'effet était faible, nous n'avons pas cherché à mesurer précisément l'épaisseur de l'échantillon, que nous avons cependant évaluée à  $50 \mu\text{m}$ .

#### B.4.5 Conclusion

La mesure des autres effets magnéto-optiques corrobore les observations faites par mesure de la biréfringence. Celle-ci est due principalement à la réorientation des particules. La correction à  $I_\omega$  due au dichroïsme reste négligeable en dessous de 500 mT, ce qui fait que la seule correction à apporter est la prise en compte du sinus de l'éq. B.7.



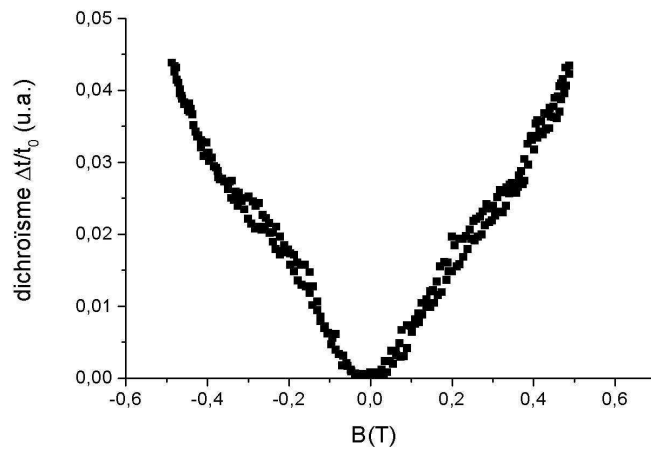


FIG. B.5 – Dichroïsme linéaire magnétique d'un film sec de goéthite de l'ordre de  $50 \mu\text{m}$  d'épaisseur (effet Voigt).

## Annexe C

# Montages de diffusion des rayons X aux petits angles

Nous présentons dans cette annexe les différents montages que nous avons utilisés pour la diffusion des rayons X aux petits angles. Nous avons mené les expériences sur synchrotron en collaboration avec Mme Claudie Bourgaux (L.U.R.E.), M. Pierre Panine (E.S.R.F.), ainsi qu'avec MM. Jean-Christophe Gabriel et Franck Camerel (insitut des Matériaux de Nantes). La fig. C.1 présente le principe d'une expérience de diffusion des rayons X aux petits angles [36]. On mesure sur un détecteur (plaque photographique, plaque photosensible, détecteur à fil, caméra CCD) situé à la distance  $D$  de l'échantillon, l'intensité diffusée à un angle  $2\theta_d$  (indice  $d$  pour diffusion). A cet angle correspond un vecteur de diffusion de module  $q = \frac{4\pi \sin \theta_d}{\lambda}$ .

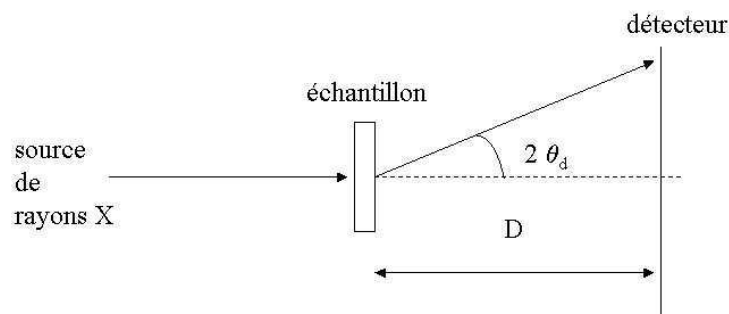


FIG. C.1 – Schéma de principe de la diffusion des rayons X aux petits angles

## C.1 Montage du laboratoire

Ce montage a principalement été utilisé pour tester des échantillons et effectuer des expériences préliminaires aux campagnes de mesures au synchrotron.

La source de rayons X est un générateur RIGAKU Rotaflex à anode tournante en cuivre. L'originalité du dispositif expérimental est l'absence de monochromateur qui permet d'obtenir un flux assez élevé pour une source de laboratoire. La raie  $K_\alpha$  du cuivre est sélectionnée par différents filtres :

- la raie  $K_\beta$  est filtrée au moyen de feuilles de nickel insérées à la sortie du faisceau. L'épaisseur de nickel est choisie en fonction des objectifs : si la longueur d'onde du faisceau doit être bien définie, l'épaisseur est augmentée au détriment du flux.
- deux miroirs nickelés orthogonaux (également utilisés pour focaliser le faisceau) placés à des angles d'incidence proche de la réflexion totale complètent le dispositif.

Un canon à vide est placé après ce dispositif optique. Le détecteur est placé à son extrémité. La distance échantillon-détecteur maximale est de 1.20 m. La résolution de l'appareil est limitée par la taille du faisceau. A la distance de travail maximale, le dispositif de focalisation permet d'obtenir un faisceau ponctuel (ce qui permet de ne pas avoir à effectuer de déconvolution des résultats) de diamètre proche de 0,5 mm. Deux systèmes de fentes situés avant l'échantillon permettent de libérer le faisceau de la diffusion parasite.

Le flux maximal atteint au niveau de l'échantillon avec ce montage est de l'ordre de  $10^7$  photons par seconde. Avec la goëthite (phases isotrope ou nématique à la coexistence), on obtient un cliché bien lisible au bout d'une demi-heure à une heure et un cliché analysable au bout de quatre heures.

La figure C.2 résume ce qui précède.

## C.2 La ligne D24 de L.U.R.E.

Cette ligne est décrite en détail dans [96]. Nous reproduisons ici son schéma de principe (fig. C.3). L'intérêt de cette ligne par rapport au montage du laboratoire est son flux plus élevé permettant de gagner un facteur 50 sur les temps de pose. La résolution est également légèrement supérieure, principalement dans la direction verticale (le faisceau synchrotron est de forme très allongée). Le faisceau est défini en sortie de l'anneau par un système de fentes. La sélection d'une longueur d'onde est assurée par un monochromateur courbe triangulaire (Germanium en réflexion 111). La détection peut être assurée par une chambre à fil (détection unidimensionnelle) ou bien par des plaques photosensibles (détection bidimensionnelle). La distance échantillon-détecteur est comprise entre 0.3 et 3 m. Dans nos expériences, le temps de pose typique est de l'ordre d'une minute, et la distance de détection 2,76 m.

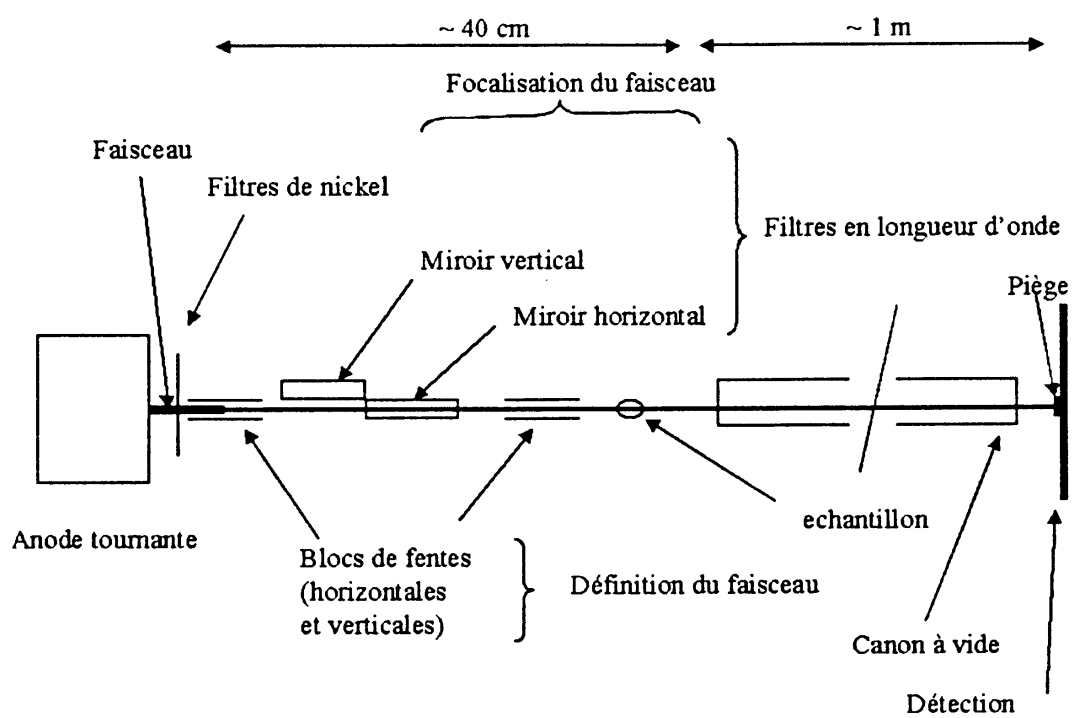


FIG. C.2 – schéma de principe du montage de diffusion aux petits angles du laboratoire

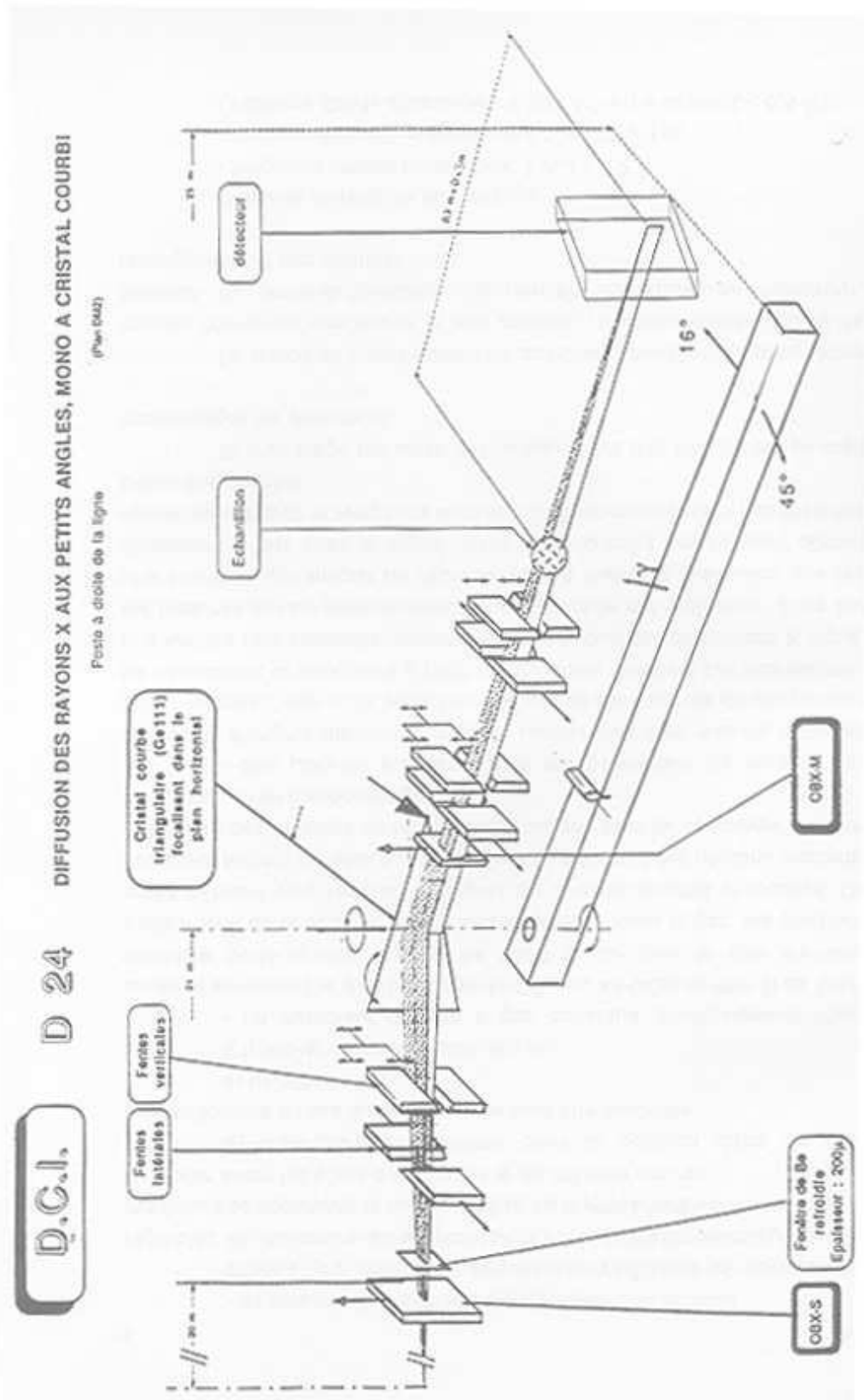


FIG. C.3 – schéma de principe du montage de diffusion aux petits angles de la ligne D24 de L.U.R.E.

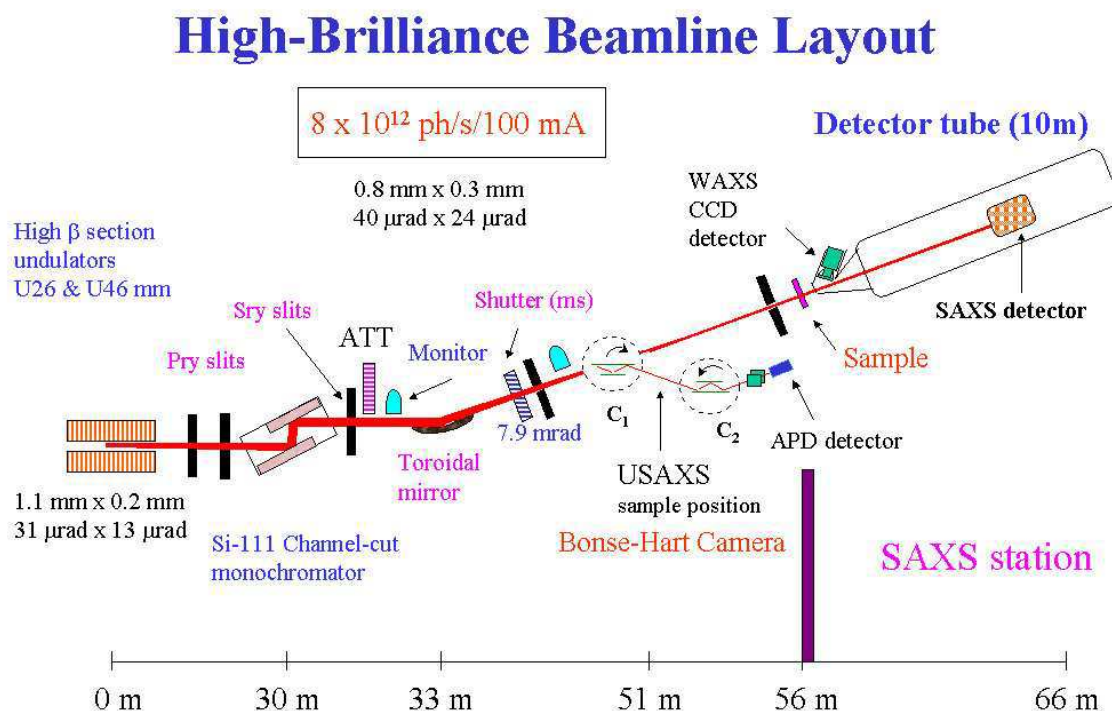


FIG. C.4 – schéma de principe du montage de diffusion aux petits angles de la ligne ID2 de l'E.S.R.F. [98]

### C.3 La ligne ID2 de l'E.S.R.F.

La ligne ID2 est décrite dans [97]. Le schéma de principe est reproduit en figure C.4. Cet équipement permet de gagner plusieurs ordres de grandeur en flux et au moins un ordre de grandeur en résolution par rapport à la ligne D24 du L.U.R.E. ID2 est située en sortie d'un onduleur, ce qui garantit un flux très élevé. L'optique est constituée d'un système de fentes permettant dans une certaine mesure de contrôler le flux au niveau de l'échantillon (si ce flux est trop élevé, il est possible d'interposer des plaques de coefficient d'absorption connu, de manière à atténuer le faisceau). La sélection d'une longueur d'onde est assurée par un monochromateur de type "channel-cut". Un miroir toroïdal assure la focalisation du faisceau. Des tubes à vide amènent le faisceau au niveau de l'échantillon. La distance maximale échantillon-détecteur est de 10 m. Nous avons toujours utilisé une caméra CCD dont les pixels ont pour taille 175  $\mu$ m. On peut la déplacer à l'intérieur d'un canon à vide de manière à faire varier la distance de détection. Dans nos expériences, la distance de détection était maintenue à 10 m, le temps de pose variait entre 10 ms pour les échantillons les plus concentrés et quelques secondes pour les plus dilués.

## C.4 Traitement des données

Nous détaillons ici la façon dont les données obtenues sur ID2 ont été traitées. Le traitement est facilement transposable à toute autre expérience. Le lecteur pourra approfondir les points évoqués ici en se référant à [36].

L'acquisition des données sur ID2 a été effectuée à l'aide d'une caméra CCD. Il est nécessaire de connaître la réponse de ce compteur. Pour cela il faut l'exposer à une diffusion qui puisse être considérée comme uniforme. En positionnant le compteur à 1 m et en utilisant comme échantillon de l'eau, on peut obtenir une excellente approximation de la réponse du détecteur. Le signal obtenu avec les échantillons est donc en premier lieu divisé par la réponse du détecteur. Les corrections d'angle solide sont ensuite effectuées. Ceci revient à multiplier le signal par  $\frac{r_d^2}{pix_1pix_2}$  ( $r_d$  est la distance entre le canal considéré et le canal central,  $pix_1$  et  $pix_2$  sont les dimensions d'un pixel). L'absorption est corrigée en multipliant les données par  $\cos\theta = \frac{r_d}{D}$  où  $D$  est la distance échantillon-détecteur. La correction du taux de comptage est effectuée en utilisant les données fournies par des photodiodes calibrées placées en différents points du montage. Ces mêmes photodiodes sont utilisées pour déterminer la transmission de l'échantillon. La correction de transmission consiste simplement à diviser le signal par le coefficient de transmission, défini comme le rapport de l'intensité du faisceau mesurée avec l'échantillon sur le trajet à l'intensité du faisceau mesurée sans l'échantillon sur le trajet. L'étape finale du traitement consiste à soustraire le bruit de fond, défini comme le signal mesuré à l'aide d'un capillaire de mêmes dimensions éventuellement rempli d'eau. La comparaison avec un signal de référence (par exemple le signal de l'eau) permet si on le souhaite d'obtenir l'intensité exprimée en unités absolues (nous n'en avons pas eu besoin).

# Annexe D

## Expériences sous champ électrique

Ce travail a été mené en collaboration avec MM. Ivan Dozov et Daniel Stoenescu de la société Nemoptic (1, rue Guynemer, 78114 Magny-les-Hameaux). Il s'inscrit dans la continuité du travail qui avait porté sur les suspensions de pentoxyde de vanadium, un autre cristal liquide minéral étudié par le groupe [102].

### D.1 Objectifs

Lorsque l'on travaille avec un cristal liquide, on est amené naturellement à se demander comment il se comporterait sous champ électrique. En effet, tous les dispositifs d'affichage à cristaux liquides reposent sur l'orientation induite par un champ électrique (écrans d'ordinateurs portables et de téléphones mobiles notamment). Nous voulions donc voir si un champ électrique exercerait un effet sur la phase nématique de goëthite. Si c'était le cas, les particules s'orienteraient-elles le long du champ ou perpendiculairement à celui-ci ? et avec quel temps de réponse ?

Par ailleurs, le champ exercerait-il un effet dans l'isotrope ?

Après quelques rappels théoriques d'électro-optique, nous décrivons le montage expérimental et les expériences que nous avons réalisées.

Notation : Dans cette annexe, nous ajoutons un exposant  $m$  aux susceptibilités magnétiques et  $e$  aux susceptibilités diélectriques pour lever toute ambiguïté.

### D.2 Rappels d'électro-optique

De même que le champ magnétique peut orienter des cristallites anisotropes comme les aiguilles de goëthite sous l'effet de leur anisotropie de susceptibilité magnétique  $\Delta\chi^m$ , un champ électrique peut les orienter sous l'effet de leur anisotropie de susceptibilité diélectrique  $\Delta\epsilon = \Delta\chi^e$ . Dans les deux cas, l'anisotropie peut être due à la forme ou aux propriétés cristallines des particules. Il existe cependant une différence dans la pratique.



Alors qu'on peut utiliser aussi bien un champ magnétique constant qu'alternatif, on doit utiliser un champ électrique alternatif de fréquence suffisamment élevée, de peur de provoquer la migration des particules, chargées, et des ions du solvant vers les électrodes.

L'analogie va plus loin : de même qu'une phase nématique peut présenter une transition de Frederiks magnétique, elle peut aussi présenter une transition de Frederiks électrique. On mesure alors la tension de seuil  $U_F(f)$  en fonction de la fréquence  $f$  du champ électrique. On travaille avec la tension plutôt qu'avec le champ électrique  $E_F(f)$ , car elle ne dépend pas de l'épaisseur  $d$  de l'échantillon.

	Champ magnétique alternatif	Champ électrique alternatif
Energie moyenne d'une particule	$-\frac{1}{3\mu_0}\Delta\chi^m V_m B_{eff}^2 S_2$	$-\frac{1}{3}\epsilon_0\Delta\chi^e V_m E_{eff}^2 S_2$
Energie volumique de la suspension	$-\frac{1}{3\mu_0}\phi\Delta\chi^m B_{eff}^2 S_2$	$-\frac{1}{3}\epsilon_0\phi\Delta\chi^e E_{eff}^2 S_2$
Anisotropie de susceptibilité de la suspension	$\Delta\chi_{susp}^m = \phi\Delta\chi^m$	$\Delta\epsilon_{susp} = \Delta\chi_{susp}^e = \phi\Delta\chi^e$
Seuil de Frederiks	$B_F(f) = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{\mu_0 K}{ \Delta\chi_{susp}^m }}$	$E_F(f) = \frac{\pi}{d}\sqrt{\frac{K}{\epsilon_0 \Delta\epsilon }} [1]$

$K$  est la constante de Franck correspondant à la géométrie de l'expérience (§ 4.2.1),  $\epsilon_0$  et  $\mu_0$  la permittivité et la perméabilité du vide,  $\Delta\epsilon_{susp}$  l'anisotropie de la permittivité diélectrique de la suspension,  $\phi$  la fraction volumique en particules de volume moyen  $V_m$ , et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon.

Pour ce qui concerne la phase isotrope, à la biréfringence induite par le champ magnétique (effet Cotton-Mouton) correspond la biréfringence électrique (effet Kerr), qui varie elle aussi en carré du champ.

### D.3 Montage

Le montage est représenté sur la figure D.1. L'échantillon est une cellule en verre flotté, couvert d'électrodes d'oxydes d'étain et d'indium et d'une couche de nylon. Cette dernière sert à isoler les électrodes de l'eau, le solvant conducteur de la suspension. La cellule est observée en transmission avec un microscope polarisant, entre polariseurs croisés. Un générateur de fonctions et un amplificateur permettent d'appliquer une tension alternative, d'amplitude et de fréquence choisies, entre les deux électrodes (c'est-à-dire parallèlement au faisceau lumineux).

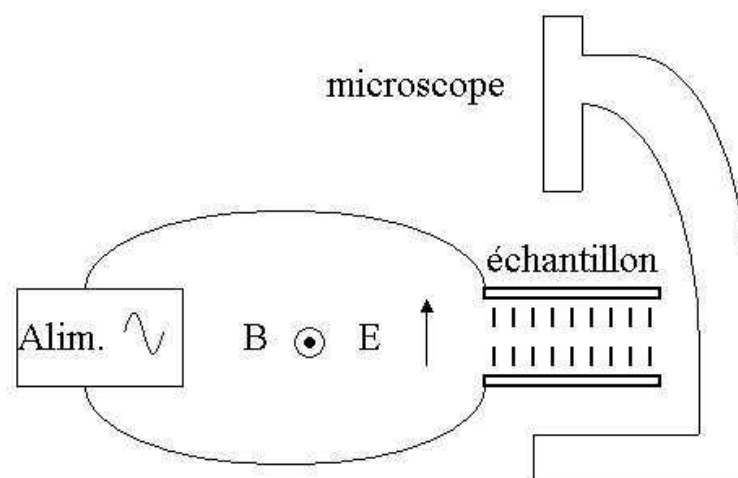
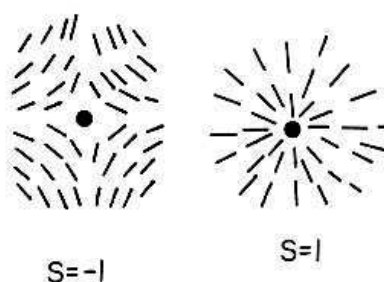


FIG. D.1 – Montage d'électro-optique

FIG. D.2 – Défauts de la phase nématique d'ordres  $s = -1$  et  $+1$ , reproduits de [84]

## D.4 Expériences sur la phase nématique

Nous avons travaillé avec une cellule de surface de l'ordre de  $5 \times 20$  mm, et d'épaisseur  $8 \mu\text{m}$ , remplie de nématique à la coexistence ( $\phi = 8,5 \%$ ). Rappelons que l'ancrage de la phase nématique sur le nylon est homéotrope faible, c'est-à-dire qu'en l'absence de champ, le directeur nématique est perpendiculaire aux électrodes.

### D.4.1 Champ de basse fréquence

On applique un champ de basse fréquence, en faisant croître l'amplitude à partir de 0. On se limite aux fréquences  $f > 10$  kHz pour éviter la migration des particules et des ions vers les électrodes. Pour une fréquence donnée  $f < 60$  kHz, on observe la déstabilisation du nématique lorsqu'on monte le champ électrique. Il se couche progressivement dans le plan des électrodes, c'est-à-dire perpendiculairement au champ électrique. Cette

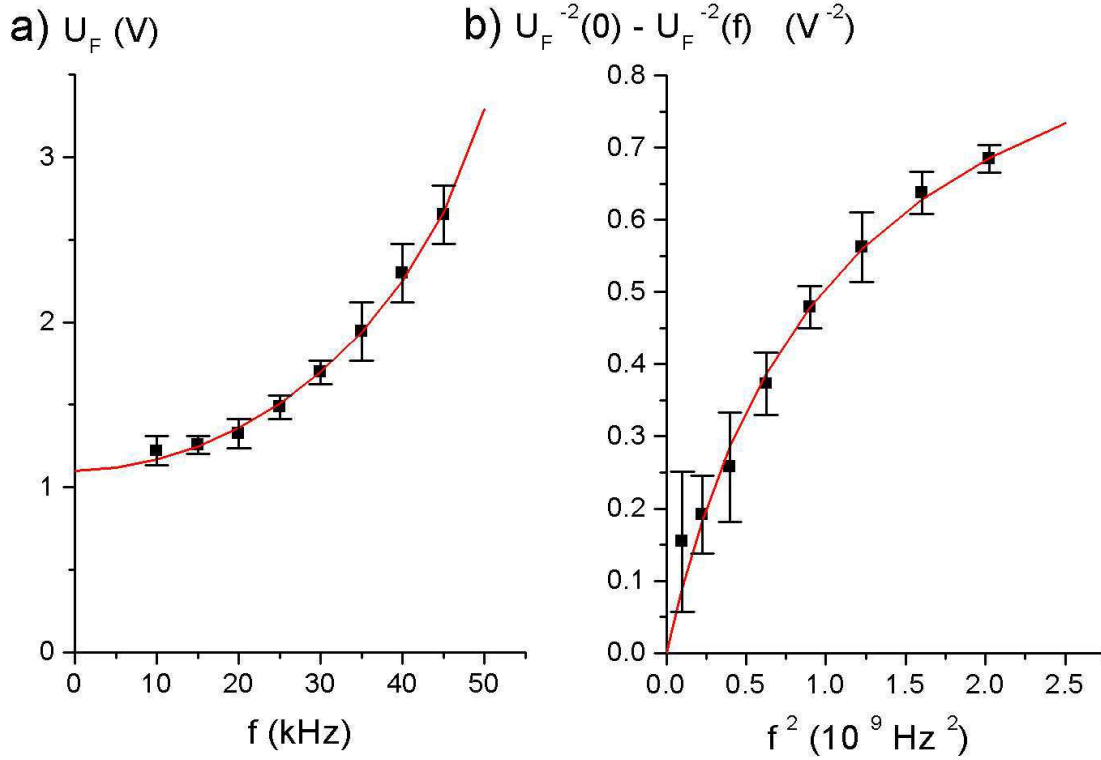


FIG. D.3 – a) Seuil de Frederiks électrique en fonction de la fréquence du champ électrique ( $f < 60$  kHz); b) ajustement par l'équation D.4

transition de Frederiks de flexion commence par des défauts  $s = 1$  et  $s = -1$  qui se forment sur les imperfections de la surface [1, 85] (fig. D.2). Sur un défaut  $s = 1$ , le directeur nématique part en étoile, ce qui montre que les particules n'ont pas de direction préférée dans laquelle se coucher dans le plan des électrodes (invariance par rotation autour du champ électrique). Ces défauts donnent un critère pour mesurer approximativement le seuil de Frederiks en fonction de la fréquence (fig. D.3a).

Nous avons vu au § 4.2 que pour des particules portant un moment magnétique longitudinal  $\mu$  et ayant une anisotropie de susceptibilité magnétique négative  $\Delta\chi^m$ , le seuil de Frederiks magnétique pouvait s'exprimer en fonction d'une anisotropie de susceptibilité magnétique effective

$$\Delta\chi_{eff}^m = \Delta\chi^m + \frac{2\mu_0 \langle \mu^2 \rangle}{V_m k_B T} \quad (D.1)$$

On peut de même raisonner sur une anisotropie de susceptibilité diélectrique effective dans le cas du seuil de Frederiks électrique. L'alignement orthogonalement au champ montre que l'anisotropie de susceptibilité diélectrique effective des particules est négative

à basse fréquence ( $\Delta\chi_{eff}^e < 0$ ). Par contre, à haute fréquence ( $f > 60 \text{ kHz}$ ), les particules s'orientent parallèlement au champ magnétique.

On peut interpréter ce comportement par la compétition entre un moment dipolaire électrique  $p$  transversal et une anisotropie de susceptibilité diélectrique positive. L'anisotropie de susceptibilité diélectrique effective s'écrit alors [103] :

$$\Delta\chi_{eff}^e = \Delta\chi^e - \frac{\langle p^2 \rangle}{3\epsilon_0 V_m k_B T} \frac{1}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (\text{D.2})$$

L'orientation du dipôle électrique perpendiculairement à la particule se traduit par le signe négatif devant le terme en  $p^2$ . Le préfacteur de ce terme diffère d'un facteur 6 par rapport à celui de l'anisotropie de susceptibilité magnétique. C'est dû au champ dépolarisant qui n'est pas négligeable, contrairement au champ démagnétisant dans le cas magnétique. La rotation de la particule sur son grand axe lorsque le champ change de signe permet au moment dipolaire  $p$  de rester parallèle au champ électrique à basse fréquence. Ce mouvement est limité par la viscosité du solvant, ce qui donne la dépendance en fréquence de l'anisotropie. A basse fréquence, le terme dipolaire l'emporte,  $\Delta\chi_{eff}^e$  est négative, la phase nématique s'oriente perpendiculairement au champ électrique. Au contraire, à haute fréquence, seule l'anisotropie  $\Delta\chi^e > 0$  se fait sentir, la phase nématique s'oriente parallèlement au champ électrique.

Le moment dipolaire est probablement dû à des déséquilibres de charge à la surface des particules. Il doit fluctuer sous l'effet des échanges de protons entre la surface des particules et le solvant.

On extrapole à partir de la courbe expérimentale que  $U_F(0) = 1, 1 \pm 0, 1 \text{ V}$  efficaces (fig. D.3a). On peut alors ajuster  $U_F(0)^{-2} - U_F(f)^{-2}$  avec une fonction hyperbolique en  $f^2$  (fig. D.3b) :

$$\frac{1}{U_F(0)^2} - \frac{1}{U_F(f)^2} = \frac{\epsilon_0 \phi}{\pi^2 K_3} (|\Delta\chi_{eff}^e(0)| - |\Delta\chi_{eff}^e(f)|) \quad (\text{D.3})$$

$$= \frac{\phi \langle p^2 \rangle}{3\pi^2 K_3 V_m k_B T} \frac{(2\pi f\tau)^2}{1 + (2\pi f\tau)^2} \quad (\text{D.4})$$

On en déduit  $f_c = 1/(2\pi\tau) \approx 33 \text{ kHz}$ ,  $\langle p^2 \rangle / K_3 \approx 8, 4 \cdot 10^{-41} \text{ C}^2 \cdot \text{m}^2 \cdot \text{N}^{-1}$ . Or nous avons mesuré  $K_3 \approx 2 \cdot 10^{-12} \text{ N}$  à un ordre de grandeur près au § 4.2.2 (seuil de Frederiks en champ magnétique statique), donc  $\langle p \rangle \approx \sqrt{\langle p^2 \rangle} \approx 1, 3 \cdot 10^{-26} \text{ C} \cdot \text{m}$  à un facteur 3 près. Pour une particule de largeur 25 nm, cela correspond à un déséquilibre compris entre 1 et 10 charges, ce qui est vraisemblable. Avec les valeurs de  $U_F(0)$  et  $K_3$ , on trouve l'anisotropie diélectrique effective des particules en fréquence nulle,  $\Delta\chi_{eff}^e(0) \approx -22$  à un ordre de grandeur près. Cette valeur est élevée. On calcule finalement l'anisotropie diélectrique des particules par l'éq. D.2  $\Delta\chi^e \approx 5, 8$ .

La fréquence pour laquelle le dipôle n'arrive plus à suivre le champ ( $f_c \approx 33 \text{ kHz}$ ) est plus haute que pour le changement de régime sous champ magnétique alternatif

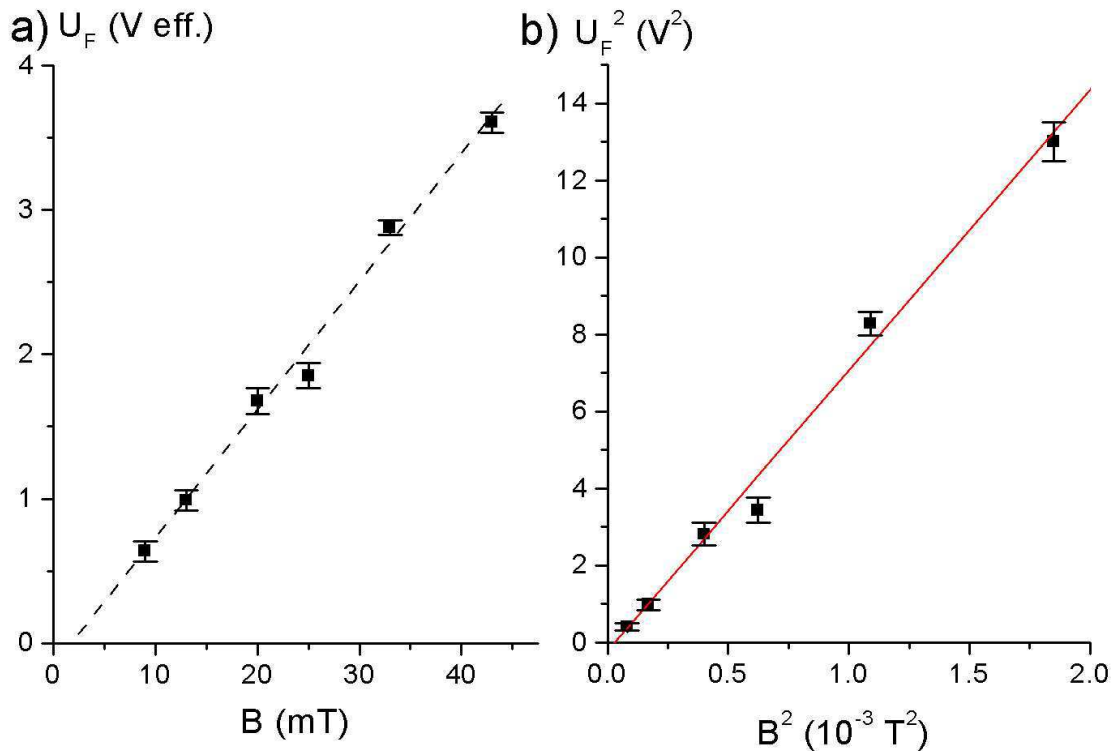


FIG. D.4 – a) Seuil en champ électrique de basculement de la phase nématique en fonction du champ magnétique statique qui prépare une texture de départ planaire (cellule d'épaisseur  $8 \mu\text{m}$ ) ; b) ajustement par la formule de l'équation D.9.

( $f_c \approx 1 \text{ kHz}$ , § 3.4.1), car l'oscillation du champ magnétique provoquait la rotation des particules autour d'un axe perpendiculaire au grand axe, ce qui déplaçait davantage de solvant que dans le cas présent, où la rotation se fait autour du grand axe.

#### D.4.2 Champ de haute fréquence

La texture homéotrope est stable lorsqu'on applique un champ électrique de fréquence  $f > 60 \text{ kHz}$ . C'est donc la texture planaire qui doit être instable et présenter une transition de Frederiks.

Comme nous ne savions pas quel traitement de surface utiliser pour obtenir un ancrage planaire, nous avons utilisé un champ magnétique constant, parallèle aux électrodes. En l'absence de champ électrique, le nématique s'oriente parallèlement à un champ de quelques milliteslas (10 mT par exemple). On applique alors un champ électrique (de 500 kHz par exemple). Lorsque ce champ électrique est assez élevé, on observe effectivement la transition de Frederiks du nématique qui s'oriente le long du

champ électrique. Etrangement, nous n'avons pas mesuré de variation du seuil avec la fréquence. C'est peut-être dû au fait que nous n'étions plus vraiment dans les conditions de la transition de Frederiks, puisque l'ancrage favorisait le basculement alors qu'il s'y oppose dans la transition de Frederiks, ou alors nous avons toujours travaillé à des fréquences trop élevées, où  $\Delta\chi_{eff}^e \approx \Delta\chi^e$  ne variait plus beaucoup.

Par contre, nous avons mesuré un seuil électrique de basculement de planaire en homéotrope en fonction du champ magnétique et à fréquence donnée (522 kHz) (fig. D.4). Le seuil est linéaire en champ magnétique.

Essayons d'interpréter ce résultat. On décompose l'énergie libre de la suspension en un terme d'ancrage de surface  $F_a$ , un terme d'énergie élastique de volume  $F_{élastique}$  (nul lorsque la texture est homogène), un terme d'énergie électrique et un d'énergie magnétique :

$$F = F_a + F_{élastique} - \frac{\phi\epsilon_0\Delta\chi^e}{2} \langle \cos^2 \theta^e \rangle E_{eff}^2 - \frac{\phi\Delta\chi_{eff}^m}{2\mu_0} \langle \cos^2 \theta^m \rangle B^2 \quad (D.5)$$

où  $\theta^e$  et  $\theta^m$  sont les angles formés par l'axe d'une particule et les champs électrique et magnétique.

Suivant la valeur du champ électrique, la texture est planaire ( $E_{eff}$  faible) ou homéotrope ( $E_{eff}$  fort).

Pour simplifier, nous supposons les deux textures homogènes et parfaitement ordonnées ( $\langle \cos^2 \theta^m \rangle = 1$  pour la texture planaire,  $\langle \cos^2 \theta^e \rangle = 1$  pour la texture homéotrope). Ces deux textures ont la même énergie au seuil.

Dans la texture homéotrope, les particules sont parallèles au champ électrique et perpendiculaires au champ magnétique :

$$F = F_{a,homéotrope} - \frac{\phi\epsilon_0\chi_{//}^e}{2} E_{eff}^2 - \frac{\phi\chi_{\perp}^m}{2\mu_0} B^2 \quad (D.6)$$

Dans la texture planaire, on suppose que la texture est toujours homogène, c'est-à-dire qu'on a brisé l'ancrage homéotrope ; les particules sont perpendiculaires au champ électrique et parallèles au champ magnétique :

$$F = F_{a,planaire} - \frac{\phi\epsilon_0\chi_{\perp}^e}{2} E_{eff}^2 - \frac{\phi\chi_{//,eff}^m}{2\mu_0} B^2 \quad (D.7)$$

L'égalité des deux énergies libres au seuil donne :

$$\Delta F_a = F_{a,planaire} - F_{a,homéotrope} = -\frac{\phi\epsilon_0\Delta\chi^e}{2} E_{eff}^2 + \frac{\phi\Delta\chi_{eff}^m}{2\mu_0} B^2 \quad (D.8)$$

qu'on peut réécrire

$$E_{eff}^2 = \frac{\Delta\chi_{eff}^m c^2}{\Delta\chi^e} B^2 - \frac{2\Delta F_a}{\phi\epsilon_0\Delta\chi^e} \quad (D.9)$$

où  $c$  est la vitesse de la lumière.

De l'ajustement de la figure D.4b, on tire  $\Delta\chi^e/\Delta\chi_{eff}^m \approx 8.10^2$ . Or on a calculé  $\Delta\chi_{eff}^m \approx 1,6.10^{-3}$  au § 4.2.2, donc  $\Delta\chi^e \approx 1,3$ . Cette valeur est du même ordre de grandeur que celle que nous avons calculée à partir des expériences à basse fréquence (5,8), ce qui confirme du coup l'ordre de grandeur de la constante d'élasticité  $K_3 \approx 2.10^{-12}$ . Par ailleurs, on peut évaluer la variation d'énergie d'ancrage  $\Delta F_a \approx 2.10^{-3} \text{ J.m}^{-3}$ .

### D.4.3 Difficultés expérimentales

L'isolation par le nylon n'est pas assez efficace. En effet, à 500 kHz, l'impédance de la cellule n'est que de 400  $\Omega$ . Ainsi, les cellules claquent assez vite lorsque l'on élève le champ électrique (vers 10 V).

Aux champs électriques élevés apparaissent des bulles, qui peuvent être dues à l'électrolyse ou à l'échauffement de l'eau. Par ailleurs, des écoulements se dirigent vers le centre de la cellule, ce qui laisse penser que celle-ci se dilate sous champ électrique alors qu'on s'attendrait plutôt à une contraction sous l'effet de l'attraction entre les électrodes.

## D.5 Conclusion

La question principale que nous nous posions avant d'entreprendre ces expériences préliminaires était de savoir si nous observerions un effet du champ électrique. Nous avons observé l'orientation de la phase nématique sous champ électrique. Le comportement de la suspension change en fonction de la fréquence. Les particules s'orientent perpendiculairement au champ électrique à basse fréquence ( $f < 60 \text{ kHz}$ ) mais parallèlement à celui-ci à haute fréquence. Nous interprétons cet effet par la compétition entre une anisotropie diélectrique positive et un moment dipolaire électrique transverse dû à quelques charges non compensées. Les mesures à haute fréquence nous ont permis de mesurer l'anisotropie diélectrique des particules  $\Delta\chi^e \approx 1,3$ , tandis que les mesures à basse fréquence ont donné l'anisotropie diélectrique effective en champ nul,  $\Delta\chi_{eff}^e(0) \approx -22$ . En tenant compte de la fraction volumique  $\phi = 8,5\%$ , la valeur de l'anisotropie effective de la suspension nématique en champ nul est donc relativement élevée ( $\phi\Delta\chi_{eff}^e(0) \approx -1,9$ ). La cohérence des mesures faites à basse et haute fréquences (elles donnent  $\Delta\chi^e \approx 5,8$  et  $1,3$ , valeurs du même ordre de grandeur) confirme l'ordre de grandeur de la constante élastique  $K_3$  déterminée au § 4.2.2.

Il serait maintenant utile de faire des expériences sur la phase isotrope, pour pouvoir faire une comparaison plus complète entre les propriétés électriques et magnétiques.

## Annexe E

# Systemes d'unités électromagnétiques

La plupart des articles de la littérature anglo-saxonne, ainsi que de nombreux appareils, utilisent encore le système d'unités C.G.S. qui a l'avantage, il faut le reconnaître, d'être plus parlant que le système international sur un point particulier d'importance, la valeur du champ magnétique  $\vec{H}$ . En effet, l'A/m est une unité qui parle peu, contrairement à l'oersted, qu'on peut relier facilement au gauss. Nous reproduisons ci-dessous un tableau de conversion entre unités des systèmes C.G.S. et S.I. Les premières lignes présentent les grandeurs que nous avons utilisées, nous donnons les autres à titre indicatif. Pour passer d'une grandeur C.G.S. à une grandeur S.I., on multiplie la première par le facteur de conversion.



grandeur	symbole	unité C.G.S.	facteur de conversion	unité S.I.
induction magnétique	$B$	G	$10^4$	T=Wb/m <sup>2</sup>
champ magnétique	$H$	Oe=Gb/cm	$10^3/4\pi$	A/m
aimantation	$M$	emu/cm <sup>3</sup>	$10^3$	A/m
aimantation massique	$M$	emu/g	1	A.m <sup>2</sup> /kg
moment magnétique	$m$ (ici $\mu$ )	emu=erg/G	$10^{-3}$	A.m <sup>2</sup> =J/T
susceptibilité magnétique	$\chi$	sans dimension ou emu/cm <sup>3</sup>	$4\pi$	sans dimension
facteur démagnétisant	$N$	sans dimension	$1/4\pi$	sans dimension
flux	$\Phi$	Mx=G.cm <sup>2</sup>	$10^8$	Wb=V.s
susceptibilité massique	$\chi_\rho$	cm <sup>3</sup> /g ou emu/g	$4\pi \times 10^{-3}$	m <sup>3</sup> /kg
susceptibilité molaire	$\chi_{mol}$	cm <sup>3</sup> /mol ou emu/mol	$4\pi \times 10^{-6}$	m <sup>3</sup> /mol
perméabilité	$\mu = \mu_0\mu_r$	sans dimension	$4\pi \times 10^{-7}$	H/m=Wb/A/m
perméabilité relative	$\mu_r$	non définie		sans dimension
densité d'énergie	$W, u_m$	erg/cm <sup>3</sup>	$10^{-1}$	J/m <sup>3</sup>

# Bibliographie

- [1] P. G. de Gennes et J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, 2<sup>e</sup> édition, Clarendon, Oxford (1993)
- [2] A. R. Khokhlov et A. N. Semenov, *Macromolecules*, **15** (1982), 1272
- [3] P. Davidson, P. Batail, J. C. P. Gabriel, J. Livage, C. Sanchez, C. Bourgaux, *Prog. Polym. Sci.*, **22** (1997), 913; J. C. P. Gabriel et P. Davidson, *Adv. Mater.*, **12** (2000), 9
- [4] J. Sayettat et collaborateurs, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **37** (1998), 1711
- [5] P. Davidson, A. Garreau, J. Livage, *Liq. Cryst.*, **16** (1994), 905
- [6] P. Davidson, C. Bourgaux, L. Schoutteten, P. Sergot, C. Williams, *J. Phys. II (France)*, **5** (1995), 1577
- [7] O. Pelletier, C. Bourgaux, O. Diat, P. Davidson et J. Livage, *Eur. Phys. J. B*, **12** (1999), 541
- [8] X. Commeinhes, P. Davidson, C. Bourgaux, J. Livage, *Adv. Mater.*, **9** (1997), 900
- [9] O. Pelletier, P. Sotta, P. Davidson, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 5427
- [10] O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, J. Livage, *Europhys. Lett.*, **48** (1999), 53
- [11] P. A. Buining, C. Pathmamanoharan, J. B. H. Jansen, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** (1991), 1303
- [12] P. A. Buining, Y. S. J. Veldhuizen, C. Pathmamanoharan, H. N. W. Lekkerkerker, *Colloids Surf.*, **64** (1992), 47
- [13] P. A. Buining, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993), 11510
- [14] P. A. Buining, A. P. Philipse, H. N. W. Lekkerkerker, *Langmuir*, **10** (1994), 2106
- [15] J. Buitenhuis, J. K. G. Dhont, H. N. W. Lekkerkerker, *Macromolecules*, **27** (1994), 7267
- [16] J. Buitenhuis, L. N. Donselaar, P. A. Buining, A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker, *J. Colloid Interface Sci.*, **175** (1995), 46
- [17] J. C. P. Gabriel, C. Sanchez et P. Davidson, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996), 11139
- [18] A. Mourchid et collaborateurs, *Langmuir*, **11** (1995), 1942

- [19] A. Mourchid, E. Lécolier, H. Van Damme, P. Levitz, *Langmuir*, **14** (1998), 4718
- [20] A. Mourchid, P. Levitz, *Phys. Rev. E*, **57** (1998), R4887
- [21] P. Levitz et collaborateurs, *Europhys. Lett.*, **49** (2000), 672
- [22] F. Cousin, V. Cabuil, P. Levitz, *Langmuir*, **18** (2002), 1466
- [23] F. M. van der Kooij, K. Kassapidou et H. N. W. Lekkerkerker, *Nature*, **406** (2000), 868
- [24] F. M. van der Kooij et H. N. W. Lekkerkerker, *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998), 7829
- [25] A. B. D. Brown, S. M. Clarke et A. R. Rennie, *Langmuir*, **14** (1998), 3129
- [26] A. B. D. Brown, C. Ferrero, T. Narayanan et A. R. Rennie, *Eur. Phys. J. B*, **11** (1999), 481
- [27] J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson et P. Batail, *Nature*, **413** (2001), 504
- [28] J. P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*, InterEditions et CNRS Editions, Paris, 1994
- [29] J. Hernandez, thèse de doctorat de chimie inorganique, Université Paris 6, 1998
- [30] Observations de M. J. H. A. der Woude lors de sa thèse soutenue à Utrecht en 1983 (communication privée du Prof. H. N. W. Lekkerkerker)
- [31] M. F. da Silva et A. M. Figueiredo Neto, *Phys. Rev. E*, **48** (1993), 4483
- [32] M. F. da Silva, F. A. Tourinho, L. Liebert et A. M. Figueiredo Neto, *J. Magn. Mater.*, **122** (1993), 57
- [33] R. J. Atkinson, A. M. Posner et J. P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **71** (1967), 550
- [34] R. M. Cornell et U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH, Weinheim, Allemagne, 1996
- [35] R. Massart, E. Dubois, V. Cabuil et E. Hasmonay, *J. Magn. Mater.*, **149** (1995), 1
- [36] A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover, New York, 1994, traduction de la seconde édition, Dunod, Paris 1956
- [37] Z. Dogic et S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.*, **78** (1997), 2417
- [38] J. B. Forsyth, I. G. Hedley et C. E. Johnson, *J. Phys. C (Prog. Phys. Soc.)*, **1** (1968), 179
- [39] J. M. D. Coey, A. Barry, J.-M. Brotto, H. Rakoto, S. Brennan, W. N. Mussel, A. Collomb et D. Fruchart, *J. Phys. : Condens. Matter* **7** (1995) 759
- [40] A. Herpin, *Théorie du magnétisme*, P.U.F., Paris, 1968
- [41] S. Bocquet, R. J. Pollard et J. D. Cashion, *Phys. Rev. B*, **46** (1992), 11657

- [42] D. Brož, A. Šolcová, J. Šubrt, B. Sedlák, F. Zounová et S. I. Reiman, *Acta Phys. Slov.* **39** (1989) 235-238
- [43] D. Brož et B. Sedlák, *J. Mag. Mag. Mater.*, **102** (1991), 103
- [44] L. Néel, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **17** suppl. B-I (1962), 676
- [45] P. Bordet, *Précis d'optique cristalline*, Masson, Paris, 1968
- [46] J. D. et E. S. Dana, *The system of mineralogy*, 7<sup>e</sup> édition, volume 1, Wiley, New York, 1944
- [47] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *Rock-Forming Materials*, volume 5, Longmans, Londres, 1962
- [48] W. A. Deer, R. A. Howie, J. Zussman, *An Introduction to the Rock-Forming Materials*, 2<sup>e</sup> édition, Longman Scientific and Technical, Harlow, RU, 1992
- [49] W. Maier et A. Saupe, *Z. Naturf.*, **A13** (1958), 564; **A14** (1959), 882; **A15** (1960), 287
- [50] L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51** (1949), 627
- [51] S.-L. Lee, *J. Chem. Phys.*, **87** (1987), 4972
- [52] P. Bolhuis et D. Frenkel, *J. Chem. Phys.*, **106** (1997), 666
- [53] G. J. Vroege et H. N. W. Lekkerkerker, *Rep. Prog. Phys.*, **55** (1992), 1241
- [54] J. P. Straley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **24** (1973), 7
- [55] N. F. Carnahan et K. E. Starling, *J. Chem. Phys.*, **51** (1969), 635
- [56] S. Fraden, G. Maret et D. L. D. Caspar, *Phys. Rev. E*, **48** (1993), 2816
- [57] J. Tang et S. Fraden, *Liquid Crystals*, **19** (1995), 459-467
- [58] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 2<sup>e</sup> édition, Academic Press, London (1991)
- [59] J. R. Philip et R.A. Wooding, *J. Chem. Phys.*, **52** (1970), 953
- [60] A. Stroobants, H. N. W. Lekkerkerker et T. Odijk, *Macromolecules*, **19** (1986), 2232
- [61] K. Coper et H. Freundlich, *Trans. Faraday Soc.*, **33** (1937), 348
- [62] A. J. Leadbetter et E. K. Norris, *Mol. Phys.*, **38** (1979), 669
- [63] P. Davidson et collaborateurs, *J. Phys. II France*, **5** (1995), 113
- [64] M. Deutsch, *Phys. Rev. A*, **44** (1991), 8264
- [65] J. Tang et S. Fraden, *Phys. Rev. Lett.*, **71** (1993), 3509
- [66] R. W. Duke et collaborateurs, *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1976), 3094
- [67] H. Nakamura et K. Okano, *Phys. Rev. Lett.*, **50** (1983), 186
- [68] J.-C. Bacri, *Proc. Conf. Magnetic Fluids and Powders, New Technological Materials*, ECMF, Minsk, U.R.S.S., 1991

- [69] S. Neveu-Prin, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri et R. Perzynski, *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects*, **80** (1993), 1
- [70] M. Abe et M. Gomi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23** (1984), 1580
- [71] J. A. Osborn, *Phys. Rev.*, **67** (1945), 351
- [72] A. Aharoni, *J. Appl. Phys.*, **83** (1998), 3432
- [73] M. Born et E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon, Londres, 1980
- [74] M. Doi et S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics* ch. 8 p. 306, Clarendon, Oxford, 1986
- [75] J. P. Straley, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **22** (1973), 333
- [76] P. Photinos et A. Saupe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **123** (1985), 217
- [77] R. F. Kayser et H. J. Raveché, *Phys. Rev. A*, **17** (1978), 2067
- [78] H. N. W. Lekkerkerker, Ph. Coulon, R. Van Der Haegen, R. Deblieck, *J. Chem. Phys.*, **80** (1984), 3427
- [79] J.-C. Bacri, R. Perzynski, D. Salin, V. Cabuil et R. Massart, *J. Magn. Magn. Mater.*, **62** (1986), 36
- [80] S. Fraden, G. Maret, D. L. D. Caspar et R. B. Meyer, *Phys. Rev. Lett.*, **63** (1989), 2068
- [81] I. Lelidis, M. Nobili et G. Durand, *Phys. Rev. E*, **48** (1993), 3818
- [82] Y. Poggi et J. C. Filippini, *Phys. Rev. Lett.*, **39** (1977), 150
- [83] A. T. Skjeltorp, *J. Appl. Phys.*, **57** (1985), 3285
- [84] P. J. Collings, *Liquid Crystals*, Princeton, EU, 1990
- [85] P. Oswald et P. Pieranski, *Les cristaux liquides*, tome 1, Gordon and Breach, Paris, 2000
- [86] S. Fraden, A. J. Hurd, R. B. Meyer, M. Cahoon et D. L. D. Caspar, *J. Physique Colloque*, **46** 3 (1985), 85
- [87] J. P. Straley, *Phys. Rev. A*, **8** (1973), 2181
- [88] W. Heller et H. Zocher, *Z. physikal. Ch.*, **5/6** (1933), 365
- [89] L. J. Yu et A. Saupe, *Phys. Rev. Lett.*, **45** (1980), 1000
- [90] G. Oster, *J. Gen. Physiol.*, **33** (1950), 445
- [91] J. Kreibig et C. Wetter, *Z. Naturforsch. C*, **35** (1980), 750
- [92] P. N. Argyres, *Phys. Rev.*, **97** (1955), 334
- [93] P. S. Pershan, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967), 1482
- [94] J. Ferré et G. A. Gehring, *Rep. Prog. Phys.*, **47** (1984), 513

- [95] E. Hasmonay, E. Dubois, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Y. L. Raikher et V. I. Stepanov, *Eur. Phys. J. B*, **5** (1998), 859
- [96] J.M. Dubuisson, J.M. Dauvergne, C. Depautex, P. Vachette et C. Williams, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **A286**(1986), 636
- [97] P. Bösecke, O. Diat, *J. Appl. Cryst.*, **30** (1997), 867
- [98] site internet de la ligne ID2 (<http://www.esrf.fr>)
- [99] G. Gruebel, D. L. Abernathy, D. O. Riese, W. L. Vos et G. H. Wegdam, *J. Appl. Cryst.*, **33** (2000), 424
- [100] T. Thurn-Albrecht et collaborateurs, *Phys. Rev. E*, **59** (1999), 642
- [101] T. Thurn-Albrecht et collaborateurs, *Phys. Rev. Lett.*, **77** (1996), 5437
- [102] S. Lamarque-Forget, O. Pelletier, I. Dozov, P. Davidson, P. Martinot-Lagarde et J. Livage, *Adv. Mater.*, **12** (2000), 1267
- [103] D. Demus et collaborateurs, *Handbook of Liquid Crystals, Fundamentals*, volume 1, chapitre 4, Wiley-VCH, Weinheim, Allemagne, 1998



# Publications

Nos publications portent sur les suspensions de goëthite ainsi que sur d'autres cristaux liquides minéraux.

1. Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH) Nanorods,  
Bruno J. Lemaire, Patrick Davidson, Jacques Ferré, Jean-Pierre Jamet, Pierre Panine, Ivan Dozov et Jean-Pierre Jolivet,  
*Physical Review Letters*, **88** (2002), art. 125507.
2. Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets  
Jean-Christophe P. Gabriel, Franck Camerel, Bruno J. Lemaire, Hervé Desvaux, Patrick Davidson et Patrick Batail,  
*Nature*, **413** (2001), 504.
3. Original Single Walled Nanotubes Based on Weakly Interacting Covalent Mineral Polymers,  ${}^1_{\infty}[\text{Nb}_2\text{PS}_{10}^-]$  in *N*-Methylformamide  
Franck Camerel, Jean-Christophe P. Gabriel, Patrick Batail, Patrick Davidson, Bruno J. Lemaire, Marc Schmutz, Thaddée Gulik-Krzywicki et Claudie Bourgaux,  
*Nanoletters*, **2** (2002), 403.
4. The measurement by SAXS of the nematic order parameter of laponite gels  
Bruno J. Lemaire, Pierre Panine, Jean-Christophe P. Gabriel et Patrick Davidson,  
*Europhysics Letters*, **59** (2002), 55.