

Anne-Marie Levelut, Patrick Davidson
et Alan Braslau

La diffraction des rayons X par les cristaux liquides

Une image de leur organisation moléculaire

Tome I

S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Composition par le logiciel libre luameta $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ /Con $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ t
<https://wiki.contextgarden.net/>
 $\text{T}_{\text{E}}\text{X}$ Gyre Pagella 10.0pt

Illustration de couverture : cliché de diffraction de la phase nématique, voir **figure 5.14b**.

Imprimé en France

© 2023, EDP Sciences, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A
et
CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-3063-3 (papier) – 978-2-7598-3064-0 (ebook)
ISBN CNRS Éditions 978-2-271-14918-3 (papier) – 978-2-271-14919-0 (ebook)

Préface

L'expression « cristal liquide » est utilisée pour désigner un état d'agrégation particulier, thermodynamiquement stable de la matière, intermédiaire entre le solide cristallin parfaitement ordonné et le liquide isotrope et amorphe. Dans un cristal parfait, les constituants élémentaires (atomes, molécules, clusters moléculaires, molécules biologiques...) possèdent simultanément un ordre de position et un ordre d'orientation qui s'étendent à longue distance. Ils décrivent ainsi des réseaux cristallins rigides et périodiques, dont la symétrie est caractérisée par l'un des 230 groupes d'espace répertoriés dans les *International Tables for Crystallography, Space-group symmetry* (Hahn, 2006) ou, dans le cas d'alliages métalliques notamment, des réseaux ordonnés mais apériodiques appelés quasi-cristaux. À l'inverse, pour un liquide, il ne subsiste plus d'ordre à longue distance (perte du réseau cristallin), mais seulement un ordre local moléculaire de position à courte portée. Pour ces raisons, le liquide est fluide et complètement isotrope. Entre ces deux états, se situe l'état cristal liquide ou mésomorphe de la matière, caractérisé par différents types d'organisations de basse dimensionnalité dans le volume, les mésophases. Les cristaux liquides ou mésogènes sont donc des matériaux « mous » qui forment des phases ordonnées et mobiles à la fois. Les controverses sur la découverte de cet état ont été très fortes au début du XX^e siècle, à tel point que la reconnaissance des états mésomorphes de la matière par la communauté scientifique a pris plusieurs décennies. Aujourd'hui, le doute n'est plus permis, et les états mésomorphes constituent véritablement le quatrième état stable de la matière.

L'association antinomique de ces deux termes crée cependant une certaine confusion, en effet, comment un matériau peut-il être à la fois liquide et cristallin ? L'oxymore, qualifié de *malheureux* par certains des pionniers du domaine, s'est finalement imposé au fil des années, et le lecteur se rendra vite compte que cette formule se justifie parfaitement. L'état mésomorphe, dans sa majorité, induit des propriétés physiques anisotropes en alliant l'ordre d'orientation et plusieurs degrés d'ordre de translation et de position des molécules avec les propriétés mécaniques des fluides. L'apparition de ces états discrets de la matière se produit par la perte progressive de l'ordre positionnel par un changement de température (systèmes thermotropes) ou en présence d'un solvant (systèmes lyotropes), tout en préservant un certain degré d'orientation des molécules, jusqu'à disparition de ce dernier lors de la transition vers le liquide isotrope.

Les cristaux liquides sont omniprésents dans notre quotidien. La découverte au début des années 1970 par George Gray des cristaux liquides cyanobiphényles (*n*CB) et le dépôt de brevet du premier "LC Display" par Schadt et Helfrich, ont eu un impact majeur sur la société de consommation moderne générant l'industrie de haute technologie et très lucrative des dispositifs d'affichages et des écrans plats. Pourrions-nous aujourd'hui nous passer de nos ordinateurs, tablettes, téléphones portables et téléviseurs ? Les cristaux liquides jouent désormais un certain nombre de rôles clés dans d'autres technologies comme celle de l'électronique organique, de la détection et des capteurs, des actuateurs, des technologies furtives, des métamatériaux, des lasers, etc. Nous les rencontrons également dans d'autres spécialités comme la cosmétique, la pharmacie, l'alimentaire, l'hygiène et l'asepsie, et ils devraient certainement jouer un rôle important dans les nouvelles biotechnologies émergentes, dont les structures des différentes phases générées par les cristaux liquides sont comparables, voire même compatibles avec celles des membranes des systèmes vivants ou des virus.

Une large communauté de scientifiques d'horizons différents a contribué à la connaissance et à l'essor de cette recherche pluridisciplinaire, aussi bien au niveau des chimistes par la synthèse de nouvelles substances, des ingénieurs pour leurs utilisations et développements dans diverses applications que des physiciens et des théoriciens pour la compréhension théorique des phénomènes physiques. Les chimistes ont fait preuve d'une créativité sans limite pour toujours imaginer de nouvelles molécules de plus en plus complexes s'écartant des critères moléculaires jusque-là admis et pouvant s'organiser en mésophases. À la fin des années 1970 en effet, de nouvelles molécules discotiques, chirales, polycaténaires, jumelées, ou insérant des ions métalliques, les métallomésogènes, ou des sucres ou autres molécules bioinspirées ou issues du vivant, ont été synthétisées. Puis, à partir des années 1980, jusqu'à aujourd'hui, sont apparues des molécules en forme de coude ou de croix, des oligomères symétriques, mixtes ou gémini, des mésogènes polyphiliques, des dendrimères, des mésogènes constitués de clusters polymétalliques ou de fullerènes, etc. pour ne citer que quelques exemples... avec bien évidemment leurs lots de nouvelles mésophases uniques et originales. La contribution dans ce domaine des physiciens et des théoriciens a été également sans commune mesure, par l'observation et l'interprétation des défauts à l'échelle macroscopique et l'investigation des propriétés opto-électriques et mécaniques uniques, jusqu'à leur implication dans les technologies modernes. La physique des cristaux liquides et leurs aspects théoriques ont été largement abordés et de manière particulièrement élégante dans des livres références comme ceux de Jacques Prost et Pierre-

Gilles de Gennes (de Gennes, 1974 ; de Gennes & Prost, 1993), de Pavel Pieranski et Patrick Oswald (Oswald & Pieranski, 2000, 2002) ou encore de Paul M. Chaikin et Tom C. Lubensky (Chaikin & Lubensky, 1995).

Au début, les mésophases étaient reconnues par l'observation de leurs textures optiques uniquement, grâce à l'utilisation de microscopes élaborés, équipés de deux polariseurs croisés. De nombreux ouvrages ont été publiés sur ce sujet, dont le célèbre *Les états mésomorphes de la matière* de Georges Friedel (Friedel, 1922), qui propose une première classification de ces derniers sur la base de leurs textures, ou encore les incontournables *Smectic liquid crystals : textures and structures* de George W. Gray et John W. Goodby (Gray & Goodby, 1984) et *Textures of liquid crystals*, d'Ingo Dierking (Dierking, 2003). Le développement de la diffusion des rayons X a cependant permis de caractériser sans ambiguïté de nouvelles assemblées supramoléculaires (mésophases) encore mystérieuses il y a un demi-siècle. La diffusion des rayons X a été initialement développée, expérimentalement et théoriquement, pour analyser la structure et surtout pour comprendre les nouvelles propriétés d'alliages métalliques. Dans les années 1970, cette technique a été détournée par les meilleurs laboratoires de physique du solide pour étudier les cristaux liquides. L'un d'eux, le laboratoire d'Orsay, a été en pointe de cette révolution sous l'impulsion d'Anne-Marie Levelut qui est à l'origine de la découverte de nombreuses organisations de cristaux liquides. Par ailleurs, l'utilisation de la diffusion des rayons X pour analyser le désordre a été l'objet de nombreux livres de grande qualité comme celui d'André Guinier (Guinier, 1956, 1994), de Boris K. Vainshtein (Vainshtein, 1966) ou encore de Bertram E. Warren (Warren, 1969, 1990).

Ce livre, la *Diffraction des rayons X par les cristaux liquides : une image de leur organisation moléculaire*, est le premier à aborder d'une manière rigoureuse et approfondie la caractérisation structurale par diffusion des rayons X des phases cristal-liquides en présentant les résultats et l'analyse complète d'une large sélection d'exemples représentatifs. En effet, un livre abordant les cristaux liquides sous l'angle de la caractérisation de l'ordre et du désordre par l'analyse complète des clichés de diffusion des rayons X manquait beaucoup aux étudiants et aux chercheurs du domaine. La lecture de ce livre est l'occasion d'un voyage dans l'espace réciproque dont la richesse en informations sur les fréquences spatiales est la clef pour comprendre et proposer des organisations supramoléculaires. La diffusion des rayons X est en effet un outil précieux pour mesurer des distances moléculaires tant en présence d'ordre à longue portée, que d'ordre liquide. Il est notable que la grande dynamique de ces organisations ne réduit que très peu la qualité

des signaux observés, de la même manière que Max von Laue avait pris le risque de regarder les électrons considérés très mobiles dans les premiers cristaux il y a une centaine d'années en réalisant ses premiers clichés.

De la même manière que Pierre-Gilles de Gennes a révolutionné la vision des polymères et des cristaux liquides en appliquant des méthodes issues d'autres champs disciplinaires, Anne-Marie Levelut a sublimé la diffusion des rayons X en appliquant et en adaptant un savoir-faire issu de la métallurgie. Elle lui a donné ses lettres de noblesse en découvrant la moitié des nouvelles phases cristal-liquides en travaillant main dans la main avec les chimistes de cette épopée : Jacques Malthête, Nguyen Tinh, Christian Destrade, Georges W. Gray, John W. Goodby, Duncan Bruce, Jose Luis Serano, Pablo Espinet, Patrick Keller, etc. C'est d'ailleurs cette formidable dynamique collective du bâtiment 510 [à Orsay], mêlant chimistes et cristallographes, qui a fait découvrir cette technique à de nombreux novices et les a fait tomber dans la marmite de la diffusion des rayons X. Anne-Marie Levelut a formé dans cet état d'esprit toute une génération de chercheurs. Patrick Davidson est l'un de ses plus prolifiques étudiants en ayant étendu ce savoir-faire vers d'autres horizons dont les nano-objets inorganiques. Il a très tôt compris l'intérêt de l'étude des feuillettes ou des bâtonnets de dimensions nanométriques pour une compréhension fine de la physique présentant un ordre partiel. Patrick Davidson a lui aussi travaillé main dans la main avec les chimistes du sol-gel pour découvrir de nouvelles propriétés. De son côté, Alan Braslau a éclairé l'ordre et le désordre aux interfaces fluides ou organisées, en deux dimensions. Sa maîtrise des techniques de réflectivité spéculaire, ou non, lui a permis de préciser des notions de rugosité, d'ondes capillaires, à des échelles atomiques. Les auteurs ont collaboré avec les grands noms de la diffusion des rayons X dont, entre autres, Jens Als-Nielsen, Philippe Barois, John Daillant, Moshe Deutsch, Siegmur Diele, Paul Heiney, Stefan Idziak, Alan J. Leadbetter, Vittorio Luzzati, Ben Ocko, Peter S. Pershan, Andrei Petukhov, Ron Pindak, Steve Roser, Cyrus Safinya, Antoine Skoulios, et Goran Ungar.

Ce livre est, et restera, plus qu'une référence dans laquelle on retrouve un cliché ou une analyse rigoureuse de ces clichés. C'est aussi l'histoire de la mise en place de la diffusion des rayons X pour mieux comprendre la nature profonde des cristaux liquides. Cet ouvrage donne aussi une chronologie de la découverte des nouvelles mésophases, intimement liées à la chimie explorative vers de nouvelles molécules mésogènes. D'un point de vue expérimental, cette histoire s'est écrite en modifiant et en améliorant sans cesse les montages de laboratoire. L'émergence des synchrotrons comme

LURE, Brookhaven, puis l'augmentation de flux avec l'ESRF (entre autres) ont ouvert des possibilités infinies. Il était courant de rencontrer les auteurs la nuit réalisant des expériences de haut vol. Chaque question que l'on a pu ou peut se poser, et même celles que l'on ne s'est pas encore posées, sur les structures des mésophases, les relations avec les molécules, le type d'analyse mathématique à effectuer trouvera une réponse quelque part dans ce livre, ce qui le rend essentiel.

Frank Artzner* et Bertrand Donnio†

Bibliographie

- Chaikin, P. M. & Lubensky, T. C. (1995). *Principles of condensed matter physics*. Cambridge, UK : Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511813467 (p. iii)
- Dierking, I. (2003). *Textures of liquid crystals*. Weinheim : Wiley-VCH. doi:10.1002/3527602054 (p. iii)
- de Gennes, P. G. (1974). *The physics of liquid crystals*. Oxford : Clarendon Press. isbn:9780198512851 (p. iii)
- de Gennes, P. G. & Prost, J. (1993). *The physics of liquid crystals* (Volume 23, 2^e édition). Oxford : Clarendon Press. isbn:9780198517856 (p. iii)
- Friedel, G. (1922). Les états mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 273–474. doi:10.1051/anphys/192209180273 (p. iii)
- Gray, G. W. & Goodby, J. W. (1984). *Smectic liquid crystals: textures and structures*. Glasgow-London : L. Hill. isbn:9780249441680 (p. iii)
- Guinier, A. (1956). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (2^e édition). Paris : Dunod. (p. iii)
- (1994). *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. New York : Dover Publications. isbn:9780486680118 (p. iii)
- Hahn, Th. (Éditeur) (2006). Space-group symmetry [Symétrie de groupes d'espace]. Dans *International Tables for Crystallography [Tables Internationales de Cristallographie]* (Volume A, 5^e édition). West Sussex,

* IPR, UMR 6251(CNRS), Beaulieu, Bat. 11A, Université Rennes1 F-35042 Rennes Cedex France

† IPCMS, 23 rue du Loess, BP 43, 67034, Strasbourg Cedex 2, France

UK : Wiley. doi:10.1107/97809553602060000100 isbn:978-0-7923-6590-7
(p. i)

Oswald, P. & Pieranski, P. (2000). *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* (Volume 1). Paris : Gordon and Breach. isbn:9789056992804 (p. iii)

——— (2002). *Les cristaux liquides : concepts et propriétés physiques illustrés par des expériences* (Volume 2). Paris : Gordon and Breach. isbn: 9782847030075 (p. iii)

Vaĭnshteĭn, B.-K. (1966). *Diffraction of X-rays by Chain Molecules*. Amsterdam : Elsevier Publishing Company. (p. iii)

Warren, B. E. (1969). *X-ray diffraction*. Redding, MA : Addison-Wesley. isbn: 9780201085242 (p. iii)

——— (1990). *X-ray diffraction*. New York : Dover Publications. isbn: 9780486663173 (p. iii)

Avant-propos

Dans ce livre consacré aux phases cristallines-liquides, aussi appelées mésophases, nous abordons la question des relations entre ce que l'on peut considérer comme les briques élémentaires, constituants de base de ces phases, et l'organisation à grande échelle de ces éléments, c'est-à-dire la structure — où plutôt les différentes structures — de cette catégorie d'états intermédiaires, entre cristal et liquide ordinaire, de la matière.

En ce qui concerne les constituants de base, une large place est faite aux molécules organiques — les mésogènes thermotropes — qui sont à la base de la grande richesse du monde des cristaux liquides. Cependant, dès les premières caractérisations des mésophases thermotropes, il est apparu évident (Friedel, 1922) que le même type d'organisation était présent dans les mélanges de molécules tensioactives (par exemple les savons) avec de l'eau, les mésophases lyotropes. Avec le développement des études sur les cristaux liquides, le champ des objets susceptibles de former des mésophases s'est élargi.

En ce qui concerne l'organisation des mésophases, il faut tout d'abord définir les propriétés de *symétrie*, c'est-à-dire la structure à grande échelle. Ainsi sont apparues des structures originales spécifiques associant symétries de rotation et de translation à grande échelle et désordre conformationnel et positionnel à l'échelle de la molécule. Au-delà de la structure moyenne définie par les paramètres structuraux typiques d'une approche cristallographique, nous abordons la question de la manière dont une molécule (ou une composante élémentaire) particulière est incorporée dans une de ces structures.* Autrement dit, chaque phase n'est pas seulement décrite comme un assemblage de formes solides toutes identiques (l'équivalent de la maille élémentaire dans un cristal), mais aussi comme une assemblée où le déplacement, le changement de conformation d'un des éléments a un impact sur le comportement de ses voisins. Dans cette démarche, il y a confrontation entre le point de vue du chimiste sur la molécule individuelle et l'image du milieu cristal liquide à différentes échelles.

La connaissance de ce milieu n'a pu progresser que grâce à un échange permanent entre chercheurs, physiciens et chimistes, expérimentateurs et théoriciens utilisant des méthodes d'approches différentes. C'est dans cet

* Voir l'**Annexe B (Tome II)** pour une discussion sur les systèmes de classement et les symétries des phases et mésophases.

esprit que de Gennes (1974) a rassemblé autour de lui, dans le laboratoire de physique des solides de l'université Paris-Sud, un groupe travaillant sur le thème des cristaux liquides, dans le prolongement de l'esprit qui avait présidé à la création de ce laboratoire (Pieranski, 2019).

Pour sonder la structure du milieu à différentes échelles, l'étude de la diffusion de rayonnement par la matière est l'outil principal. Ces techniques, principalement les rayons X, ont été développées par Guinier (1956) et appliquées au laboratoire à l'étude de toute sorte de matériaux. Dans ce domaine aussi, la comparaison et la discussion entre chercheurs s'intéressant à des matériaux variés ont permis d'approfondir l'approche de tout un groupe (Pouget, Levelut & Sadoc, 2019).

La langue française qui était celle de nos échanges quotidiens s'est naturellement imposée à nous pour la rédaction de la première version de cet ouvrage.

Nous avons insisté plus haut sur l'importance du dialogue entre chercheurs de tous horizons ; c'est pourquoi ce livre s'adresse aux chercheurs physiciens, chimistes et physico-chimistes. Il nous a paru indispensable de rappeler les principes de base des méthodes d'analyse de diffusion de rayonnement pour que le lecteur trouve ici les clés permettant de déchiffrer les résultats obtenus par ces méthodes. Nous avons aussi fait une grande part aux images en deux dimensions parce qu'elles permettent d'appréhender en un seul coup d'œil les faits marquants d'une structure donnée. C'est dans cet esprit que nous avons dressé un catalogue des images de diffraction typiques des mésophases. Par ailleurs, la lecture de certaines parties, sur fond grisé, décrivant des sujets très spécialisés, peut être omise au premier abord. Enfin, si nous avons consacré la plus grande partie de cet ouvrage aux structures des cristaux liquides thermotropes, la comparaison avec les mélanges lyotropes a permis d'introduire les notions de films ou d'agrégats, notions derrière lesquelles les spécificités de chaque molécule peuvent disparaître.

Anne-Marie Levelut est décédée le 9 avril 2023, pendant l'étape de production de cet ouvrage. Ce projet de livre, commencé quand Anne-Marie est partie à la retraite, illustre une perspective unique à nos yeux sur le domaine de la structure des cristaux liquides. Par ses collaborations, tant mondiales que nationales, et à travers son rôle essentiel pour notre équipe de recherche du Laboratoire de Physique des Solides, Anne-Marie a exercé une influence prépondérante sur une vaste communauté de scientifiques.

Bibliographie

- de Gennes, P. G. (1974). *The physics of liquid crystals*. Oxford : Clarendon Press. isbn:9780198512851 (p. viii)
- Friedel, G. (1922). Les états mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 273–474. doi:10.1051/anphys/192209180273 (p. vii)
- Guinier, A. (1956). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (2^e édition). Paris : Dunod. (p. viii)
- Pieranski, P. (2019). Pierre-Gilles de Gennes: Beautiful and mysterious liquid crystals. *Comptes Rendus Physique*, 20(7), 756–769. doi:10.1016/j.crhy.2019.01.002 issn:1631-0705 (p. viii)
- Pouget, J.-P., Levelut, A.-M. & Sadoc, J.-F. (2019). André Guinier: Local order in condensed matter. *Comptes Rendus Physique*, 20(7), 725–745. doi:10.1016/j.crhy.2019.03.005 issn:1631-0705 (p. viii)

Remerciements

Nous sommes particulièrement reconnaissants à F. Artzner, P. Barois, J.-J. Benattar, J. Charvolin, B. Donnio, J. Doucet, A.-M. Figueiredo-Neto, E. Grelet, M. Impéror-Clerc, L. Navailles, B. Pan-su, P. Pieranski et J.-F. Sadoc pour leur aide lors des diverses étapes de la rédaction de cet ouvrage. De plus, nous avons bénéficié de nombreuses discussions scientifiques avec nos collègues du Laboratoire de Physique des Solides (Université Paris-Saclay) et du Service de Physique des Solides et de la Résonance Magnétique, devenu le Service de l'État Condensé (CEA/Saclay). Nous remercions également J. Daillant et J.-L. Sikorav. pour leur soutien constant et précieux. Une grande partie des résultats que nous décrivons dans ce livre ont été obtenus par des étudiants en thèse et des chercheurs post-doctoraux au cours de leurs séjours dans nos équipes. Plus généralement encore, les travaux exposés dans ce livre résultent de nos collaborations avec de nombreux scientifiques, tant en France qu'à l'étranger, et tout particulièrement avec des chimistes. Nous tenons à leur exprimer ici, à tous, notre gratitude.

Nous désirons remercier aussi nos éditeurs à EDP Sciences : F. Citrini, M. Jolivet, S. Hosotte et E. Roque, en particulier, qui a fait une lecture critique rapide et détaillée du manuscrit. Nous remercions également M. Leduc et M. Le Bellac de la collection Savoirs Actuels.

Cet ouvrage a été composé à l'aide du logiciel libre ConT_EXt ; de fait, ce travail a motivé le développement de fonctionnalités avancées telles que la gestion bibliographique, les modules de dessin des structures chimiques et de traitement graphique des données. Ce travail n'aurait pas pu être mené sans le support de la communauté ConT_EXt et surtout le talent de H. Hagen de Pragma ADE (Pays Bas).

Introduction

L'expression « cristal liquide » nous est familière puisque c'est ainsi qu'on nomme le constituant de base des dispositifs d'affichage qui équipent toutes sortes d'appareils munis d'écrans comme les montres, les appareils de téléphonie mobile et de positionnement par satellites, les ordinateurs et toute une classe de téléviseurs ainsi que d'autres dispositifs optiques tels que des projecteurs vidéo. Ce type de dispositif d'affichage est alors appelé LCD, abréviation de l'expression de langue anglaise : *Liquid Crystal Display*. Toutefois, l'association de deux mots quelque peu antinomiques, cristal et liquide, rend cette dénomination mystérieuse et ne donne aucune indication sur sa nature.

La notion de cristal liquide est apparue il y a plus d'un siècle, lorsque Reinitzer (1888) découvre que la même substance organique peut se trouver dans deux états fluides différents. L'un est un liquide parfaitement transparent comme beaucoup de liquides moléculaires usuels. En dessous d'une certaine température bien définie, ce fluide transite vers un autre état fluide, mais trouble, car il diffuse la lumière visible. Le cristallographe Lehmann (1889, 1904), sollicité par Reinitzer pour observer le comportement des deux phases fluides à l'aide d'un microscope polarisant, constate que le liquide trouble a des propriétés optiques typiques d'une phase cristalline et en déduit l'existence de nouveaux cristaux capables de couler comme les fluides ordinaires, ce qui a conduit à l'appellation de « cristal liquide ».*

Au cours des décennies suivant cette découverte, on dénombre plusieurs centaines de substances organiques ayant deux phases fluides distinctes. L'existence d'une seconde phase fluide a été tout d'abord mise en doute. La preuve définitive fut donnée par Schenck (1905) qui mesura la discontinuité des propriétés physiques comme la viscosité et la densité lors de la transformation du liquide trouble (le cristal liquide) en liquide transparent. Les chimistes Gattermann (1906) et surtout Vorländer (1906, 1907a, 1907b, 1931, 1933) ; Vorländer et Gahren (1907) ont pu cerner les caractères moléculaires favorisant la formation de phases cristallines liquides. En 1910, deux équipes de minéralogistes et cristallographes français étudient

* L'association des mots cristal et liquide semble être mal choisie, elle constitue une sorte d'oxymoron (mot latin, dérivé du grec $\delta\acute{\xi}\acute{\upsilon}\varsigma$ « aiguisé » ou « pointu » + $\mu\omega\rho\acute{o}\varsigma$ « émoussé »). Les propriétés optiques des cristaux liquides sont compatibles avec une variation continue de la direction de l'axe optique. Le qualificatif « émoussé » s'applique donc à cette nouvelle phase, alors que la référence à la racine grecque $\delta\acute{\xi}\acute{\upsilon}\varsigma$ caractérisant le cristal ne s'impose en rien.

à leur tour quelques échantillons de ces cristaux liquides.* Ainsi, Mauguin (1910a) confirme à travers ses observations le caractère anisotrope du liquide qui lui semble découler du caractère cristallin de ces substances :

« ...les plages liquides homogènes de l'azoxyphénétol[†] se comportent exactement, aussi bien en lumière convergente qu'en lumière parallèle, comme des lames cristallines régulièrement orientées dans toute leur épaisseur. Il convient en outre de retenir ce fait important que l'orientation de ces plages, *véritables cristaux liquides*, n'est pas imposée par les lames de verre. »

Dans une seconde publication datant de la même année, Mauguin (1910b) remarque qu'en déplaçant l'une des lames de verre, les préparations de la même substance sont alors assimilables à un empilement hélicoïdal de lames biréfringentes et il ajoute, se référant une nouvelle fois à la notion de cristal :

« Il est à présumer qu'on réaliserait des édifices analogues avec des cristaux suffisamment plastiques pour pouvoir être tordus d'un angle notable. »

Cependant, au même moment, une deuxième équipe française conteste pour la première fois l'appellation de cristal liquide (Friedel & Grandjean, 1910a, 1910b, 1910c, 1910d, 1910e, 1910f, 1910g, 1911). Ainsi, ces auteurs se référant, eux, aux idées de Haüy (1784), définissent le cristal comme doté de « propriétés vectorielles discontinues, indice de la présence d'une structure organisée en un réseau périodique à trois dimensions »[‡] et écrivent ceci (Friedel & Grandjean, 1910g) :

« On n'a jusqu'à présent aucune preuve de l'existence de propriétés vectorielles discontinues dans l'azoxyphénétol et ses congénères, ni aucune raison quelconque de leur attribuer la structure périodique. Les propriétés optiques ne peuvent rien enseigner à cet égard, et appartiennent aussi bien à un milieu amorphe anisotrope qu'à un milieu cristallisé. »

En 1911, dans un livre intitulé *Leçons de cristallographie*, G. Friedel considère que les cristaux liquides (qu'il nomme liquides de O. Lehmann), se diffé-

* Ces études ont donné lieu à la publication de plusieurs notes (pas moins de six dans la seconde moitié de l'année 1910) dans les comptes rendus de l'Académie des sciences.

[†] L'azoxyphénétol a été fourni par Lehmann. C'est une des substances qui par fusion se transforme en cristal liquide, stable sur une plage de température de 133–165 °C.

[‡] Cette discontinuité des propriétés vectorielles se manifeste principalement dans les formes facettées des cristaux, les angles entre faces prenant des valeurs discrètes.

rencient des cristaux mous ou plastiques. Ceux-ci (la paraffine, le camphre ou l'iodure d'argent), comme « les cristaux des métaux malléables (plomb, cuivre, etc.), peuvent subir des déformations permanentes sans perdre leur cohésion, mais en perdant alors leur homogénéité cristalline », ce qui signifie que le réseau cristallin perdure mais que les paramètres du réseau ont varié localement.

Quelques lignes plus bas, parlant des cristaux liquides découverts par O. Lehmann, G. Friedel écrit :

« Ces corps, très singuliers et encore mal connus, s'éloignent beaucoup, par leurs propriétés optiques notamment, des substances cristallisées et paraissent être des représentants d'un nouvel état de la matière qui n'a pu être assimilé à l'état cristallin qu'à la suite d'observations très superficielles et par un véritable abus de mots. »

Ensuite, il insiste sur le caractère réversible des transitions entre ce nouvel état et la phase cristalline à plus basse température d'une part, et, d'autre part, vers le liquide ordinaire à plus haute température.

Onze ans plus tard, Friedel (1922) donne une description des structures de ces deux nouveaux états de la matière, appelés par Lehmann (1889) „tropfbar flüssige Kristalle“ (peu visqueux) et „schleimig flüssige Kristalle“ (très visqueux), et montre qu'il s'agit de fluides anisotropes constitués de molécules allongées assimilables à des bâtonnets rigides. Le premier de ces états qu'il nomme « nématique N » (à cause de sa texture des lignes observées au microscope polarisant), est un assemblage compact et désordonné (comme l'est tout liquide) de bâtonnets, ce désordre étant lié à la fluidité de la phase. Les propriétés optiques du liquide résultent du fait que les bâtonnets restent plus ou moins parallèles entre eux. Dans le second de ces états, les molécules sont assemblées dans des couches empilées régulièrement. La structure de chaque couche est identique à celle d'un nématique N qui serait confiné entre deux surfaces parallèles, et les couches sont libres de glisser les unes sur les autres. Ce second état est en particulier présent dans les sels d'acides gras (ou savons) et, dans ce cas, il est possible d'y incorporer une proportion importante d'eau. Cet état fut alors désigné par Friedel par le terme de « smectique » en référence aux savons. Notons également que la première mesure de l'épaisseur des couches, effectuée dans la phase smectique de sels monovalents de l'acide oléique, a permis de vérifier que cette épaisseur était comparable à la longueur de deux molécules mises bout à bout (de Broglie & Friedel, 1923). La structure est donc périodique dans la direction perpendiculaire aux surfaces limitant les couches et semblable à celle d'un liquide dans toute direction parallèle

à ces surfaces.

Par ailleurs, lorsqu'on ajoute à une phase nématique N une molécule contenant un centre asymétrique, par exemple un dérivé du cholestérol, le fluide acquiert un important pouvoir rotatoire, sans commune mesure avec celui d'un cristal ou d'une solution de molécules chirales comme le glucose. On parlera alors de « cholestérique » : la structure est identique à celle des préparations décrites par Mauguin (1910b), à ceci près que la torsion est intrinsèque et non induite par les parois de verre.

Dans son article, Friedel (1922) propose de désigner ces états par le nom de « mésophases » pour souligner le fait que leur degré d'organisation est intermédiaire entre celui du cristal et celui du liquide isotrope. Si les vocables nématique N, cholestérique et smectique introduits par Friedel ont été adoptés par la communauté scientifique, le terme cristal liquide est en fait toujours utilisé comme synonyme de mésophase. C'est aussi ce terme qui est passé dans le langage courant, sans doute parce qu'il est plus imagé que le mot savant de mésophase.

Quel que soit le nom qu'on leur donne, la structure de ces phases associe le désordre à l'échelle moléculaire (désordre de conformation, de position ou d'orientation) à un certain degré d'organisation collectif. Ainsi, ces phases ont des propriétés de symétrie (rotation et translation) qui les distinguent du liquide isotrope ordinaire. Toutefois, la conformation et le voisinage immédiat de chaque molécule étant fluctuant, l'existence d'un réseau tri-dimensionnel cristallin est exclue (du moins avec des dimensions comparables à celles de la molécule).

Pour compléter ce panorama des connaissances sur ce sujet (les cristaux liquides) acquises dans le demi-siècle qui a suivi leur découverte, soulignons à présent encore trois points qui nous semblent avoir joué un rôle important dans le développement ultérieur de ce thème :

1. Les tissus biologiques (fibres musculaires, membranes cellulaires, etc.) ne sont pas des solides cristallins, néanmoins leur organisation rappelle celle des cristaux liquides. La comparaison entre ces derniers et les structures biologiques s'est faite dès la première découverte de Reinitzer (1888).^{*} En effet, celui-ci était un botaniste qui étudiait les dérivés du cholestérol et du carotène ; la première substance mésogène connue est ainsi un ester de cholestérol.

^{*} Notons ici que plusieurs observations antérieures concernant le comportement de matériaux d'origine biologique dans l'eau peuvent se rapporter en fait à des mésophases lyotropes (voir pages suivantes).

2. À la frontière entre le vivant et la matière inerte, les phases condensées de virus de plantes peuvent être des mésophases, comme le prouvent, par exemple, les investigations que Bawden, Pirie, Bernal et Fankuchen (1936), Bernal et Fankuchen (1941a, 1941b) ont entreprises dès 1936. Ces auteurs ont mis en évidence une nouvelle mésophase de symétrie hexagonale. À la même époque, une nouvelle modification smectique a été découverte et analysée par le cristallographe Hermann (1931). Ainsi se profilait un élargissement du domaine des mésophases.
3. Grandjean (1916) a montré qu'il était possible de contrôler la direction des axes optiques dans une lame nématique N par l'application d'un champ magnétique.*

Les recherches sur les cristaux liquides ont continué sur un rythme modéré pendant encore un demi-siècle. Pendant la même période s'ouvrait un nouveau champ d'investigation, à savoir l'étude de la structure de la matière condensée (cristal et liquide) à l'échelle des dimensions atomiques. En effet, Friedrich, Knipping et von Laue (1912, 1913a, 1913b) montrent qu'un faisceau de rayons X traversant un cristal est diffusé dans des directions discrètes, ce qui signifie que les ondes diffusées par les atomes interfèrent. Cette expérience d'une part valide l'idée émise par Haüy de structure périodique des cristaux, d'autre part elle démontre que les longueurs d'onde du rayonnement X découvert par Röntgen (1895, 1896a, 1896b, 1898) sont comparables aux périodes du réseau. Il devient donc possible de déterminer la structure d'un échantillon à partir d'une mesure de l'intensité du rayonnement diffusé dans toutes les directions. Cependant, la difficulté de la détermination est fonction de la complexité de l'échantillon étudié. Les méthodes d'investigations structurales se sont perfectionnées peu à peu, permettant de passer du cristal monoatomique à des cristaux de molécules de masse de plus en plus grande, puis permettant la prise en compte des mouvements de tout ou partie de ces molécules et finalement s'appliquant à des systèmes de plus en plus désordonnés comme les fibres de polymères, les liquides, les solides amorphes et enfin les mésophases.

Parallèlement au développement des études structurales, la physique des milieux condensés a aussi considérablement évolué. En particulier, un cadre général est apparu qui permet de traiter les transitions de phases et qui peut s'appliquer aussi au polymorphisme mésomorphe.

* Cette expérience ouvre formellement la voie vers la réalisation ultérieure des dispositifs d'affichage (LCD).

Au cours de la décennie 1960–70, il y a eu une forte augmentation de l'activité dans le domaine des cristaux liquides qui s'explique par la convergence de plusieurs causes. Dans ce renouveau, on peut séparer le cas des mésophases obtenues dans les mélanges binaires eau/savon ou plus largement eau/tensioactif (mésophases « lyotropes ») de celui des corps purs (mésophases « thermotropes »).

- Des études structurales des mésophases lyotropes ont commencé dès 1960, s'appuyant sur des travaux plus anciens avec l'idée de trouver des systèmes modélisant les structures des membranes biologiques (Gorter & Grendel, 1925 ; Luzzati, 1968). En outre, ce domaine s'inscrivait dans la perspective du développement des produits de nettoyage (lessives et autres).
- Les études des mésophases thermotropes se sont poursuivies de manière assez indépendante (Chistyakov, 1960, 1961, 1967 ; Usol'tseva & Chistyakov, 1963).

Dix ans plus tard, l'étude physique des mésophases s'est considérablement développée dans le but d'établir les relations entre les propriétés physiques de ces phases et leur degré d'organisation. De plus, ce renouveau de la physique des cristaux liquides est intervenu alors que l'approfondissement des processus conduisant à une transition entre deux phases était un des thèmes majeurs de la physique des solides de l'époque. Enfin, se profilait la perspective de réaliser de nouveaux dispositifs d'affichage. Dans ce contexte, le cristal liquide thermotrope a été plus étudié que les mélanges lyotropes, dans la mesure où la température est plus aisée à contrôler et à modifier que la composition. Le problème clé, celui de disposer des matériaux nécessaires à ces études, qu'elles aient un but fondamental ou appliqué, a stimulé la collaboration entre chimistes et physiciens. Le nombre de molécules nouvellement synthétisées s'est considérablement accru, entraînant un enrichissement des mésophases répertoriées. De plus, **la simple distinction entre mésophases thermotropes et lyotropes s'est avérée superficielle.**

Au fil des années, la publication de plusieurs ouvrages, réunions d'articles issus de plusieurs auteurs ou monographies, a accompagné le développement des recherches dans ce domaine. Cependant, il nous a semblé qu'il y avait la place pour un livre qui mettrait l'accent sur les relations entre l'architecture des molécules mésogènes et le polymorphisme qu'elles engendrent. Pour cela, nous passerons en revue les structures des dizaines de mésophases répertoriées, en insistant d'une part sur les caractères généraux des

groupes de symétrie et d'autre part sur les lois de distribution des constituants élémentaires. Cette description des structures se doit d'incorporer la notion d'échelle, celle-ci pouvant varier d'au moins trois ordres de grandeur en commençant par les dimensions moléculaires (le nanomètre). En effet, la structure d'une mésophase est définie à cette échelle par la conformation moyenne de la molécule caractérisée par ses éléments de symétrie auxquels on peut associer une forme globale. Au niveau macroscopique, les fonctions de distribution de ces molécules caractérisent chaque mésophase.

Dans les mésophases lyotropes, la structure est gouvernée à une échelle intermédiaire par celle de l'interface entre deux milieux non compatibles : celui des chaînes hydrocarbonées des molécules tensioactives et celui du solvant, l'eau. Dans la plupart des cas, les chaînes sont dans une conformation désordonnée et s'organisent en double couche entre deux interfaces. La normale à l'interface entre les deux milieux est un axe de symétrie local pour la couche hydrophobe, le second milieu hydrophile est considéré isotrope. La description des structures se résume dans la plupart des cas à celle de la forme géométrique de l'interface et à l'organisation de surfaces identiques en un réseau périodique.

Dans les mésophases thermotropes, les constituants sont généralement des molécules de forme anisotrope, associant des chaînes hydrocarbonées en nombre variable à une seconde partie moins flexible, voire complètement rigide. La forme globale de la molécule dépend à la fois de la géométrie de cette seconde composante et de la disposition des chaînes paraffiniques autour de ce cœur. Celles-ci, lorsqu'elles sont suffisamment longues, ont un degré d'organisation semblable à celui de la composante paraffinique d'une mésophase lyotrope. Toutefois, la ségrégation entre le milieu paraffinique et les parties rigides des mésogènes n'est pas de même nature que dans les cristaux liquides lyotropes. En effet, dans un mésogène thermotrope, les chaînes paraffiniques sont liées chimiquement à une entité dont les propriétés moléculaires (dimensions, conformations, distribution des charges électriques, etc.) déterminent les propriétés structurales des mésophases. Les interactions entre molécules voisines peuvent soit favoriser, soit s'opposer à la ségrégation entre la zone la plus désordonnée, celle des chaînes hydrocarbonées, et le reste de la molécule.

En l'absence de ségrégation dans une substance thermotrope, il n'y a aucune répartition périodique des centres de gravité des molécules. Néanmoins, ceci n'exclut pas la formation d'une mésophase nématique N ; la fonction de distribution des orientations des molécules est alors anisotrope. À l'instar des mésophases lyotropes, les autres mésophases peuvent être dé-

crites par un ensemble périodique de surfaces toutes identiques. Toutefois, la structure ne se résume pas à une simple description de la géométrie de ces surfaces. Certains éléments de la molécule peuvent être inclinés par rapport à ces surfaces. De plus, l'orientation des molécules peut être différente de part et d'autre d'une surface donnée, ce qui multiplie les groupes de symétrie des mésophases. En outre, le nombre de mésophases observées dans un même composé et la séquence qu'elles forment en fonction de la température varient selon la nature du mésogène. Enfin, pour une même structure moyenne, c'est-à-dire à une échelle grande devant les dimensions moléculaires, la fonction de distribution des différentes composantes de la molécule entre deux surfaces identiques peut varier de manière spécifique. En résumé, la présence d'interactions particulières (forces dipolaires, liaisons labiles) entre molécules proches voisines et leur plus ou moins grande flexibilité engendrent une grande diversité du polymorphisme mésomorphe.

Cette diversité a donné lieu à une description physique des mésophases et des transitions entre celles-ci, prenant en compte l'énergie libre en fonction des paramètres d'ordre appropriés (Chaikin & Lubensky, 1995). Une telle démarche ne prend pas en compte l'architecture particulière à chaque mésogène. L'analyse structurale, c'est-à-dire la détermination des fonctions de corrélations (d'orientation et de position) peut renseigner sur le désordre conformationnel moléculaire et sur les interactions entre molécules. C'est souvent l'investigation de la structure à une échelle intermédiaire qui peut expliquer pourquoi telle molécule engendre telles mésophases. Cette approche permet de mettre en lumière certaines particularités liées à la nature chimique du mésogène.

Nous voulons particulièrement insister sur ce dernier point car c'est souvent l'aspect le plus difficile à appréhender. En effet, il n'y a pratiquement qu'un seul moyen d'atteindre ce but : il faut étudier comment un rayonnement de longueur d'onde appropriée, le plus souvent les rayons X, est diffusé par un échantillon de la phase concernée. Toutefois, la relation entre le résultat d'une telle étude — la figure de diffraction — et l'image de l'arrangement des molécules dans la mésophase est complexe et peut déconcerter celui qui utilise cette méthode pour la première fois.*

Tout au long de cet ouvrage composé de deux tomes, nous voulons souli-

* L'observateur non averti est à peu près dans la même situation que celui qui découvre les météores atmosphériques. Ainsi, la présence dans le ciel de halos ou d'images multipliées du soleil (parhélies) est liée au contenu des nuages qui diffusent la lumière du soleil mais, pour caractériser les particules qui composent le nuage, il faut simuler le trajet des faisceaux lumineux réfléchis et dispersés par les gouttes d'eau ou les cristaux de glace.

gner l'imbrication de deux approches : celle des physiciens qui cherchent à établir les relations entre les propriétés générales des mésophases et celle des chimistes qui conçoivent et synthétisent des molécules susceptibles de former l'une ou l'autre de ces mésophases. C'est essentiellement ce second aspect qui à nos yeux justifie notre approche centrée sur l'aspect structural. En effet, au fil des années, les efforts de synthèse ont permis de varier les fonctionnalités et les formes-types des mésogènes ; ce faisant, les structures et le polymorphisme obtenus peuvent offrir bien des surprises. À titre d'exemple, partant de la molécule de benzène, en remplaçant tout ou partie des atomes d'hydrogène par divers substituants, chaque nouveau composé obtenu aura un comportement spécifique qui ne peut s'expliquer uniquement par la forme supposée du mésogène (assimilé à un bâtonnet ou un disque).

Dans la première partie de ce livre, avant de décrire en détail la structure des différentes mésophases, nous donnons une description des concepts et méthodes utiles à la compréhension du reste de l'ouvrage. Son premier chapitre dressera un panorama général du domaine en répartissant les phases en quatre classes : nématique, lamellaire, colonnaire et réseaux de défauts. Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales et aux méthodes d'analyse permettant de décrire la structure d'une phase condensée. Un rappel sur le formalisme permettant de relier la figure de diffraction à la structure étudiée constitue l'essentiel de ce chapitre. Bien que cet aspect soit développé plus largement dans des ouvrages spécifiques, il nous a semblé nécessaire de le faire figurer ici afin de faciliter la compréhension du reste du livre. Enfin, pour compenser l'aspect formel et souvent aride de cette partie introductive, nous y avons adjoint un troisième chapitre présentant des figures de diffraction représentatives des divers aspects des mésophases. Ce chapitre comporte une introduction résumant les lois générales de la diffraction d'une onde par la matière condensée telles qu'elles ont été détaillées dans le deuxième chapitre sur les méthodes.

La deuxième partie parle de l'organisation dans la phase nématique. Dans un premier temps (quatrième chapitre), nous nous intéresserons au liquide moléculaire en phase isotrope. Tout liquide est caractérisé par la fonction de répartition des atomes autour d'un atome pris comme origine. Nous verrons quels renseignements sur cette fonction peuvent être obtenus à partir de la figure de diffraction. Puis, dans le cinquième chapitre, nous comparerons la phase nématique N orientée à la phase isotrope. En effet, si le liquide est orienté, la fonction de répartition varie selon la direction. Mais, que le liquide soit isotrope ou anisotrope, la complexité des molécules qui le consti-

tuent fait qu'il est difficile d'extraire des informations claires de l'analyse de la fonction de distribution atomique. En particulier, il est difficile de séparer les fonctions de corrélation intra et intermoléculaires. En fait, la phase nématique N est principalement caractérisée par une fonction de distribution des orientations des molécules. Cette fonction de distribution se réfère à un système d'axes prenant en compte les propriétés de symétrie d'un objet fictif qui résulterait d'une moyenne sur toutes les conformations et réorientations de la molécule dans la mésophase. Lorsque cet objet fictif est centrosymétrique, la fonction de distribution des axes est uniforme. Mais, si, par construction, la molécule ne possède pas de plan et de centre de symétrie (molécule asymétrique), il apparaît une distribution périodique hélicoïdale des axes liés à la molécule. Cette disposition en hélice n'implique pas de distribution périodique des molécules elles-mêmes ; les périodes mises en jeu sont d'ailleurs de l'ordre de la centaine de nanomètres dans cette mésophase nématique chirale, souvent appelée cholestérique. Le domaine couvert par les phases nématiques comprend aussi les suspensions colloïdales d'objets de forme anisotrope de toute nature : micelles de tensioactif, polymères rigides, virus ou particules minérales. Dans ce cas, il est souvent plus facile de distinguer la structure interne de l'objet de la fonction de distribution des centres de gravité des objets.

La troisième partie (tome II) traite des mésophases dans lesquelles l'organisation des composantes peut se décrire comme une superposition de lamelles planes toutes identiques, formant ainsi un réseau périodique unidimensionnel de couches, ou comme une assemblée de prismes identiques et d'axes parallèles formant un réseau périodique bidimensionnel.

Le sixième chapitre concerne les empilements de couches cristallines fortement couplées entre elles, de sorte que ces empilements, souvent dénommés « phases smectiques tridimensionnelles », devraient plutôt être considérées comme des cristaux lamellaires. Néanmoins, il y règne un désordre moléculaire assez important qui les rapproche des cristaux plastiques. De plus, le faible nombre de structures rencontrées au regard de la très grande variété de molécules mésogènes en forme de bâtonnet souligne la généralité de ces organisations tridimensionnelles, ce qui justifie leur étude.

Les empilements de couches cristallines faiblement couplées font l'objet du septième chapitre. Ces empilements forment des phases appelées hexatiques dont les propriétés structurales sont assez singulières. En effet, l'ordre cristallin des molécules au sein des couches ne peut s'y étendre à longue portée mais ces phases présentent un ordre des directions des molécules proches voisines qui, lui, se propage à grande distance.

Le huitième chapitre traite des phases smectiques fluides (essentiellement smectique A, smectique C et phase lyotrope L_α) qui sont, en fait, les smectiques les plus courants et les plus étudiés. Ces phases sont constituées de couches dans lesquelles les molécules sont désordonnées et donc libres de diffuser. Nous verrons comment la figure de diffraction permet d'obtenir des informations sur le contenu moyen des couches. Nous nous intéresserons aussi à la nature de l'ordre lamellaire du point de vue de la physique statistique.

Les composés smectogènes peuvent souvent présenter une architecture moléculaire complexe (organométallique, chirale...) ou qui s'écarte de la forme cylindrique classique (molécules arquées). Ceci entraîne l'apparition de phases smectiques fluides possédant des structures compliquées, par exemple hélicoïdales, qui seront l'objet du neuvième chapitre. L'étude de cette problématique a grandement bénéficié du développement récent de la diffusion anormale des rayons X auprès des installations de rayonnement synchrotron.

Les composés mésogènes en forme de disque présentent un écart encore plus radical avec la forme traditionnelle en bâtonnet. Ces composés s'empilent pour former des colonnes, elles-mêmes organisées sur un réseau bidimensionnel. Il s'agit des mésophases colonnaires qui peuvent aussi se rencontrer dans les systèmes lyotropes d'agrégats de molécules tensioactives et seront décrites dans le dixième chapitre. Celui-ci traitera non seulement de la phase colonnaire simple mais aussi de mésophases colonnaires plus complexes, de plus basse symétrie et/ou à plusieurs molécules par maille, ainsi que de l'influence des fluctuations et des défauts.

La quatrième partie est consacrée aux mésophases dans lesquelles coexistent un état liquide (désordre de position des centres de gravité) et un réseau périodique de type cristallin. Il peut s'agir des mésophases qu'on nomme les « cristaux de films » (onzième chapitre), bâtis à partir d'interfaces disposées sur des réseaux cristallins de type classique, les molécules restant libres de diffuser entre deux interfaces. Celles-ci peuvent être fermées et on obtient alors des cristaux isomorphes de cristaux simples. Dans ces cristaux de films, des agrégats de quelques dizaines de molécules, les micelles, jouent le rôle des atomes des cristaux simples. Dans d'autres cas, le motif élémentaire est une portion d'un objet infini périodique ; le cristal comporte généralement deux labyrinthes entrelacés et non connectés entre eux. La présence de ces deux catégories d'interfaces dans une séquence de mésophases s'explique par l'évolution de la courbure de l'interface. D'ailleurs, les mêmes réseaux (symétries et motifs) se retrouvent

aussi bien avec des mélanges eau/tensioactif qu'avec des mésogènes thermotropes.

Dans le dernier chapitre, nous décrivons pour finir quelques mésophases spécifiques des molécules chirales, avec un ordre orientationnel périodique hélicoïdal. Notons que ce type de mésophase n'existe quasiment pas dans le cas des systèmes lyotropes car le film de solvant empêche la propagation de l'ordre hélicoïdal. Dans le cas des thermotropes, l'ordre orientationnel périodique s'organise sur un réseau cristallin dont la période est alors de quelques centaines de nanomètres. Il existe aussi des systèmes où une organisation périodique lamellaire et un ordre hélicoïdal se développent dans des directions différentes.

Bibliographie

- Bawden, F. C., Pirie, N. W., Bernal, J. D. & Fankuchen, I. (1936). Liquid crystalline substances from virus-infected plants. *Nature*, 138, 1051–1052. doi:10.1038/1381051a0 (p. 5)
- Bernal, J. D. & Fankuchen, I. (1941a). X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations I. Introduction and preparation of specimens II. Modes of aggregation of the virus particles. *The Journal of General Physiology*, 25(1), 111–146. doi:10.1085/jgp.25.1.111 (p. 5)
- (1941b). X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations III. *The Journal of General Physiology*, 25(1), 147–165. doi:10.1085/jgp.25.1.147 (p. 5)
- Chaikin, P. M. & Lubensky, T. C. (1995). *Principles of condensed matter physics*. Cambridge, UK : Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511813467 (p. 8)
- Chistyakov, I. G. (1960). *Kristallografiya*, 5, 962. (p. 6)
- (1961). *Soviet Physics Crystallography*, 5, 917–930. (p. 6)
- (1967). Liquid crystals. *Soviet Physics Uspekhi*, 9(4), 551–573. doi:10.1070/PU1967v009n04ABEH003012 (p. 6)
- de Broglie, M. & Friedel, E. (1923). La diffraction des rayons X par des corps smectiques. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 176, 738–740. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k31295/f738.item> (p. 3)

- Friedel, G. (1911). *Leçons de cristallographie : cours de l'École Nationale des Mines de Saint-Étienne*. Paris : A. Hermann et fils. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k65364919> (pp. 2–3)
- (1922). Les états mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 273–474. doi:10.1051/anphys/192209180273 (pp. 3–4)
- Friedel, G. & Grandjean, F. (1910a). Observations sur les « flüssige Kristalle » de M. O. Lehmann. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, 33, 192–239. doi:10.3406/bulmi.1910.3426 (p. 2)
- (1910b). Observations géométriques sur les liquides à coniques focales. *Bulletin de Minéralogie*, 33(8), 409–465. doi:10.3406/bulmi.1910.3454 (p. 2)
- (1910c). Liquides anisotropes. Observations sur la Note de M. O. Lehmann. *Bulletin de Minéralogie*, 33(8), 466–469. doi:10.3406/bulmi.1910.3455 (p. 2)
- (1910d). Les liquides anisotropes de Lehmann. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 151, 327–329. (p. 2)
- (1910e). Les liquides anisotropes de Lehmann. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 151, 442–444. (p. 2)
- (1910f). Les liquides à coniques focales. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 151, 762–765. (p. 2)
- (1910g). Sur les liquides anisotropes. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 151, 988–989. (p. 2)
- (1911). Structure des liquides à coniques focales. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 152, 322–325. (p. 2)
- Friedrich, W., Knipping, P. & von Laue, M. (1912). Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Sitzber. Math-phys. Kl. bayer. Akad. Wiss. Manche*, 22, 303. (p. 5)
- (1913a). Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen. *Annalen der Physik*, 346(10), 971–988. doi:10.1002/andp.19133461004 issn:1521-3889 (p. 5)
- (1913b). Phénomènes d'interférence des rayons de Röntgen. *Radium (Paris)*, 10(2), 47–57. doi:10.1051/radium:0191300100204700 (p. 5)

- Gattermann, L. (1906). Synthesen aromatischer Aldehyde. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 347(3), 347–386. doi:10.1002/jlac.19063470306
issn:1099-0690 (p. 1)
- Gorter, E. & Grendel, F. (1925). On bimolecular layers of lipoids in the chromocytes of the blood. *The Journal of Experimental Medicine*, 41, 439–443. doi:10.1084/jem.41.4.439 (p. 6)
- Grandjean, F. (1916). L'orientation des liquides anisotropes sur les cristaux. *Bulletin de la Société Française de Mineralogie*, 39, 164–213. doi:10.3406/bulmi.1916.3658 (p. 5)
- Haüy, R.-J. (1784). *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées*. Paris : Gougué et Née de La Rochelle. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1060890.texteImage> (p. 2 et p. 5)
- Hermann, C. (1931). Die Symmetriegruppen der amorphen und mesomorphen Phasen [Les groupes de symétrie de la phase amorphe et mésomorphe]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 79, 186–221. doi:10.1524/zkri.1931.79.1.186 (p. 5)
- Lehmann, O. (1889). Über fließende Krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4, 462–477. doi:10.1515/zpch-1889-0434 (pp. 1–3)
- (1904). *Flüssige Kristalle: sowie plastizität von kristallen im allgemeinen, molekulare umlagerungen und aggregatzustandsänderungen*. Leipzig : W. Engelmann. Téléchargé de https://archive.org/details/bub_gb_OfZaAAAAQAAJ (p. 1)
- Luzzati, V. (1968). X-ray diffraction studies of lipid-water systems. Dans D. Chapman (Éditeur), *Biological Membranes* (Volume 1, pp. 71–123). London and New York : Academic Press. (p. 6)
- Mauguin, Ch. (1910a). Cristaux liquides en lumière convergente. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 151, 886–889. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k31042/f886.item> (p. 2)
- (1910b). Liquides biréfringents à structure hélicoïdale. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences*, 151, 1141–1144. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k31042/f1141.item> (p. 2 et p. 4)

- Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 9(1), 421–441. doi:10.1007/BF01516710 (p. 1 et p. 4)
- Röntgen, W. C. (1895). Über eine neue Art von Strahlen. *Sitzungsberichten der Würzburger Physik.-medic. Gesellschaft*, 137–147. (p. 5)
- (1896a). On a new kind of rays. *Science*, 3(59), 227–231. doi:10.1126/science.3.59.227 (p. 5)
- (1896b). A new form of radiation. *Science*, 3(72), 726–729. doi:10.1126/science.3.72.726 (incorrectly signed Röntgen, W. K.) (p. 5)
- (1898). Über eine neue Art von Strahlen. *Annalen der Physik*, 300(1), 1–11. doi:10.1002/andp.18983000102 issn:1521-3889 (p. 5)
- Schenck, F. R. (1905). *Kristallinische flüssigkeiten und flüssige kristalle*. Leipzig : W. Engelmann. (p. 1)
- Usol'tseva, V. A. & Chistyakov, I. G. (1963). Chemical characteristics, structure, and properties of liquid crystal. *Russian Chemical Reviews*, 32(9), 495. doi:10.1070/RC1963v032n09ABEH001358 (p. 6)
- Vorländer, D. (1906). Ueber krystallinisch-flüssige Substanzen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 39(1), 803–810. doi:10.1002/cber.190603901126 issn:1099-0682 (p. 1)
- (1907a). Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen phasen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2), 1415–1432. doi:10.1002/cber.19070400225 issn:1099-0682 (p. 1)
- (1907b). Über polymorphie der flüssigkeiten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(4), 4527–4537. doi:10.1002/cber.19070400496 issn:1099-0682 (p. 1)
- (1931). Chemie der kristallinen flüssigkeiten. *Zeitschrift für Kristallographie*, 79(1), 61–89. doi:10.1524/zkri.1931.79.1.61 (p. 1)
- (1933). V. The polymorphism of liquid crystals. A-demonstration. *Transactions of the Faraday Society*, 29, 913–914. doi:10.1039/TF9332900913 (p. 1)
- Vorländer, D. & Gahren, A. (1907). Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen. *Berichte der deutschen chemi-*

schen Gesellschaft, 40(2), 1966–1969. doi:10.1002/cber.190704002100
issn:1099-0682 (p. 1)

Partie I

Structure de la matière : propriétés générales et méthodes d'investigation

Introduction	1
Chapitre 1 Le cristal liquide : un état de la matière intermédiaire entre liquide et cristal	21
Chapitre 2 Méthodes d'investigation	65
Chapitre 3 Le polymorphisme des substances mésogènes : une première approche	149
Bibliographie de la partie I	189

A l'origine, le nom de « cristal liquide » inventé par Lehmann désignait une étape intermédiaire de la transformation du cristal en liquide isotrope. Du premier composé cristal liquide découvert par Reinitzer, on est passé, en une vingtaine d'années, à toute une classe de molécules organiques en forme de bâtonnet. Vorländer (1906, 1907a, 1907b) ; Vorländer et Gahren (1907) présentant une ou deux phases anisotropes et plus ou moins fluides avant d'atteindre l'état liquide isotrope. Il est clair que, par leur structure, ces phases, dites liquides-cristallines ou mésophases, possèdent un état d'organisation intermédiaire entre ceux du cristal moléculaire et du liquide isotrope (Friedel, 1922). Parmi les substances mésogènes, on trouve également des savons ; ainsi, la similitude de structure se retrouve dans le terme de « smectique ».

Par la suite, le nombre de phases distinctes s'est considérablement accru au fur et à mesure que l'architecture chimique des composés mésogènes s'est diversifiée. De plus, l'étude systématique des mélanges lyotropes a conduit à l'établissement d'un diagramme de phases type qui peut servir de base pour classer les mésophases thermotropes.

Dans un premier chapitre, nous décrivons en termes généraux (propriétés de symétrie et fonctions de distribution) l'organisation des constituants élémentaires des mésophases. Nous définissons trois classes de structure : les liquides anisotropes, les systèmes organisés sur des réseaux périodiques à une et deux dimensions, et les réseaux périodiques de défauts se développant dans trois directions non coplanaires. Un aperçu de la diversité des objets mésogènes termine ce premier chapitre.*

Le deuxième chapitre est consacré aux techniques expérimentales et aux méthodes d'analyse permettant d'étudier la structure d'une phase condensée. Nous insistons tout particulièrement sur la détermination d'une structure par diffraction d'un rayonnement approprié aux caractéristiques des objets constitutifs de celle-ci. Cela nous conduit à introduire le formalisme de la transformée de Fourier et de l'espace réciproque. Ces notions très abstraites et peu intuitives permettent de relier la figure de diffraction à la structure de l'échantillon observé. Il nous a paru important de rappeler ici ce for-

* Il faut remarquer à ce propos que les suspensions colloïdales de petites particules minérales ou de micelles de tensioactifs peuvent former des phases cristal liquides alors qu'un des principaux arguments opposés à Lehmann contre l'existence d'un nouvel état de la matière était qu'il s'agissait en fait de mélanges de type colloïdal.

malisme pour que le lecteur puisse s'y reporter dans la suite de l'ouvrage.

Pour adoucir l'aspect quelque peu rebutant de ce deuxième chapitre, nous y avons adjoint un troisième qui expose de manière simplifiée les conclusions de l'analyse développée dans le chapitre précédent et qui illustre la démarche en montrant des figures de diffraction représentatives des diverses mésophases.

Chapitre 1

Le cristal liquide : un état de la matière intermédiaire entre liquide et cristal

1.1 Ordre de position et ordre d'orientation

Les deux états de référence de la matière condensée : le cristal, symétries et réseaux, ordre moyen et fluctuations ; le liquide, notion d'ordre local ; du cristal au liquide, relations entre ordre de position et ordre d'orientation.

Un corps pur se trouve toujours, selon la température et la pression environnantes, au moins sous trois états distincts : gaz, liquide et solide. Ces deux derniers sont dits états condensés car leurs densités sont voisines et généralement supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celle du gaz. Les diverses études menées jusqu'à la fin du XIX^e siècle sur la matière à l'état condensé ont permis d'établir qu'un même corps pur peut exister sous plusieurs états (encore appelés phases) solides, mais un seul état liquide. Ce constat ne souffrit pas d'exception jusqu'à ce que Reinitzer (1888) observe que le liquide formé par un ester de cholestérol présentait deux aspects distincts qu'il a assimilés à deux phases fluides différentes. En effet, la transition entre ces deux phases se produisait à une température reproductible et cette transition était abrupte et réversible, tout comme la transition entre le liquide et le solide. Ensuite, une investigation plus approfondie a mis en évidence toute une classe de composés organiques qui passent de l'état solide à l'état liquide par des états intermédiaires, plus ou moins fluides. Ces phases intermédiaires ont été appelées « cristaux liquides » ou encore « mésophases ». Pour comprendre en quoi ces phases représentent des états intermédiaires et justifient l'appellation étrange et paradoxale de cristal liquide, il nous faut revenir sur les deux états condensés de base : le solide et le liquide.

1.1.1 Le solide

Par solide nous entendons le solide cristallin, dans lequel les atomes ou les molécules forment des motifs tous identiques (superposables par translation) disposés périodiquement dans l'espace (Guinier, 1994 ; Hahn, 2006 ; Kittel & McEuen, 2005, 2007 ; Malgrange, Ricolleau & Lefaucheu, 2012 ; Rousseau & Gibaud, 2007 ; Warren, 1969, 1990).

La cristallographie a pour objet la description complète de la distribution des atomes dans un cristal. Il suffit pour cela de décrire le motif et les opérations de translation qui permettent de reproduire ce motif à l'identique dans tout le cristal. Dans la **figure 1.1a**, ce motif est un objet unique qui se répète de maille en maille en conservant la même orientation ; dans la **figure 1.1b**, ce motif est construit d'objets de forme identique mais d'orientations différentes liées par un des éléments de symétrie du réseau.

Notions de cristallographie

230 groupes d'espace ; 7 types de maille.

Cette description obéit à des règles géométriques précises qui découlent du caractère périodique du solide : la périodicité permet de découper le cristal en parallélépipèdes identiques contenant chacun un motif, appelés encore mailles cristallines, qui sont accolés les uns aux autres. Ils partagent deux à deux la même face et leurs sommets coïncident (chaque sommet est commun à huit mailles) de manière à former un ensemble compact : le réseau cristallin.

La maille cristalline est définie par trois vecteurs non coplanaires : les vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} (voir **figure 1.1**). Tout vecteur joignant deux points équivalents de deux motifs différents sera une combinaison linéaire à coefficients **entiers** de ces vecteurs de base. Les opérations de symétrie (rotations autour d'un axe, symétries par rapport à un point ou à un plan et translations) qui permettent de reproduire le cristal à l'identique forment

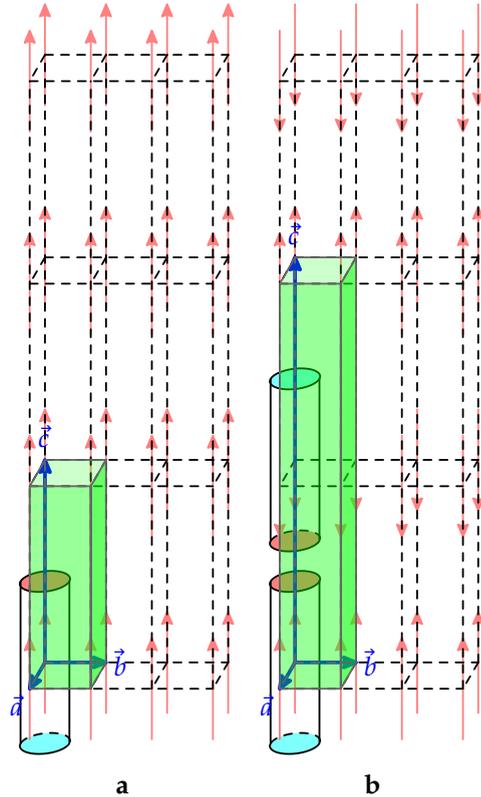


Figure 1.1 (en couleur dans la version numérique). Représentation d'un cristal. Celui-ci ne renferme qu'un seul type d'objet (de molécule) symbolisé par un cylindre de révolution ; la flèche sur chaque objet symbolise la polarité de celui-ci. Deux types de réseaux sont illustrés (a et b) et, dans chaque cas, la maille élémentaire est représentée en vert/gris avec ses trois vecteurs de base en bleu/gris foncé.

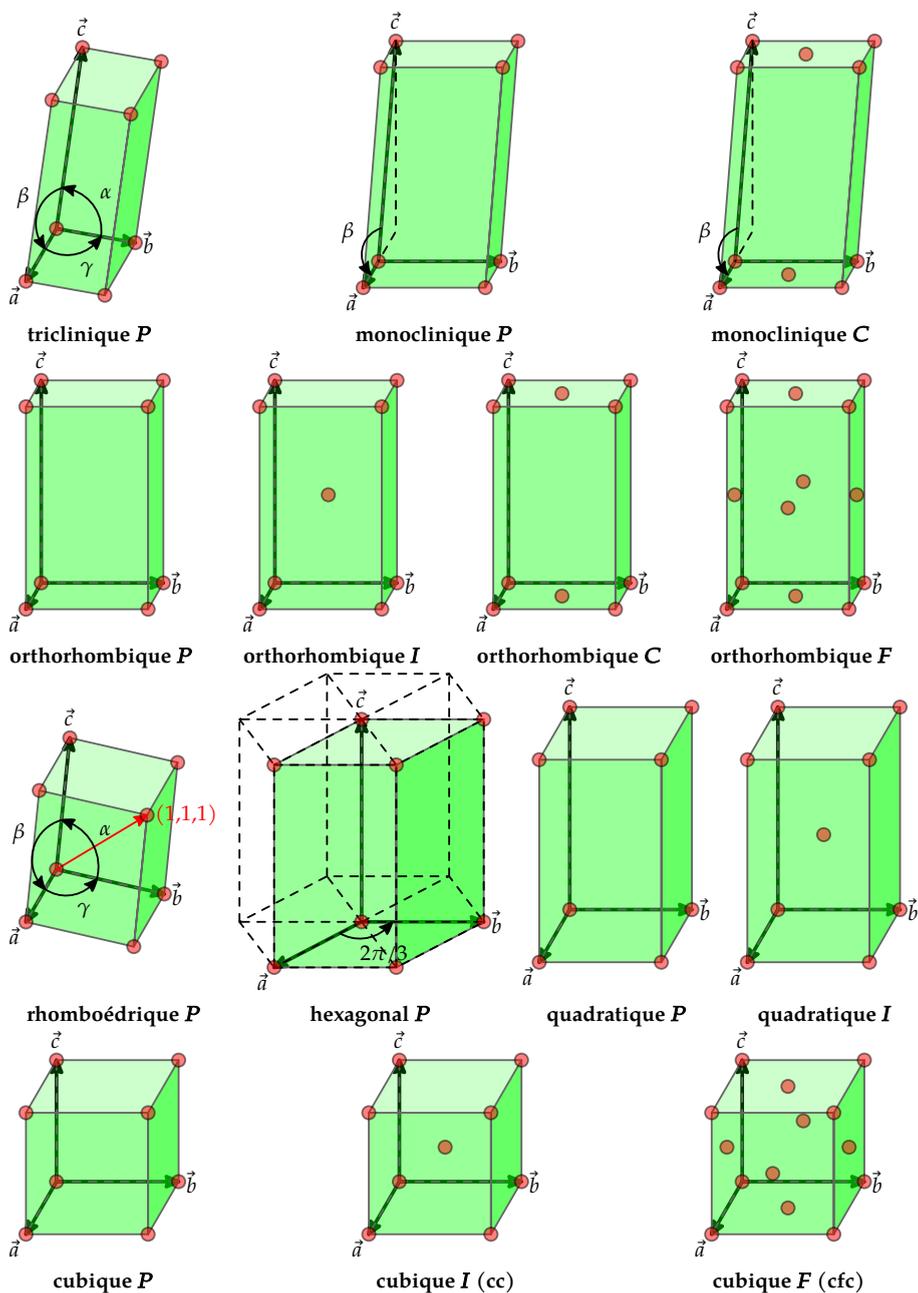


Figure 1.2 (en couleur dans la version numérique). Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux (de Bravais) qui leur sont associés.

un groupe* de symétrie dit groupe d'espace. Toutes ces opérations doivent être compatibles entre elles et il s'ensuit que 230 groupes d'espace distincts suffisent à décrire tous les arrangements cristallins. Chaque groupe est caractérisé par les éléments de symétrie définissant le type de maille et par ceux du motif. Ce motif se répétant à l'identique de maille en maille, chaque élément de symétrie non réductible à une simple translation se trouve aussi répété par les translations du réseau. En conséquence, seules les opérations de rotation autour d'un axe d'angle π , $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{\pi}{2}$ et $\frac{\pi}{3}$ sont compatibles avec l'existence d'un réseau cristallin. D'un point de vue géométrique, ceci limite à sept les types de mailles (ou modes) et donc de réseaux observés† (figure 1.2) :

1. **Réseau triclinique** — la maille est un parallélépipède oblique ; le seul élément de symétrie possible est l'inversion (symétrie par rapport à un point).

Dans les réseaux du système triclinique, seules les symétries de translation et l'inversion sont présentes. La maille est définie par trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} de longueurs $a \neq b \neq c$ et tels que les angles $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$; $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$; $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$ soient quelconques.

2. **Réseau monoclinique** — la maille est un parallélépipède droit (quatre faces rectangulaires parallèles entre elles deux à deux). Ce réseau est caractérisé par un axe de symétrie d'ordre 2 ou axe binaire, parallèle aux intersections des faces rectangles.

Dans le système monoclinique, un seul des angles est différent de $\frac{\pi}{2}$. Par exemple, si $\alpha = \gamma = \frac{\pi}{2}$; $\beta \neq \frac{\pi}{2}$, chaque maille possède un axe binaire (ou un plan de symétrie) parallèle à la direction \vec{b} . Pour le réseau simple P primitif il y a un motif par maille ; pour le réseau dit C (ou A), de multiplicité 2, il y a deux motifs superposables par une translation de vecteur égal à $\frac{1}{2}(\vec{a} + \vec{b})$ [ou $\frac{1}{2}(\vec{c} + \vec{b})$].

3. **Réseau orthorhombique** — la maille est un parallélépipède rectangle caractérisé par trois axes binaires perpendiculaires entre eux deux à deux, et parallèles aux arêtes de la maille.

* Rappelons que le groupe est mathématiquement défini comme un ensemble (ici ensemble des opérations de symétrie) doté d'une loi de composition interne associative, et ayant les propriétés suivantes : il existe un élément neutre ou identité et tout élément possède un inverse.

† Par la suite, lorsque nous parlerons d'un élément de symétrie, il sera représentatif d'une famille d'éléments identiques obtenus par les translations des divers types de réseaux.

Dans le système orthorhombique, les trois vecteurs de base sont perpendiculaires entre eux. La maille possède trois axes binaires (certains d'entre eux peuvent être remplacés par un plan de symétrie). De gauche à droite dans la **figure 1.2** sont représentés le réseau simple, les deux réseaux de multiplicité 2 avec un motif au sommet et un second soit au centre d'une face (par exemple C) soit au centre de la maille (I), et le réseau à quatre motifs par maille avec un au sommet et un sur les trois types de faces (F).

4. **Réseau rhomboédrique** — la maille est un rhomboèdre ; elle possède six faces losanges identiques se correspondant trois à trois par une symétrie de rotation d'ordre 3 (axe ternaire) autour d'une diagonale du rhomboèdre.

Les trois vecteurs de base ont la même longueur et $\alpha = \beta = \gamma$, la maille est de symétrie ternaire, les faces sont des losanges.

5. **Réseau hexagonal** — la maille est un prisme droit dont la base est un losange d'angles $\frac{\pi}{3}$ et $\frac{2\pi}{3}$, caractérisé par un axe de symétrie d'ordre 6 (sénnaire) perpendiculaire à la base du prisme.

Dans le système hexagonal, le réseau est primitif, les deux vecteurs \vec{a} et \vec{b} sont de même longueur et font entre eux un angle de $\frac{2\pi}{3}$. Le troisième vecteur est perpendiculaire aux deux autres et est parallèle à l'axe de symétrie sénnaire.

6. **Réseau quadratique*** — la maille est un prisme droit de base carrée caractérisé par un axe d'ordre 4 (quaternaire) perpendiculaire à la base du prisme.

Dans le système quadratique les trois vecteurs de base sont perpendiculaires entre eux et deux d'entre eux (\vec{a} et \vec{b}) sont de même longueur ; la maille possède un axe de symétrie d'ordre 4. À gauche dans la **figure 1.2** : le réseau primitif P et à droite : le réseau de multiplicité 2 (I).

7. **Réseau cubique** — la maille est un cube, c'est-à-dire un prisme à base carrée dont la hauteur est égale au côté de la base, ou encore un rhomboèdre dont les arêtes sont perpendiculaires entre elles. Ce réseau allie donc les symétries des réseaux rhomboédriques et quadratiques et possède quatre axes ternaires parallèles aux quatre directions des grandes diagonales du cube et trois axes quaternaires parallèles aux trois direc-

* L'adjectif d'origine grecque « tétragonale » est aussi utilisé.

tions des arêtes du cube.

Le réseau cubique possède des axes ternaires et quaternaires (puisqu'il dérive des réseaux quadratique et rhomboédrique). De gauche à droite dans la **figure 1.2** sont représentés les trois réseaux *P*, *I* et *F* avec respectivement 1, 2 ou 4 motifs par maille.

Remarquons que la symétrie d'inversion est compatible avec chacun de ces réseaux. Les axes de rotation d'ordre n peuvent être ainsi remplacés par des axes de rotation-inversion encore appelés axes inverses d'ordre n . L'opération de rotation-inversion est une rotation de $\frac{2\pi}{n}$ autour d'un axe (axe \bar{n}), suivie d'une inversion par rapport à un centre situé sur cet axe* (**figure 1.3**).

Seuls les axes inverses d'ordre pair avec $n > 2$ (axes $\bar{4}$ et $\bar{6}$), sont véritablement des éléments de symétrie spécifiques. En effet, si l'axe est d'ordre n impair, on montre qu'il est équivalent à l'association d'une rotation d'ordre n et de l'inversion. Enfin, une rotation de π associée à une inversion est équivalente à une symétrie par rapport à un plan perpendiculaire à l'axe binaire et

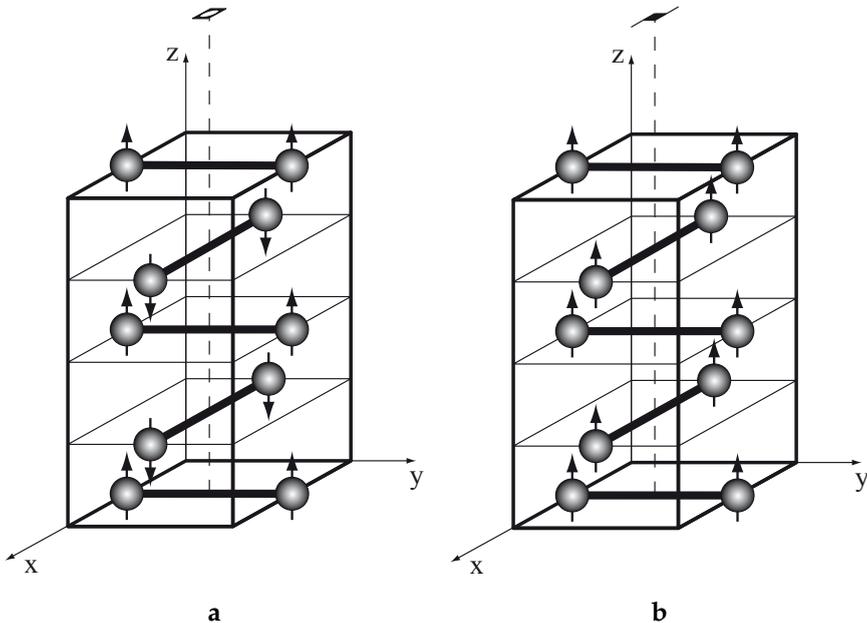


Figure 1.3 Éléments de symétrie complexes et répartition des motifs élémentaires. (a) axe de symétrie inverse d'ordre 4 ($\bar{4}$) ; (b) axe hélicoïdal 4_1 .

* Les deux opérations de rotation et d'inversion peuvent être effectuées dans n'importe quel ordre, on dit que ces deux opérations commutent.

passant par le centre d'inversion (plan miroir noté m). Selon la logique indiquée ci-dessus, le centre d'inversion est noté $\bar{1}$ et les axes binaires, ternaires, etc. seront notés respectivement 2, 3, etc. Par ailleurs, comme déjà indiqué, chaque réseau possède un ensemble minimum d'éléments de symétrie qui caractérise le système cristallin. L'apport éventuel d'autres éléments (centre d'inversion, plan de symétrie et axes binaires) permettra de distinguer différentes classes à l'intérieur d'un même système. Il y a 32 classes, chacune étant définie par le groupe de symétrie ponctuel (ensemble des opérations de rotation, symétries par rapport à un plan et inversion) qui permet de reconstituer la symétrie de la maille élémentaire. Enfin, le motif peut se diviser en sous-unités qui se déduisent les unes des autres par des opérations (dites *non symmorphiques*) associant rotation ou symétrie par rapport à un plan et translation. Ce sont les axes hélicoïdaux et les plans de glissement. La direction et l'amplitude de la translation sont telles que les propriétés de translation globales du réseau soient respectées.

Si ces sous-unités possèdent elles-mêmes la symétrie de rotation ou de miroir, elles sont alors superposables par simple translation. Cela revient à multiplier le nombre de points équivalents du réseau en ajoutant des *nœuds* soit (**tableau 1.1**)

- *au centre de la (ou de l'une des) base(s) rectangle(s)* [réseaux monoclinique et orthorhombique, base centrée, A , B ou C , selon la face qui est centrée : (\vec{b}, \vec{c}) , (\vec{a}, \vec{c}) ou (\vec{a}, \vec{b}) , respectivement] ;
- *au centre de toutes les faces* (réseaux orthorhombique et cubique, faces centrées, F) ;
- *au centre de la maille* (réseaux orthorhombique, quadratique et cubique, centrés, I).

La maille conventionnelle avec ses faces rectangles ou carrées contient alors deux (ou quatre pour le réseau F) objets identiques et il est aussi possible

Tableau 1.1 Modes de réseau

P	: mode primitif, nœuds de réseaux seulement aux sommets de la maille ;
A	: un nœud de réseau au centre de la face A de la maille, définie par les axes \vec{b} et \vec{c} ;
B	: un nœud de réseau au centre de la face B de la maille, définie par les axes \vec{a} et \vec{c} ;
C	: un nœud de réseau au centre de la face C de la maille, définie par les axes \vec{a} et \vec{b} ;
F	: un nœud de réseau au centre de chaque face de la maille (la maille F est à la fois A , B et C) ;
I	: un nœud de réseau au centre du volume de la maille ;
R	: deux nœuds sur la diagonale majeure de la maille hexagonale.

de reconstruire le réseau à partir de mailles primitives de volume deux (ou quatre) fois plus petit.

Nous ne nous étendrons pas plus sur ces notions de cristallographie si ce n'est pour donner quelques éléments de nomenclature : un cristal sera défini par ses propriétés de symétrie, groupe d'espace et dimensions de la maille, ainsi que par la description détaillée du contenu de la maille (positions relatives des atomes dans la maille).

Les différents groupes d'espace sont classés selon le nombre et la complexité des éléments de symétrie. Il existe une nomenclature utilisée de manière universelle qui permet à tout cristallographe de connaître les éléments de symétrie d'un réseau particulier. Les *International Tables for Crystallography, Space-group symmetry* (Hahn, 2006) décrivent en détail chaque groupe d'espace avec, d'une part la position de tous les éléments de symétrie, et d'autre part une représentation typique d'un motif élémentaire. La maille est définie par les trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} et par les trois angles entre ces vecteurs $\alpha = (\vec{b}, \vec{c})$, $\beta = (\vec{c}, \vec{a})$, $\gamma = (\vec{a}, \vec{b})$. Toutes les coordonnées sont définies à partir de ces trois vecteurs de base, et elles sont exprimées en unités réduites (dans chacune des trois directions, la longueur unité est égale au module du vecteur de base). Ainsi, la position de chaque atome dans la maille élémentaire sera donnée par trois nombres sans dimensions compris entre 0 et 1. Ces définitions appellent deux remarques : premièrement, ces vecteurs ne forment pas nécessairement un trièdre tri-rectangle et, deuxièmement, une valeur donnée de coordonnée — par exemple 0,3 — ne correspond pas nécessairement à la même longueur selon que l'on se déplace parallèlement à \vec{a} , \vec{b} ou \vec{c} . En fait, le même réseau peut être construit sur des bases de vecteurs différentes. Cependant, dans tous les cas où la symétrie introduit des axes perpendiculaires entre eux, les vecteurs de base sont choisis parallèles à ces directions. La maille est alors définie sans ambiguïté (réseaux cubique, quadratique ou orthorhombique). La maille hexagonale est aussi définie naturellement, puisque l'un des vecteurs de base \vec{c} est parallèle à l'axe sénaire tandis que les deux autres, qui lui sont perpendiculaires, ont la même longueur et font entre eux un angle égal à $\frac{\pi}{3}$ ou $\frac{2\pi}{3}$. L'ambiguïté sur le choix des vecteurs \vec{a} et \vec{b} est levée par le choix de l'angle. Généralement,* on fixe la valeur de $\gamma = (\vec{a}, \vec{b}) = \frac{2\pi}{3}$. La maille simple rhomboédrique est construite sur trois vecteurs de base de même longueur qui se corres-

* Pour mieux expliciter la symétrie hexagonale, on peut y adjoindre un troisième vecteur non indépendant : $-(\vec{a} + \vec{b})$. Tout vecteur est alors défini par quatre composantes et par la relation qui lie trois d'entre elles.

pondent par la symétrie ternaire. Là encore, il n'y a pas d'ambiguïté et une maille rhomboédrique sera caractérisée par une longueur et un angle.* Pour le réseau monoclinique, un seul des vecteurs de base peut être défini sans ambiguïté, dans la direction de l'axe binaire. En revanche, dans le plan perpendiculaire à l'axe binaire, il existe une infinité de parallélogrammes de surface équivalente. Dans ce cas et dans celui du réseau triclinique, on fait en général le choix de se rapprocher le plus possible d'un trièdre de référence rectangulaire. Ce choix permet une représentation plus commode de la structure. Toutefois, d'autres considérations, liées à la forme extérieure du cristal par exemple, peuvent aussi entrer en ligne de compte. En effet, les formes cristallines de chaque phase solide sont spécifiques et reflètent la structure interne du cristal ainsi que ses propriétés de symétrie.

Pour rendre compte du caractère périodique du réseau, on peut le diviser en ensembles de rangées parallèles de nœuds alignés ou *rangées réticulaires*. Ces rangées seront caractérisées par un vecteur parallèle à la direction commune dont la longueur sera égale à la distance entre deux nœuds voisins. Il s'agit d'un vecteur du réseau dont les composantes u , v et w sont des nombres entiers premiers entre eux ; la direction sera notée $[uvw]$. On peut aussi regrouper les nœuds sur des ensembles de plans équidistants parallèles ou *plans réticulaires*. On pourrait caractériser une série de plans réticulaires par un vecteur normal à ces plans dont la longueur serait égale à la distance entre deux plans voisins. Toutefois, ce n'est pas une manière simple de procéder lorsque le trièdre qui définit le réseau n'est pas rectangle. On préfère donc utiliser trois nombres entiers h , k et l appelés *indices de Miller* pour décrire une série de plans réticulaires, notée (hkl) . Les indices de Miller se définissent ainsi : considérons un plan réticulaire passant par l'origine du réseau et son équivalent le plus proche. Celui-ci intercepte les axes parallèles aux trois vecteurs de base \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} , respectivement, aux points de coordonnées $1/h$, $1/k$, $1/l$. Les indices de Miller permettent de définir la direction de la normale aux plans et de calculer la distance entre ces plans à partir de ces indices. Toutefois, dans le cas le plus général, les relations qui lient les indices de Miller et les vecteurs de la maille sont plus faciles à exprimer si on construit un second réseau. Ce réseau est formé à partir des trois vecteurs définis par les relations :

* Toutefois, il est aussi possible de construire une maille hexagonale contenant trois nœuds de la maille primitive qui ont pour coordonnées dans la maille hexagonale $(0,0,0)$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{2}{3})$.

$$\begin{cases} \vec{a}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{b} \wedge \vec{c}), \\ \vec{b}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{c} \wedge \vec{a}), \\ \vec{c}^* = \frac{2\pi}{V} (\vec{a} \wedge \vec{b}), \end{cases} \quad (1.1)$$

où V est le volume de la maille élémentaire. Ces trois vecteurs, \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* , sont respectivement normaux aux plans de base (100), (010) et (001). Leurs longueurs sont inversement proportionnelles aux distances qui séparent deux plans voisins dans ces trois directions. Les propriétés de ce réseau, dit *réseau réciproque*, seront développées en détail dans le chapitre suivant.

Parmi les diverses structures cristallines, l'empilement régulier de sphères en contact mutuel, ou empilement compact, constitue un cas particulièrement intéressant que nous allons décrire brièvement. Ces structures compactes sont celles de nombreux cristaux atomiques (métaux, gaz rares). Trois sphères identiques au contact forment un triangle équilatéral, une quatrième sphère peut venir au contact de ces trois sphères formant ainsi un tétraèdre régulier d'arête égale au diamètre de ces sphères. En conséquence, un réseau cristallin compact sera constitué de réseaux triangulaires plans empilés ; la distance entre deux nœuds du réseau triangulaire est égale au diamètre d des sphères et la distance séparant deux plans successifs est $d\sqrt{\frac{2}{3}}$ (hauteur du tétraèdre). Partant d'un réseau plan triangulaire, on peut construire un tétraèdre en associant un des nœuds (A) de ce plan à un triangle du plan adjacent, centré sur l'axe Az perpendiculaire aux deux plans. Il y a deux solutions qui se déduisent l'une de l'autre par une rotation de π autour de cet axe, et nous désignerons par les lettres B ou C les positions des sommets correspondant à l'une ou l'autre de ces solutions.

L'empilement compact de sphères sera donc constitué d'une suite de plans de type A, B , ou C , deux plans proches voisins étant toujours différents. Les réseaux les plus simples sont alors soit constitués d'une alternance de plans A et B , soit d'une suite régulière A, B, C (**figures 1.4** et **1.5**). Le premier est hexagonal et sera désigné par le sigle « hcp » (pour hexagonal compact),* les deux paramètres du réseau sont liés par la relation $|\vec{c}| = 2|\vec{a}| \sqrt{\frac{2}{3}}$ avec $|\vec{a}| = d$; le volume de la maille élémentaire est $V = \sqrt{2} d^3$ contenant deux sphères. Le second réseau est cubique à faces centrées (fcc)[†] de paramètre

* En anglais : *hexagonal close-packed*.

† En anglais : *fcc: face-centered cubic*.

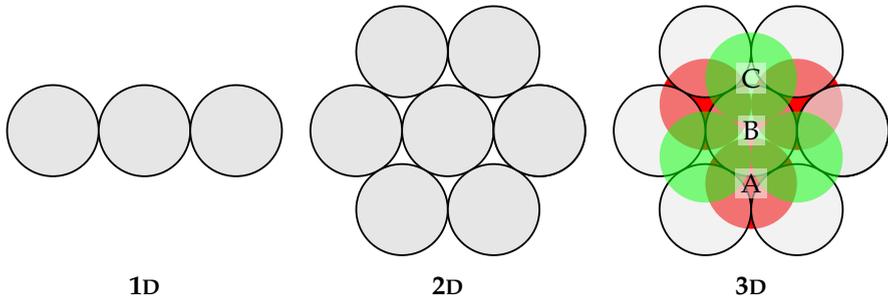


Figure 1.4 Empilement compact de sphères. Un objet en empilement compact a deux voisins en contact en une dimension, six voisins en deux dimensions et douze voisins en trois dimensions. Dans ce dernier cas, les sites des centres des sphères sont nommés A (sphères rouges), B (sphères blanches) et C (sphères bleues) ; l'empilement est une suite quelconque AB..., la suite régulière ABAB... est nommée hexagonale (hcp) et la suite régulière ABCABC... est nommée cubique faces centrées (cfc). La densité de remplissage est 1 en 1D, $\frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,9069 \dots$ en 2D, et $\frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74048 \dots$ en 3D.

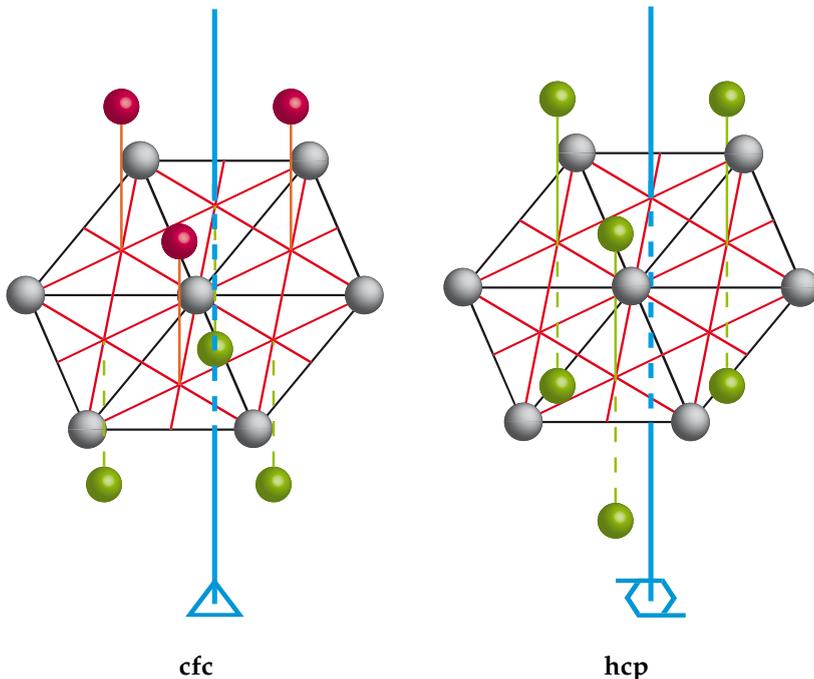


Figure 1.5 Empilement compact de sphères en 3D. (a) La séquence « ABCABC... » possède les éléments de symétrie du réseau cubique faces centrées (cfc, $Fm\bar{3}m$) ; (b) l'alternance de seulement deux des trois couches (type « ABAB... ») possède les éléments de symétrie du réseau hexagonal compact (hcp, $P\frac{6_3}{m}mc$).

$|\vec{d}| = d\sqrt{2}$ et de volume $V = 2\sqrt{2}d^3$ contenant quatre sphères. Remarquons que si les sphères sont déformées en ellipsoïdes de révolution, le réseau hexagonal garde la même symétrie mais le rapport c/a change de valeur, alors que le réseau cubique se transforme en réseau rhomboédrique simple.

La description que nous avons donnée du solide cristallin est idéale car elle ne tient pas compte du désordre introduit par les mouvements des atomes (ni des défauts structuraux). En effet, les atomes sont continuellement en mouvement à cause de l'agitation thermique. Tant que le corps est à l'état cristallin, chaque atome se déplace autour de sa position moyenne, laquelle se répète à l'identique de maille en maille. De plus, le déplacement de chaque atome autour de cette position moyenne varie d'un instant à l'autre et d'une maille à l'autre, tout en gardant une amplitude limitée. L'amplitude des mouvements croît avec la température. Cependant, chaque atome reste localisé dans un volume très inférieur au volume de la maille élémentaire.*

1.1.2 Le liquide

Lorsque la température croît, l'amplitude des mouvements atomiques augmente, jusqu'à ce que la notion de réseau cristallin perde son sens : c'est la fusion qui transforme le solide en un liquide. Dans la phase liquide, les atomes restent très proches les uns des autres et le nombre d'atomes ou de molécules contenus dans un volume donné (la densité) est voisin de celui du solide.

Décrivons un peu plus précisément les mécanismes de la fusion. Considérons d'abord le cas d'un corps simple monoatomique, comme l'argon ou un métal. La fusion interviendra lorsque l'amplitude moyenne des mouvements des atomes sera comparable à la distance entre proches voisins dans le solide. Dans une première étape, seule une faible fraction des atomes ont une amplitude de déplacement suffisante pour se déplacer d'un site cristallin à un autre. Il y a alors formation de défauts ponctuels, lacunes et interstitiels. Ces défauts modifient l'environnement local des atomes (distances entre voisins et nombre de premiers voisins). L'augmentation de la concentration de défauts facilite la diffusion des atomes sur de grandes distances. En conséquence, l'ordre périodique devient de plus en plus perturbé, tant et si bien que, soudainement, le système atteint un nouvel état d'équilibre : le

* L'ensemble des données structurales concernant un cristal comporte, pour chaque atome du motif de base, trois coordonnées donnant sa position moyenne dans la maille ainsi que les valeurs de l'amplitude moyenne de déplacement dans trois directions perpendiculaires. Ces dernières sont fonction de la température du cristal.

liquide. Les atomes n'ont plus de position fixe, et leur environnement varie au cours du temps (**figure 1.6**).

Le nombre moyen d'atomes contenus dans un petit élément de volume fluctue autour d'une valeur qui est la même en tout point du liquide. (Hansen & McDonald, 2013) Cependant, les fluctuations de part et d'autre de cette valeur moyenne seront d'autant plus importantes que le volume sera petit. La structure du fluide est définie par la fonction de distribution $G(r)$ des atomes autour d'un atome quelconque pris comme origine. Cette fonction donne la probabilité de présence d'un atome en fonction de sa distance r à l'atome d'origine, moyennée dans toutes les directions. Pour r petit devant le rayon de cet atome, la fonction $G(r)$ est nulle car deux atomes ne peuvent

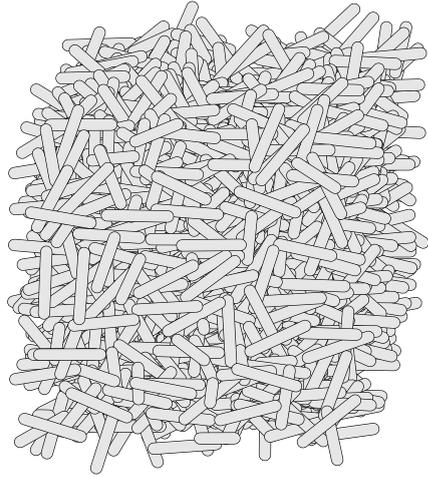


Figure 1.6 Représentation schématique d'un liquide de bâtonnets (voir aussi Doucet, 1978).

pas s'interpénétrer. Dans le cas du liquide monoatomique, on distingue aisément la première couche formée d'une dizaine de premiers voisins.* Les vecteurs qui joignent le centre de l'atome central à ceux de ses proches voisins ont des longueurs comparables et leurs directions sont distribuées de manière isotrope. Les atomes peuvent être assimilés à des sphères. Il est raisonnable de penser que les proches voisins d'un atome forment une couche sphérique de rayon a_0 (distance moyenne entre proches voisins). Le nombre moyen de ces voisins est appelé *nombre de coordinence*.

Considérons des atomes de plus en plus éloignés de l'origine. Leurs positions peuvent se définir, de proche en proche, en ajoutant les vecteurs joignant les centres de deux proches voisins consécutifs. Les directions et les modules de ces vecteurs varient à chaque étape. Donc, la distribution des atomes sur une sphère de rayon r et d'épaisseur δr ($\delta r \ll r$) sera de plus en

* Dans un empilement cristallin compact de sphères, le réseau est cubique à faces centrées ou hexagonal compact, et chaque atome a douze premiers voisins. Dans le cas de l'argon liquide, il y a en moyenne 10,5 atomes premiers voisins, (Gingrich & Hughel, 1965 ; Gingrich & Tompson, 1962) alors que pour les métaux alcalins en phase fluide, ce nombre varie entre 9 et 9,5 selon le métal et les conditions thermodynamiques. (Gingrich & Heaton, 1961)

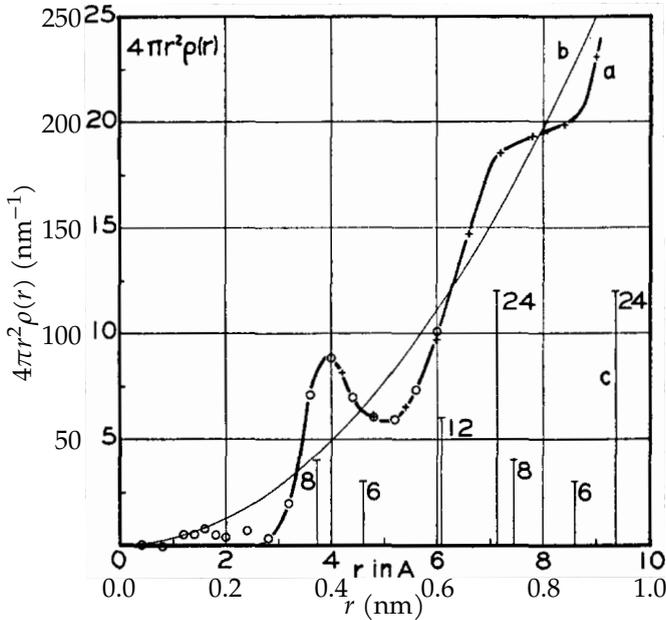


Figure 1.7 Fonction de répartition des atomes dans le sodium liquide à 103 °C. La courbe *a* représente le nombre moyen d'atomes de sodium situés à la distance *r* d'un atome donné, la courbe *b* représente le cas hypothétique d'une répartition uniforme de la matière, et les barres *c* représentent la distribution des voisins dans le sodium cristallin.

Adapté de Tarasov, L. P. & Warren, B. E. (1936). X-ray diffraction study of liquid sodium. *Journal of Chemical Physics*, 4, 236–238. doi:10.1063/1.1749828. Figure reproduite avec l'autorisation d'AIP Publishing.

plus uniforme au fur et à mesure que r sera grand devant a_0 . La fonction de distribution tend alors vers sa valeur moyenne : $G(r) = 4\pi r^2 \rho_a$, où ρ_a est la densité atomique. Un premier pic relativement étroit est centré sur a_0 , il est suivi de quelques oscillations autour de la valeur moyenne. Ces oscillations sont de moins en moins marquées au fur et à mesure que r croît (**figure 1.7**). On remarque que la fonction de distribution réelle oscille de part et d'autre de la courbe *b* représentant une répartition uniforme de densité. Lorsque la distance r augmente, l'écart relatif avec une fonction de distribution uniforme diminue. À titre de comparaison la fonction de distribution des atomes dans le solide (structure cubique centrée) est également représentée sous la forme de segments verticaux dont la longueur est proportionnelle au nombre de voisins situés à une distance d_n d'un atome quelconque (les valeurs de d_n sont discrètes).

Dans le cas de liquides plus complexes, il faut définir des fonctions de distributions différenciées selon les espèces atomiques. Ainsi, dans le cas où

deux types d'atomes, A et B , sont présents dans le liquide, il y a trois fonctions de distribution $G_{AA}(r)$, $G_{BB}(r)$ et $G_{AB}(r)$ qui décrivent la distribution des paires homoatomiques et hétéroatomiques. S'il s'agit de molécules ou d'agrégats rigides (par exemple l'eau, la silice ou les tétrahalogénures de carbone), deux fonctions de corrélations suffisent à modéliser entièrement le liquide : l'une pour les corrélations entre positions des centres de masse et l'autre définissant les orientations mutuelles de deux molécules voisines. Dans le cas de l'eau, ces corrélations sont déterminées par les liaisons hydrogènes. Dans le cas de la silice, le tétraèdre SiO_4 est indéformable et deux tétraèdres voisins ont en moyenne un sommet commun (atome d'oxygène). L'arrangement de ces tétraèdres fluctue. Si la distance Si-O premiers voisins reste bien définie, en revanche, l'angle Si-O-Si varie. Par conséquent, non seulement les distances Si-Si premiers voisins mais encore plus les distances O-O premiers voisins sont largement dispersées autour de leur valeur moyenne. Dans d'autres cas, par exemple pour les tétrahalogénures de carbone, les corrélations d'orientation entre deux molécules voisines sont faibles. La fonction de distribution des seuls atomes de carbone, aux centres des molécules, suffit alors pour donner une description assez précise de la structure du liquide. Tous ces liquides peuvent donc être modélisés par deux fonctions de corrélation $G_r(\vec{r})$ représentant la distribution des centres de masse et $G_\Omega(\vec{r})$ représentant les orientations respectives des trièdres liés à chaque molécule. Ces deux fonctions ne sont généralement pas indépendantes. La largeur du premier pic de chacune de ces fonctions mesure la portée des corrélations positionnelles ou orientationnelles. Bien qu'il puisse exister des corrélations locales d'orientation, la distribution des atomes sur un axe donné reste indépendante de la direction de cet axe : **le liquide est isotrope, contrairement au cristal qui est anisotrope.**

Le caractère isotrope ou anisotrope d'un échantillon dans une phase donnée peut se révéler par l'étude de ses propriétés physiques. Par exemple, lorsqu'on soumet un liquide ou un solide à une pression par l'intermédiaire d'un piston, on observe alors une diminution de volume, proportionnelle à la force appliquée sur le piston. Si le liquide est placé dans un récipient cubique de telle sorte que l'on puisse appliquer la force par le déplacement de l'une ou l'autre des parois du cube, alors le coefficient de proportionnalité, ou *compressibilité*, sera indépendant de la direction de la force appliquée. En revanche, si nous taillons un cristal en forme de cube, le coefficient de proportionnalité, ou *module d'élasticité*, varie en général selon l'orientation de la face du cube (**figure 1.8**). Sous l'influence d'une pression appliquée perpendiculairement aux faces, le cube se déforme en un parallélépipède rectangle. Si le cube est rempli d'un liquide, le volume obtenu après défor-

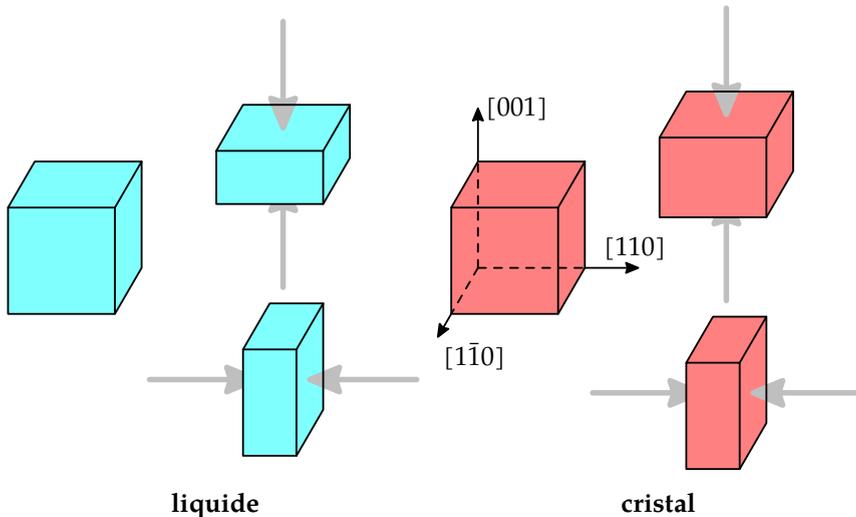


Figure 1.8 (en couleur dans la version numérique). Effet de la pression (représentée par les flèches) exercée sur un corps contenu dans un cube à parois mobiles. (a) Cas d'un liquide ; (b) cas d'un cristal.

mation est indépendante de la direction de la force appliquée et ne dépend que de son intensité. Si la même expérience est réalisée sur un cristal de symétrie cubique taillé en cube avec quatre faces (110) et deux faces (100), alors, à intensité égale, les volumes déformés dépendent de la direction de la pression.

Il n'est pas toujours évident de mesurer le degré d'anisotropie d'un matériau car il faut tenir compte des propriétés de symétrie de l'expérience prise dans sa globalité. Par exemple, dans l'expérience décrite ci-dessus, si nous comprimons un cristal de symétrie cubique et si les faces de la cellule sont perpendiculaires aux axes quaternaires du réseau (les arêtes du cube), on ne décelera pas l'anisotropie. Au contraire, si l'une des faces de la cellule est parallèle à un axe binaire ou ternaire, les modules d'élasticité diffèrent selon la direction de la force appliquée. Lorsqu'on refroidit sans précautions particulières un corps fondu, on obtient un solide *polycristallin* : l'échantillon renferme de nombreux cristaux microscopiques dont les orientations sont distribuées de manière isotrope. Dans ce cas, l'anisotropie n'est décelable que s'il est possible d'individualiser la réponse d'un seul cristallite. Par ailleurs, il faut aussi prendre en compte les propriétés de symétrie du champ de forces appliqué au système. Ainsi, dans une expérience sur la chute des corps, par exemple, seule la masse de l'échantillon intervient et son éventuelle anisotropie ne peut pas être mise en évidence.

Il peut s'avérer plus facile de distinguer le solide cristallin du liquide du fait que le liquide coule. En effet, dans un cristal sans défaut, les atomes ne subissent que de petites fluctuations autour de positions fixes,* alors que, dans un liquide, les atomes sont susceptibles de se déplacer sur de grandes distances (ils diffusent). Il s'ensuit que tout élément de volume du fluide soumis à une impulsion se déplace sans qu'aucune force de cohésion interne ne le ramène à sa position initiale.

Remarquons qu'il est souvent possible de figer le liquide par un refroidissement suffisamment rapide pour que les atomes ne puissent s'organiser en réseau cristallin. Le système ne coule pratiquement plus et ses propriétés mécaniques le font apparaître comme un solide. Toutefois, le coefficient de compressibilité est indépendant de la direction dans laquelle s'applique la contrainte. Dans ce cas, on parle d'un solide *amorphe* ou *verre*. Bien qu'il soit solide, la fonction de distribution des atomes dans le verre est identique à celle du liquide. En fait, le verre n'est pas l'état de plus basse énergie (état stable), mais il n'évolue pas vers un autre état car les atomes ne diffusent pratiquement pas. Un exemple bien connu est celui de l'oxyde de silicium (SiO_2) qui, à température ambiante, se trouve dans la nature sous forme de cristaux de quartz. Par contre, il est plus couramment utilisé sous sa forme verre de silice.†

Lorsqu'on passe du cristal moléculaire au liquide, la portée des corrélations positionnelles et orientationnelles diminue ; de valeur infinie dans le cristal, elle ne dépasse plus guère quelques dimensions moléculaires dans le liquide. Lors de la fusion, ces deux longueurs décroissent en général simultanément. Mais, dans le cas des halogénures de carbone ou même dans le méthane, il existe une phase cristalline dans laquelle seuls les atomes de carbone restent fixés aux nœuds d'un réseau (cubique à faces centrées, cfc) alors que les tétraèdres CX_4 ou CH_4 tournent plus ou moins indépendamment les uns des autres. Il s'agit d'un *cristal plastique* ou ODIC (*orientationally disordered crystal*). (Lyndenbell & Michel, 1994)

Dans d'autres composés moléculaires, un ordre orientationnel subsiste à

* Dans un cristal quantique parfait, comme un cristal d'hélium, les atomes restent très mobiles et s'échangent facilement.

† Notons que le dioxyde de silicium existe sous différentes formes cristallines dont la plus répandue est le quartz. Le verre de silice est couramment appelé « quartz » dans la mesure où le dioxyde de silicium liquide est obtenu par fusion de cristaux de quartz. Toutefois, cette appellation est doublement impropre puisque le même état liquide pourrait provenir de la fusion d'autres formes cristallines de SiO_2 comme la cristoballite et la trydinite. Parfois, le verre de silice est également appelé « silice fondue ».

longue portée, alors que l'ordre cristallin de position disparaît, au moins partiellement, entraînant ainsi l'apparition d'une certaine fluidité : ce sont des cristaux-liquides (**figure 1.9**).

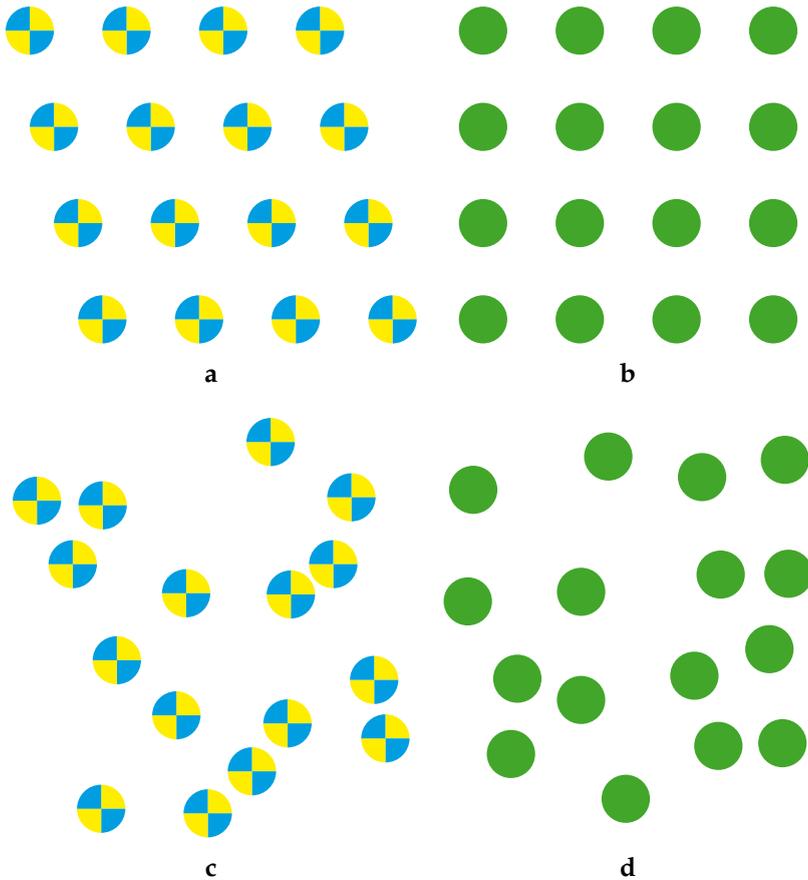


Figure 1.9 Ordre orientationnel et ordre positionnel. (a) Cristal bidimensionnel parfait de disques colorés. (b) Cristal avec désordre orientationnel, ce désordre est symbolisé par la couleur uniforme verte des disques résultant du mélange jaune/bleu ; l'aspect périodique subsiste et il faut noter que la symétrie du réseau est plus grande ici qu'en (a). (c) Les centres des disques sont distribués de manière désordonnée sur la feuille, mais les disques conservent une orientation commune. (d) Il n'y a ici ni ordre orientationnel ni ordre positionnel.

1.2 Les mésophases : classification et symétrie

Les lyotropes et les thermotropes ; le polymorphisme ; relation forme/organisation, amphipathicité et courbure d'interface ; la classification des mésophases, propriétés de symétrie.

Le terme « cristal liquide » a été introduit par Lehmann (1889, 1904, 1906) à propos du comportement inattendu d'un dérivé du cholestérol (le benzoate de cholestérol) découvert par Reinitzer (1888). Ce composé présentait curieusement deux phases fluides. En effet, la fusion du solide faisait apparaître un liquide trouble, lequel se transformait à plus haute température en un liquide clair (tels les liquides usuels). Comme nous l'avons expliqué au début de ce chapitre, la turbidité disparaissait ou apparaissait brutalement et de manière réversible. Enfin, des observations plus poussées ont montré que le liquide trouble était constitué d'un assemblage de domaines anisotropes. De fait, il existe bien d'autres solides moléculaires qui subissent plusieurs transformations de phases avant d'atteindre l'état liquide isotrope classique. Ces phases intermédiaires ne sont pas des solides cristallins, mais elles ne sont pas non plus isotropes. Elles sont thermodynamiquement stables et leur domaine d'existence est parfaitement délimité. Ce sont des phases fluides et anisotropes, ce qui les distingue aussi bien des phases cristallines que des fluides usuels. Toutes ces phases ont reçu le nom générique de phases liquide-cristallines ou phases mésomorphes ou encore mésophases ; les substances qui présentent ces mésophases sont des substances mésogènes. Lorsqu'on chauffe une substance mésogène obtenue à l'état cristallin, on observe tout d'abord la fusion du solide. Puis, une ou plusieurs mésophases se succèdent avant d'atteindre le point de clarification, qui correspond à l'apparition du liquide isotrope. Dès la découverte de l'état liquide-cristallin, il a été possible de faire une analogie entre ces mésophases existant dans les corps purs et les différents états d'organisation des molécules de savon dans un solvant, l'eau par exemple. Tous ces états sont classés comme mésophases ; celles-ci sont appelées *thermotropes* si la température est le principal facteur qui gouverne leur apparition, ou bien *lyotropes* si la dilution dans un solvant induit ces états.

Les mésophases lyotropes sont constituées le plus souvent de molécules dites *amphiphiles* (ou *tensioactifs*), dont une partie possède une forte affinité pour le solvant tandis que l'autre est incompatible avec ce même solvant. (Israelachvili, 2011) C'est le caractère mi-hydrophobe mi-hydrophile des tensioactifs qui est à l'origine de la formation des mésophases lyotropes.

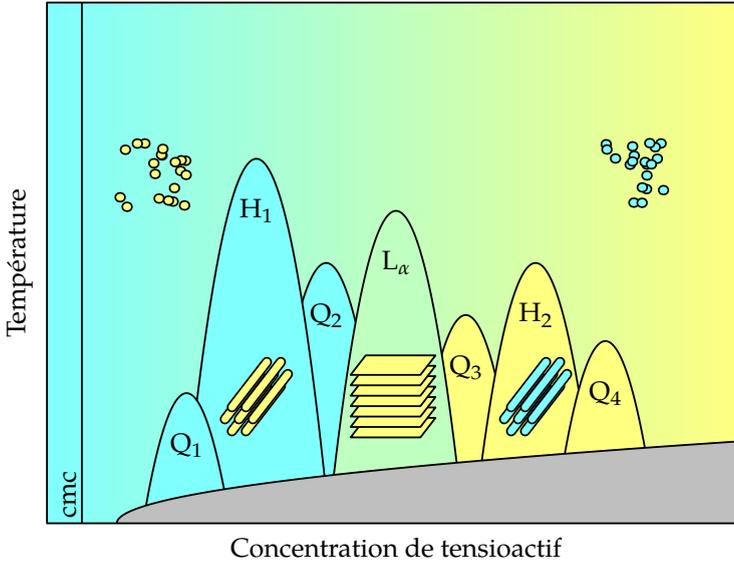


Figure 1.10 Le polymorphisme lyotrope : les lignes de transition entre différentes classes de mésophases sont schématisées sur un diagramme (concentration en tensioactif dans l'eau/température). La représentation des structures des mésophases (à l'exception des phases cubiques) utilise la convention de couleurs suivante : jaune pour le tensioactif et bleu pour le solvant. (Par la suite nous choisirons généralement la même convention pour représenter les deux milieux hydrophobe et hydrophile.) La droite verticale à gauche symbolise la limite de solubilité des molécules de tensioactif dans l'eau, appelée *concentration micellaire critique* (CMC). Dans la région en grisé, il y a ségrégation entre l'eau et la (ou les) phase(s) cristalline(s) du tensioactif. La ligne qui limite cette région donne le point de Krafft.

En effet, mises en présence d'eau, les molécules s'organisent autour d'interfaces séparant le milieu hydrophobe du milieu aqueux. Lorsqu'on ajoute progressivement du tensioactif dans l'eau (**figure 1.10**), on observe tout d'abord, au-delà d'un seuil de concentration (dit « concentration micellaire critique » ou CMC), des micelles sphériques dont la surface est hydrophile. À un peu plus forte concentration, ces micelles s'organisent sur un réseau cubique, formant ainsi la phase cubique micellaire (Q₁). Puis, ces micelles s'allongent, formant des cylindres parallèles (en principe de longueur infinie) qui sont disposés en un réseau régulier bidimensionnel. Il s'agit de la phase hexagonale (H₁). Ensuite, le tensioactif forme des bicouches planes, séparées les unes des autres par des films d'eau constituant ainsi un empilement périodique de lamelles. Il s'agit de la phase lamellaire (L α) située dans la zone médiane du diagramme. Entre les phases lamellaire et hexagonale, on trouve la phase cubique bicontinue (Q₂), un échafaudage tridimensionnel complexe de cylindres remplis de tensioactif immergés dans l'eau. Pour

une concentration en tensioactif encore plus forte, dans la partie droite du diagramme de phases, on retrouve, en sens inverse, une séquence de mésophases de même symétrie mais pour lesquelles les micelles sont constituées d'eau et sont immergées dans un milieu hydrophobe continu : Q_3 , H_2 et Q_4 .^{*} Ce diagramme schématique appelle les remarques suivantes : l'eau peut parfois être remplacée par un autre solvant, par exemple du méthanol ; il peut y avoir plusieurs constituants hydrophobes.

Aux frontières séparant deux de ces phases, on peut rencontrer des organisations plus complexes où les milieux aqueux et hydrophobes s'organisent en réseaux périodiques tridimensionnels (dits « cristaux de films »).

Pendant longtemps, le mésomorphisme thermotrope est apparu moins complexe que celui des lyotropes, bien qu'en fait la séparation entre lyotropes et thermotropes ne soit pas très franche car de nombreux tensioactifs sont mésomorphes même à l'état pur. Jusque très récemment, on a eu l'habitude de relier le caractère mésogène d'une substance et l'anisotropie de la forme des molécules.

Les premières — et pendant presque un siècle les seules — molécules mésogènes connues étaient en forme de « bâtonnet ». Les mésophases thermotropes formaient ainsi deux classes :

1. Une première classe regroupe les phases dans lesquelles les molécules conservent une orientation préférentielle commune à longue distance mais ne présentent aucune organisation périodique de leurs centres de masse. Dans un échantillon aligné, en l'absence de défauts, la direction moyenne (ou *directeur*[†]) est uniforme. La phase, fluide et anisotrope, est appelée nématique N ; ce terme (Friedel, 1922) fait référence aux textures « en fils », $\nu\epsilon\mu\alpha$ en grec, observées au microscope polarisant.[‡] Lorsque les molécules mésogènes possèdent une chiralité, cette chiralité induit une torsion spontanée du directeur. La phase est alors appelée cholestérique car elle a été observée pour la première fois avec des esters de cholestérol. L'ordre d'orientation est périodique car le directeur tourne progressivement lorsqu'on se déplace dans une direction qui lui est perpendiculaire. Le directeur est uniforme dans une fine couche qui lui est parallèle. Un axe de symétrie hélicoïdal se trouve donc défini et sa période est généralement de l'ordre de quelques centaines de nano-

^{*} Ces mésophases sont dites inverses par opposition à celles de même symétrie dites directes où le milieu hydrophobe est confiné à l'intérieur des micelles.

[†] Voir définition p. 45.

[‡] La texture en fils et la texture de Schlieren sont les plus typiques de la phase nématique N.

mètres. Cette période, bien supérieure aux distances intermoléculaires, n'affecte pas l'ordre des centres de gravité des molécules, ordre qui reste semblable à celui de la phase nématique N. Notons que les nématiques sont majoritairement utilisés dans tous les systèmes d'affichage de type *Liquid Crystal Display* (LCD). Les cholestériques sont eux surtout utilisés dans des dispositifs de mesures de température et de pression.

2. Dans la seconde classe, un ordre lamellaire périodique des centres de masse se superpose à l'ordre orientationnel précédent. On retrouve une organisation analogue à celle des phases lamellaires lyotropes des tensioactifs comme les savons. Pour rappeler cette analogie, les mésophases appartenant à cette seconde classe ont été appelées du terme générique de smectiques (terme dérivé du grec $\sigma\mu\epsilon\rho\gamma\mu\alpha$, savon). (Friedel, 1922) Observées au microscope polarisant, les phases smectiques présentent souvent des textures caractéristiques dites « à coniques focales ». Il s'agit de défauts topologiques qui résultent de déformations conservant la périodicité du milieu. Il y a en fait plusieurs phases smectiques qui se différencient par les propriétés de symétrie liées à l'organisation des molécules dans les couches. Elles ont été historiquement indexées par des lettres (A, B, C, etc.).

Plus récemment, le caractère mésogène des molécules de forme discoïde a été mis en évidence (en 1978). Elles peuvent s'organiser en un liquide anisotrope et former une phase nématique N ou cholestérique identique, de par ses propriétés de symétrie, aux phases nématiques de molécules en forme de bâtonnet. De plus, elles peuvent aussi s'assembler en des cylindres parallèles qui s'organisent sur un réseau bidimensionnel ; ces phases sont appelées phases colonnaires.

Les progrès effectués dans la synthèse de nouvelles molécules mésogènes ont permis de constater que les phases smectiques et colonnaires ne sont pas spécifiques de la forme des molécules, bâton ou disque respectivement. En effet, de nouvelles molécules de forme hybride entre disque et bâtonnet, sont apparues peu de temps après la découverte des mésogènes discoïdes. Ces molécules hybrides présentent un mésomorphisme varié où figurent à la fois phases nématique, smectiques et colonnaires. De plus, on rencontre, avec ces nouveaux composés, des mésophases intermédiaires, similaires aux cristaux de films des mésophases lyotropes.* Ces nouvelles

* Les molécules biologiques comme l'ADN et des virus s'organisent aussi en fonction de la concentration en phases colonnaires.

phases possèdent un réseau tridimensionnel de type cristallin mais chaque maille contient plusieurs centaines de molécules. En conséquence, les molécules ne sont ni dans des conformations figées, ni dans des positions fixes. Il y a donc, comme dans un liquide, des mouvements de diffusion translationnelle et du désordre conformationnel.

Nous pouvons donc désormais considérer que les mésomorphismes lyotrope et thermotrope sont très similaires. L'origine de cette similarité se trouve dans l'architecture des molécules. En effet, les mésogènes thermotropes sont constitués de deux parties antagonistes : une région centrale en général assez rigide et de nature aromatique, hétérocyclique, organométallique, etc., entourée de chaînes aliphatiques en nombre et longueur variables.* **Il y a ségrégation à l'échelle moléculaire de ces deux composants. Cette ségrégation entraîne une organisation périodique des deux milieux, similaire à celle des milieux hydrophile et hydrophobe des phases lyotropes.** La fluidité des mésophases résulte de l'absence de corrélations de position à grande distance engendrée par le désordre conformationnel. Dans les deux cas, les chaînes adoptent des conformations désordonnées (état fondu). Dans un thermotrope, ces chaînes sont chimiquement liées à une entité moins flexible qui forme ainsi un second milieu moins désordonné. Au contraire, dans un lyotrope, le solvant n'est pas fortement lié au tensioactif et constitue le milieu le plus désordonné car il conserve globalement le même degré d'organisation que dans son état liquide pur.

Ces différences entre les deux catégories n'ont qu'un impact limité sur les symétries et les propriétés physiques des mésophases. Toutefois, il n'existe toujours pas de nomenclature de caractère général, qui refléterait cette similarité de comportement. En effet, il existe des nomenclatures spécifiques des mésophases lyotropes et thermotropes. En outre, ces nomenclatures mettent plus en valeur les particularités de chaque catégorie que leurs similitudes. La nomenclature thermotrope fait souvent référence à la forme des molécules : pour les phases nématique N_c (molécules calamitiques,[†] en forme de bâtonnets) et nématique N_d (molécules en forme de disque). L'adjectif discotique désigne souvent les mésophases colonnaires formées par les molécules en forme de disque. Le terme smectique désigne en général les mésophases de structure lamellaire. Mais, malheureu-

* Nous renvoyons à la **section 1.3** pour une description plus précise des diverses catégories de molécules mésogènes.

[†] Calamitique, du grec $\kappa\alpha\lambda\alpha\mu\omicron\varsigma$ qui veut dire roseau.

sement, certains phases smectiques n'ont pas vraiment une structure lamellaire, par exemple le smectique D qui est de symétrie cubique. En fait, le terme smectique ne fait pas forcément référence à une structure en couches mais traduit le fait que ces mésophases ont tout d'abord été observées avec des molécules en forme de bâtonnet. Dans la mesure où il n'y a pas de relation biunivoque entre la forme des mésogènes et leur organisation dans les mésophases, de telles dénominations peuvent déconcerter. Par ailleurs, la nomenclature des mésophases lyotropes n'est pas aussi universellement reconnue, du moins actuellement, que celle des smectiques et nématiques. Il résulte de cet état de fait une grande confusion qui contribue à rendre le domaine des cristaux liquides hermétique au non spécialiste, voire même à susciter une certaine incompréhension entre spécialistes.

Une seconde cause de confusion réside dans la définition même du terme *mésophase*. Il a été mentionné plus haut qu'il s'agissait d'une phase intermédiaire entre le cristal parfait et le liquide isotrope. Or, nous avons défini deux classes de phases intermédiaires : le cristal plastique et la mésophase. Bien entendu, pour que ces définitions soient claires, il faut pouvoir quantifier l'ordre et le désordre, c'est-à-dire mesurer les distances au-delà desquelles les positions ou les orientations ne sont plus corrélées. En théorie, les mésophases sont fluides et anisotropes, ce qui signifie que l'ordre orientationnel est de longue portée alors que l'ordre positionnel est de courte portée (dans au moins une direction de l'espace). Cependant, ordre positionnel et ordre orientationnel sont plus ou moins couplés et la frontière entre solide cristallin de type ODIC et mésophase devient alors parfois subtile. Dans tous les cas, l'ordre est caractérisé par un groupe de symétrie ponctuel et par un groupe de symétrie de translation, qui définissent, respectivement, l'ordre orientationnel et positionnel moyens (c'est-à-dire moyennés sur des distances très supérieures aux distances moléculaires).

À partir de la définition des propriétés de symétrie, il devient possible de ranger les mésophases en quatre classes :

1. les phases nématiques et cholestérique,
2. les phases smectiques ou lamellaires,
3. les phases colonnaires et
4. les réseaux de défauts.

1.2.1 Les phases nématiques et cholestérique

En phase nématique N, il n'y a pas d'ordre **positionnel** périodique ; l'ordre **orientationnel** peut être uniforme ou périodique (cholestérique). À prio-

ri, n'importe quel groupe de symétrie ponctuel est compatible avec un ordre orientationnel uniforme, et on pourrait rencontrer en principe une grande variété de nématiques. Mais en fait, désordre positionnel et fluidité impliquent le respect de certaines symétries. Ainsi, sous l'influence du désordre, seuls des axes de rotation d'ordre deux et infini ont été jusqu'à présent observés. De même, une assemblée de dipôles parallèles et de même sens est instable en phase fluide car les forces entre dipôles s'opposent à cet ordre orientationnel.*

Nous ne connaissons — de façon certaine — que deux phases nématiques (**figure 1.11**) caractérisées par leurs propriétés optiques : une phase uniaxe de symétrie $D_{\infty h}$ (N) et une phase biaxe de symétrie D_{2h} (N_{bx}). Ces phases nématiques n'existent que si le désordre conformationnel de la molécule augmente sa symétrie moyenne. La molécule est alors assimilable à un ellipsoïde. Si celui-ci est de révolution, la phase est uniaxe et l'axe unique définit le directeur. Le directeur n'est pas un *vecteur* ; il est défini par une direction, c'est-à-dire une droite non orientée. D'ailleurs, on note le directeur avec une barre (\bar{n}) et non pas avec une flèche. Les molécules de forme allongée seront assimilables à des ellipsoïdes prolates (phase nématique N_c) et les molécules de forme discoïdes à des ellipsoïdes oblates (phase nématique N_d). Si l'ellipsoïde est quelconque, la phase est biaxe et l'orientation des molécules est définie non seulement par le directeur principal (parallèle à l'axe long des molécules) mais aussi par un directeur secondaire (parallèle à leur largeur).

Une variante de la phase nématique, la phase cholestérique décrite plus haut, est observée avec des molécules optiquement actives (non superposables à leur image dans un miroir). En effet, la disparition des plans de symétrie (miroirs) dans une phase fluide doit, en principe, s'accompagner d'une torsion spontanée du directeur. Il apparaît alors un ordre périodique des orientations moléculaires. Le pas de cet ordre orientationnel en hélice (longueur sur laquelle le directeur a tourné de π)[†] est grand devant les distances moléculaires. Ceci explique que l'on puisse passer sans transition nette de la phase nématique N à la phase cholestérique par simple ajout de substances dopantes chirales. Il se peut aussi que les interactions entre molécules chirales soient trop faibles pour conduire à une phase cholestérique. En particulier, on peut observer une annulation de la torsion en fonction de

* Toutefois, une phase nématique ferromagnétique a récemment été décrite dans une suspension de disques magnétiques minéraux. (Shuai et al., 2016)

[†] On considère la période π pour le pas au lieu de 2π car le directeur n'est pas un vecteur, il n'est pas orienté.

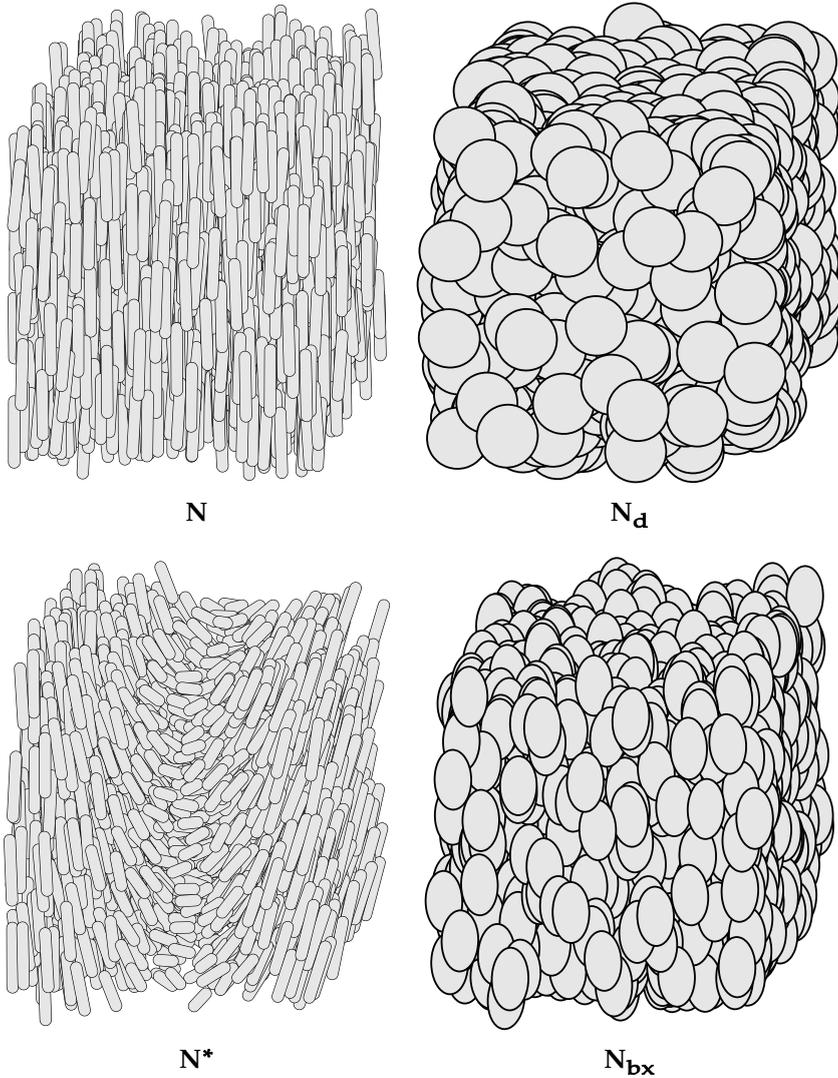


Figure 1.11 Propriétés de symétrie et représentation schématique des phases nématiques. Les objets, molécules ou agrégats, sont centro-symétriques. Si les objets sont assimilables à des cylindres, la phase est optiquement uniaxe et l'axe de symétrie de rotation est d'ordre infini. C'est le cas (a) de la phase N, des bâtonnets lorsque la hauteur du cylindre est grande devant son diamètre (voir aussi Ferguson, 1964) et (b) la phase N_d , celui des disques lorsque la hauteur est petite devant le diamètre ; (c) la phase N^* , cholestérique ; (d) la phase N_{bx} , dans le cas d'objets ne possédant pas la symétrie de révolution, la phase nématique peut être parfois optiquement biaxe et la symétrie est alors D_{2h} .

paramètres extérieurs (température ou composition de mélanges binaires chiraux). À l'opposé, si les interactions entre molécules chirales sont importantes, la torsion peut se développer simultanément dans les trois directions de l'espace. La maille cristalline qui décrit ce type d'organisation a des dimensions comparables aux longueurs d'onde de la lumière visible. Ces phases, sur lesquelles nous reviendrons (dans la **partie IV** du **Tome II**), ont donc des propriétés de réflexion sélective des couleurs, d'où provient leur dénomination de « phases bleues ».

La phase nématique N est la seule phase qui découle directement du caractère anisotrope des objets qui la constituent. Dans les systèmes lyotropes usuels, il est souvent nécessaire d'associer deux types de molécules amphiphiles pour obtenir des micelles non sphériques capables de former des phases nématiques ou, éventuellement, cholestérique. Les suspensions de particules colloïdales sont un autre exemple de phase de type nématique lyotrope. Nous verrons plus loin que ces particules colloïdales sont souvent beaucoup plus anisotropes que les molécules nématogènes thermotropes.

1.2.2 Les phases smectiques ou lamellaires

Dans les phases smectiques, il existe un ordre périodique des centres de masse des molécules selon au moins une direction de l'espace.* Les molécules s'organisent donc en couches parallèles équidistantes. Selon la normale aux couches, l'apparition de l'ordre orientationnel résulte de l'ordre lamellaire. Toutefois, il peut éventuellement s'y ajouter un ordre orientationnel parallèlement au plan des couches. Ceci nous amène à nous interroger sur les différentes manières d'empiler des lamelles identiques. En principe, trois modes d'empilement sont à considérer (**figure 1.12**) :

- a. Dans le premier mode, le plus courant, les lamelles sont superposables par une simple translation ; elles sont ainsi indiscernables. Au groupe de symétrie+groupe ponctuel qui décrit les propriétés de symétrie d'une seule couche, s'ajoute une simple symétrie de translation.
- b. Dans un deuxième mode, plus rare, deux lamelles successives sont superposables par une opération plus complexe associant translation et rotation autour de la direction de translation (ou symétrie par rapport à un plan contenant la direction de translation). Le groupe de symétrie spatial contient alors des éléments de symétrie non symmorphiques.

* Notons qu'à température non nulle, les fluctuations thermiques s'opposent à l'établissement d'un ordre périodique unidimensionnel infini.

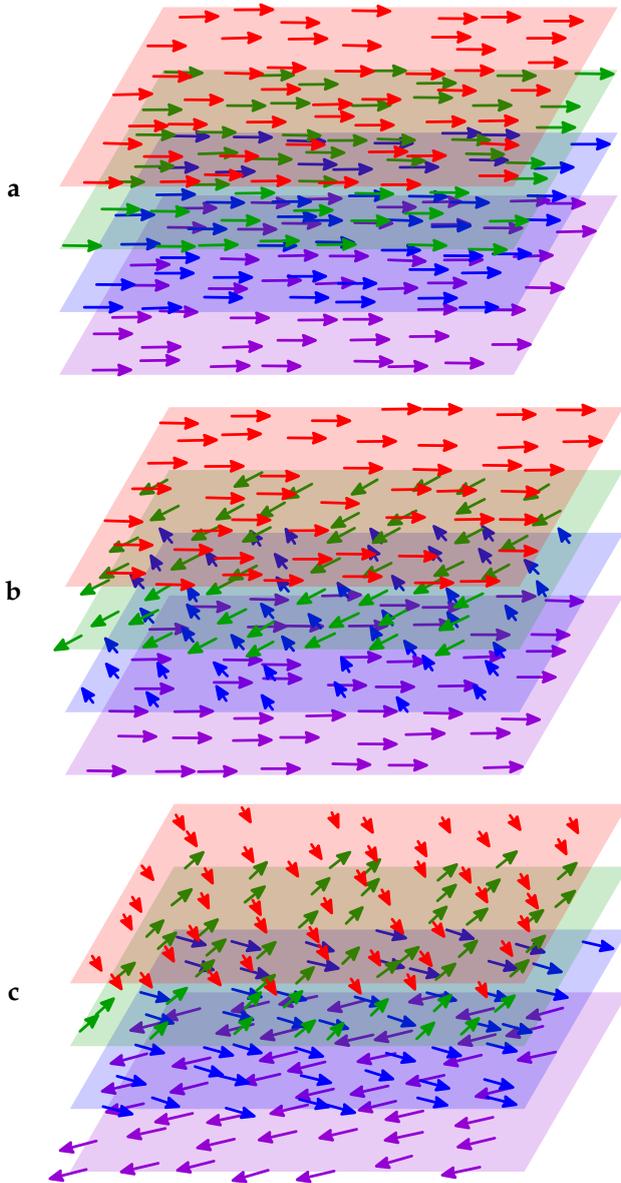


Figure 1.12 Trois exemples de mode d'empilement de lamelles anisotropes, parallèles et équidistantes. Chaque lamelle contient des objets anisotropes tous identiques et alignés autour d'une direction privilégiée. Si la projection du directeur, dans le plan des lamelles, est de module constant, son orientation autour de la normale aux plans lamellaires peut néanmoins varier lorsqu'on passe d'une couche à la suivante : (a) la direction d'alignement est la même pour toutes les lamelles ; (b) la projection du directeur (habituellement appelée C-directeur pour un thermotrope) tourne d'un angle fixe (ici 120°) lorsqu'on passe d'une lamelle à la suivante ; (c) l'orientation du C-directeur varie aléatoirement lorsqu'on passe d'une lamelle à la suivante. La fonction de distribution est isotrope autour d'un axe perpendiculaire aux lamelles.

- c. Enfin, dans un troisième mode, on pourrait introduire un désordre orientationnel dans le mode d'empilement des couches : la phase serait alors plus symétrique que chaque couche prise séparément.

En général, l'ordre orientationnel est uniforme et les phases smectiques sont faites de lamelles indiscernables (premier mode). Les phases smectiques de symétrie spatiale plus complexe sont exclusivement constituées de molécules de basse symétrie, par exemple ayant une chiralité. Dans ce qui suit, sauf mention particulière, nous supposons que les molécules sont toutes orientées dans la même direction (champ du directeur uniforme). La phase lamellaire la plus symétrique est la phase smectique A ; elle correspond à l'apparition d'un ordre périodique parallèle au directeur dans une phase nématique N uniaxe (**figure 1.13**). Les centres de gravité des objets ont une fonction de distribution périodique selon une seule direction, la fonction de distribution dans un plan perpendiculaire (à cette direction) n'est pas périodique. Cette phase est donc un empilement périodique de lamelles (ou couches smectiques) ayant une structure de type liquide bidimensionnel. Toutes les lamelles sont identiques. Dans la phase smectique A, le directeur est perpendiculaire aux plans smectiques.

La symétrie ponctuelle de la phase smectique A est donc $D_{\infty h}$ (ou D_{∞} avec des molécules chirales, appelée smectique A*). Cette symétrie est aussi celle de la phase lamellaire lyotrope fluide appelée généralement L_{α} .

Théoriquement, toute autre symétrie de rotation autour d'un axe normal au plan des couches est compatible avec l'existence d'une phase lamellaire, mais seuls la symétrie miroir et l'axe d'ordre 6 correspondent à des situations expérimentales clairement établies :

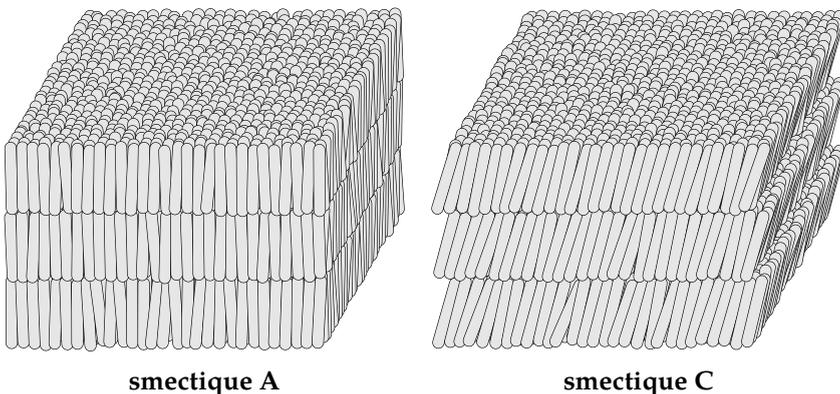


Figure 1.13 Les phases smectique A et smectique C d'objets en forme de bâtonnets (voir aussi Doucet, 1978 ; Ferguson, 1964).

- En partant d'une phase nématique N uniaxe, l'ordre périodique peut s'établir dans une direction faisant un angle défini non nul avec le directeur (**figure 1.13**). Cette phase, appelée smectique C, possède la symétrie C_{2h} et chaque couche a la structure d'un liquide bidimensionnel. Il y a superposition d'un ordre périodique et d'un ordre nématique N_{bx} biaxe. Le directeur est dans le plan de symétrie, mais est incliné par rapport à la normale aux couches. L'axe binaire est parallèle au plan des couches. (Si la molécule est chirale, il n'y a plus de plan de symétrie et le plan contenant le directeur tourne régulièrement d'une couche à la suivante ; cette phase est appelée smectique C*.)
- La symétrie d'ordre 6 n'est pas intrinsèque à la molécule mais peut être celle d'une assemblée compacte de molécules en rotation uniaxiale. Dans ce cas, les segments joignant entre eux les centres de masse d'une molécule donnée et de l'une de ses six proches voisines, gardent la même orientation moyenne dans tout l'échantillon, bien qu'il n'y ait pas de corrélation entre les positions de molécules éloignées appartenant à la même couche. Nous parlerons alors d'ordre orientationnel des « liens* ».†

Cette notion d'ordre orientationnel des liens peut être étendue : ainsi, si le directeur est incliné par rapport à la normale aux couches, la coordinence reste égale à six mais la symétrie de la phase est celle de la phase smectique C. Deux situations sont à considérer, selon que la composante du directeur dans le plan des couches est parallèle à un lien entre molécules premières voisines (NN), cas de la phase smectique I, ou deuxièmes voisines (NNN),‡ cas de la phase smectique F. Bien que le nombre de molécules premières voisines (et aussi deuxièmes voisines) reste toujours égal à six, les longueurs moyennes des liens sont inégales puisque le groupe de symétrie des phases smectique I et smectique F est identique à celui de la phase smectique C. (La maille « hexagonale » est donc distordue.)**

* En appelant lien le segment joignant les centres de masse de deux molécules.

† En anglais : *bond orientational order*.

‡ En anglais : *Nearest Neighbor and Next Nearest Neighbor*.

** Réciproquement, l'anisotropie due à l'inclinaison des molécules entraîne une anisotropie dans la distribution des directions des liens entre proches voisines. Un certain ordre orientationnel des liens existe donc également dans la phase smectique C. En outre, puisqu'à l'intérieur d'une même couche de la phase smectique C, chaque molécule est entourée en moyenne de six proches voisines, il est possible de passer continûment d'une situation identifiée comme étant smectique I (ou smectique F) à une phase réputée smectique C.

Le renouvellement constant des objets mésogènes a conduit à un enrichissement considérable du polymorphisme smectique. Nous nous contenterons de citer brièvement quelques exemples :

- Les molécules (ou autres objets) rectangulaires ou coudées (dites « bananes ») peuvent former des phases lamellaires de symétrie smectique fluide, orthorhombique, biaxe (D_{2h}).
- Dans le cas de molécules fortement dissymétriques, l'ordre orientationnel est matérialisé par un vecteur (dipôle longitudinal) et non par une direction. Pour les raisons énoncées ci-dessus, les deux directions opposées sont en général équiprobables. Toutefois, il peut apparaître une modulation périodique de l'orientation du dipôle longitudinal dans une direction parallèle aux couches. Si, comme cela a été expérimentalement observé, cette modulation ne modifie pas la distribution des centres de masse des molécules, les couches smectiques conservent leur identité, bien que le réseau périodique soit bidimensionnel. C'est le cas de la phase smectique A qui sera discuté plus loin.
- Lorsque la molécule porte un moment dipolaire transverse (perpendiculaire au directeur), la modulation de l'orientation du dipôle le long de la normale aux couches conduit à la formation de phases smectiques où seule l'orientation est modulée.

Les phases lamellaires lyotropes se classent en deux grandes catégories :

1. Lorsque les chaînes aliphatiques sont très désordonnées (ou fondues) la symétrie est celle de la phase smectique A (phase lyotrope L_α).
2. À basse température et pour une faible teneur en eau, la surface moyenne de la chaîne et son désordre conformationnel décroissent. Les interactions sont plus importantes à l'intérieur des bicouches et la portée de l'ordre positionnel augmentant, la symétrie des phases est abaissée (phases de type lyotrope L_β). Dans la phase lyotrope L_β , la chaîne est perpendiculaire au plan des couches et l'environnement est de symétrie sénnaire. Dans la phase lyotrope L'_β , les chaînes sont inclinées. Cette phase est donc l'analogie lyotrope de l'une des deux phases smectique I ou smectique F. Il semblerait qu'il puisse y avoir une phase similaire mais dépourvue d'axe binaire et de miroir. Il existe encore d'autres phases comme la phase lyotrope L_δ , de symétrie quadratique ($p4mm$). Enfin, des rubans peuvent se former si le désordre conformationnel des chaînes est modulé dans le plan des couches (phases lyotropes P_β et P'_β).

1.2.3 Les phases colonnaires

Les phases colonnaires sont des assemblées de cylindres formant des réseaux périodiques bidimensionnels. Ces cylindres sont de longueur infinie (à l'échelle des périodes du réseau). En conséquence, les fluctuations thermiques ne perturbent pas plus ce type de réseau que les réseaux cristallins.

Les cylindres étant de section limitée, il ne peut exister aucun ordre périodique positionnel à longue portée le long de l'axe des cylindres. La symétrie globale prend en compte trois éléments :

1. la forme des cylindres, c'est-à-dire celle de la section droite,
2. la symétrie interne au cylindre, c'est-à-dire celle qui résulte de la manière dont les molécules sont empilées dans la colonne, et enfin
3. la symétrie spatiale décrite par les éléments de symétrie non symmorphiques.

Revenons sur le problème de la symétrie du cylindre lui-même.

Dans les systèmes lyotropes, le caractère cylindrique est dû à la forme de l'interface qui sépare deux fluides qui ne sont anisotropes qu'en raison de cette interface, car les chaînes sont toujours à l'état fondu. Autrement dit, tout plan perpendiculaire à l'axe du cylindre est un plan de symétrie et la symétrie est celle d'objets plats disposés régulièrement sur un plan (17 groupes spatiaux bidimensionnels). Dans la plupart des cas, les cylindres ont une section circulaire et le réseau est hexagonal ($p6mm$). Si la section du cylindre est anisotrope, le réseau sera souvent rectangulaire centré ($c2mm$) ou oblique ($p2$).

Dans les systèmes thermotropes, on peut différencier plusieurs cylindres ayant la même section droite et une symétrie globale différente. Par exemple, on peut empiler des molécules en forme d'ellipses plates disposées perpendiculairement à l'axe du cylindre ou alors empiler des disques circulaires en les inclinant par rapport à l'axe du cylindre. Dans les deux cas, la section droite du cylindre sera elliptique. Mais dans le second cas, le directeur moléculaire n'est pas parallèle à l'axe du cylindre et il n'y a plus de plan de symétrie perpendiculaire à l'axe du cylindre. La diversité qui en résulte peut se décrire par les 80 groupes cristallographiques compatibles avec l'absence de périodicité le long de l'axe des cylindres. (Alexander & Herrmann, 1929 ; Hahn, 2006) Les trois phases les plus fréquentes sont représentées sur la **figure 1.14** ; expérimentalement, une dizaine de réseaux différents ont seulement été identifiés pour l'instant. Mais, d'ores et déjà, les transitions entre phases colonnaires sont diverses et il apparaît donc difficile de classer ces différentes phases les unes par rapport aux autres selon des critères indiscutables. Enfin, il semble vain de calquer la nomenclature des phases colonnaires sur celle des phases lamellaires, thermotropes et lyotropes.*

* Les phases nommées lyotrope R_α et lyotrope M_α sont ambiguës car elles peuvent désigner soit des réseaux 2D (rectangulaires centré ou oblique), soit des réseaux 3D (rhomboédrique ou

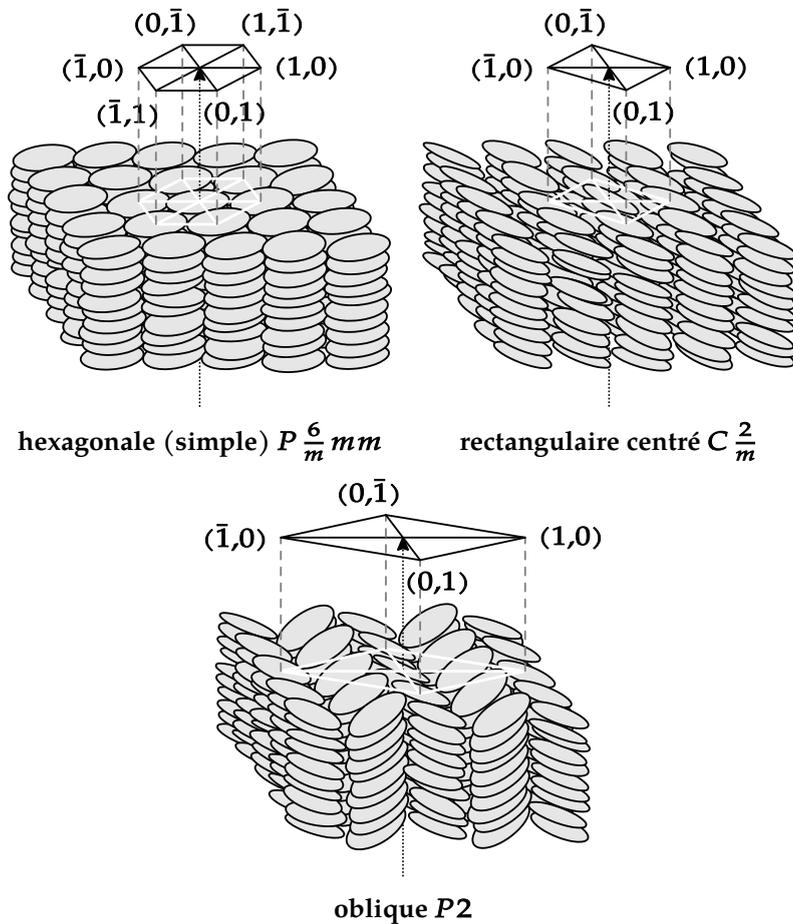


Figure 1.14 Différents exemples de structures de phases colonnaires. Les objets sont empilés les uns au-dessus des autres et forment des colonnes cylindriques ; les axes des cylindres s'assemblent sur un réseau périodique bidimensionnel. (a) Le directeur est parallèle à l'axe des colonnes (flèche en pointillé) qui forment un réseau achiral ($P \frac{6}{m} mm$) ; (b) le directeur est incliné par rapport à l'axe des colonnes et il a la même direction dans toutes les colonnes, le réseau est rectangulaire centré ($C \frac{2}{m}$) ; (c) le directeur est également incliné par rapport à l'axe des colonnes et l'angle d'inclinaison est le même pour toutes les colonnes mais il y a deux types de colonnes qui diffèrent par la direction du plan d'inclinaison. Le réseau oblique contient deux colonnes par maille qui se correspondent par un plan de symétrie avec glissement ($P2$).

1.2.4 Réseaux de défauts

Avant d'aborder la description succincte des mésophases appartenant à cette quatrième catégorie, nous pouvons ajouter quelques commentaires. Comme nous l'avons déjà souligné, les structures périodiques sont la conséquence d'une micro-ségrégation entre composantes amphiphatiques. Dans les mésogènes thermotropes, l'ordre orientationnel est lié à la forme des molécules. Ainsi, dans les phases smectiques ou colonnaires, la forme de la molécule et la géométrie de la phase (c'est-à-dire celle de l'interface séparant les deux milieux amphiphatiques) s'accordent. Ceci explique la relation

bâtonnet ↔ couche smectique
ou disque ↔ colonne.

Cependant, il existe des mésophases qui résultent d'un compromis entre les forces qui régissent l'ordre orientationnel et l'encombrement stérique qui affecte la forme de l'interface. Lorsque le compromis n'est plus possible, la structure est perturbée par des défauts qui se répartissent régulièrement lorsque leur densité augmente, formant ainsi des réseaux de défauts.

Ces réseaux de défauts se classent en deux catégories distinctes :

1. Dans une première catégorie, il s'agit de parois qui se développent dans une phase lamellaire. Ces parois parallèles et équidistantes découpent les lamelles en rubans dont la largeur est grande devant les distances entre molécules voisines. Lorsqu'il n'y a pas de torsion, les rubans sont tous parallèles entre eux et le réseau est bidimensionnel (par exemple, les phases lyotrope P_β et lyotrope P'_β sont de ce type).

On peut passer continûment d'un système où, parois d'une part et interfaces de l'autre sont nettement différenciées, aux phases colonnaires classiques définies par une interface fermée homogène et continue (**figure 1.15**). Si les interfaces se plissent, les zones courbées de lamelles successives s'emboîtent les unes dans les autres et forment ainsi un réseau de parois planes parallèles et équidistantes. Cette phase a d'abord été découverte dans les systèmes lyotropes et dénommée lyotrope P'_β . Si les interfaces deviennent cylindriques, la mésophase est constituée d'un milieu hydrophile tridimensionnel infini et d'un milieu hydrophobe divisé en un nombre infini d'objets identiques de section finie et de longueur infinie perpendiculairement au plan de la figure. En réalité, la variation de courbure est moins abrupte que ne le montre la vue très schématique de la **figure 1.15d**.

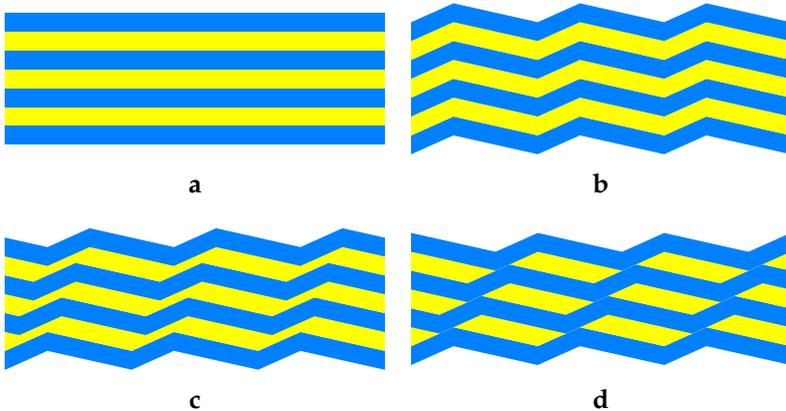


Figure 1.15 (en couleur dans la version numérique). Représentation schématique de la transformation progressive d'une phase lamellaire en une mésophase cylindrique. (a) Les deux milieux (hydrophobe en jaune/gris clair et hydrophile en bleu/gris foncé) sont séparés par des interfaces planes et parallèles entre elles ; (b) et (c) les interfaces séparant les deux milieux se plissent mais les deux milieux conservent la topologie du plan ; (d) les zones hydrophiles se rejoignent au centre de chaque paroi et les interfaces deviennent cylindriques.

2. Si la tendance à la torsion est importante, on peut avoir un empilement périodique hélicoïdal de rubans. Dans ce cas, la phase est traversée par un réseau de dislocations vis organisées en parois parallèles. Ces phases sont appelées smectiques avec joints de grains de torsion (ou smectiques TGB pour *Twist Grain Boundaries*). Dans cette catégorie des cristaux de défauts, le fluide s'organise autour de lignes ou de points singuliers formant un réseau cristallin tridimensionnel classique. Il y a deux types de cristaux de défauts :

- A. Dans le premier type, il existe des interfaces qui sont associées à une modulation de densité ; ces interfaces peuvent être fermées ou infinies et labyrinthiques. Les distances caractéristiques entre défauts sont comparables à la période smectique pour un thermotrope ou à l'épaisseur des bicouches pour une phase lyotrope.

Il est important de souligner la différence qui existe entre le solide moléculaire classique et un cristal d'interfaces. Pour ce dernier, l'organisation de type cristallin reste limitée aux interfaces, ce qui signifie que le désordre local est comparable à celui de la phase liquide isotrope. Ainsi, la position moyenne de la molécule est définie uniquement par rapport à celle de l'interface. En d'autres termes, la diffusion des molécules parallèlement à cette interface est aisée. Le désordre conformationnel des molécules est élevé et l'ordre orienta-

tionnel est essentiellement dû à la présence d'interfaces. En raison de ce désordre local, on observe fréquemment, du moins dans le cas de mésophases thermotropes, une transition directe de cette classe de phases vers un liquide isotrope classique. Puisque les dimensions linéaires de la maille se comparent à la distance entre deux interfaces voisines, chaque maille du réseau renferme plusieurs centaines de molécules. Ce nombre élevé n'est qu'un nombre moyen ; chaque molécule ne peut être individualisée (par sa conformation et sa position dans la maille), ce qui confirme l'idée de désordre.

- B. Le second type de cristaux de défauts peut se concevoir facilement en extrapolant ces notions à des réseaux de période encore plus grande. En effet, s'il s'agit de défauts liés à l'orientation des molécules, ceux-ci peuvent s'éloigner les uns des autres tout en continuant à former un réseau périodique tridimensionnel. Dans ce cas, l'ordre positionnel lié à la formation d'interfaces perd toute signification. Dans cette seconde catégorie, seul l'ordre orientationnel est organisé de manière périodique ; ce sont les phases bleues que nous avons mentionnées ci-dessus. Dans les deux cas, les propriétés de symétrie relèvent donc de la cristallographie classique. Toutefois, compte tenu du désordre positionnel et conformationnel des molécules, les phases sont le plus souvent de symétrie élevée : cubique, hexagonale, quadratique ou rhomboédrique. Les descriptions microscopiques de ces deux types de phases en termes de géométrie sont souvent très semblables.

1.3 Les objets mésogènes

Les entités élémentaires, bâtons, disques, etc. ; dimères et oligomères ; paires ioniques, reconnaissance moléculaire et mésomorphie, polyphiles, métallomésogènes ; les polymères thermotropes semi-flexibles linéaires ou en peigne ; copolymères à blocs ; tensioactifs, savons, lipides et sucres ; mélanges lyotropes particuliers (le « gonflement » et les co-tensioactifs) ; les objets rigides en solution : polypeptides, ADN, virus, entités minérales, etc.

La nature chimique des objets élémentaires constituant les mésophases est éminemment variable. Pour une revue exhaustive de tous les mésogènes connus ou possibles, nous renvoyons à des ouvrages spécialisés. (Goodby et al., 2014) Néanmoins, nous essayerons, dans ce qui suit, de donner quelques exemples permettant d'appréhender cette diversité dans l'architecture chimique, diversité qui peut influencer la structure des mésophases.

Nous avons vu ci-dessus qu'il y avait deux grandes classes de mésophases : les mésophases thermotropes et lyotropes. Ces classes sont d'habitude constituées de molécules spécifiques. Un autre type de division oppose petites molécules, de masse relativement faible, et polymères. Ceci conduit à envisager quatre classes d'objets élémentaires mésogènes.

1.3.1 Petites molécules thermotropes

Les molécules mésogènes thermotropes sont, dans leur grande généralité, organiques (ou organométalliques). Leur architecture chimique est le plus souvent complexe. Ces molécules sont, à l'état mésomorphe, plus ou moins flexibles. Cette flexibilité, qui est à l'origine du caractère fluide de la mésophase, découle du désordre conformationnel. Les propriétés d'anisotropie sont une conséquence des interactions anisotropes entre molécules. Ces interactions se traduisent au niveau de l'architecture moléculaire par les deux concepts de forme et d'amphipathie. Ces trois propriétés de désordre conformationnel, de forme et d'amphipathie sont réunies dans un schéma type : sur un noyau rigide ou de flexibilité limitée, le cœur, sont greffées des chaînes flexibles. En outre, ces deux éléments sont anisotropes. Le noyau rigide est le plus souvent constitué de cycles phényles associés entre eux, tandis que la composante flexible est essentiellement de nature paraffinique. La forme globale résulte de la forme du cœur et du mode de répartition des points d'ancrage des chaînes aliphatiques. Celles-ci sont le plus souvent saturées et allongées, c'est-à-dire plus ou moins linéaires.

Les mésogènes en bâtonnet, de loin les plus nombreux, sont constitués de cycles phényles (le plus souvent deux ou trois) liés entre eux en para- par divers groupes simples, voire par une simple liaison. Les phényles terminaux portent à leur extrémité para- des chaînes linéaires paraffiniques plus ou moins longues. Plus ces chaînes sont courtes, plus la phase nématique N est stabilisée. Quelques exemples sont représentés dans la **figure 1.16**.

Diverses modifications de ce schéma type sont envisageables :

- *au niveau de la constitution du cœur*, par le greffage latéral de groupes ou d'atomes peu encombrants (méthyles, halogènes, nitro, etc.), ou bien, en remplaçant un des s par un cyclohexyle, un cubane, un hétérocycle, etc.
- *au niveau du contenu en chaînes flexibles*, la modification la plus courante consiste à remplacer l'une d'entre elles par un groupe polaire, le plus souvent $-C\equiv N$ ou $-NO_2$.

Les mésogènes en disque possèdent un cœur plat (par exemple un noyau polyaromatique) portant des chaînes paraffiniques greffées sur sa périphérie. Plus que la longueur des chaînes, c'est leur nombre qui assure le caractère mésogène de la molécule. De fait, le nombre optimal de chaînes greffées est fonction du diamètre du cœur. Dans ce cas des mésogènes discoïdes, les conditions nécessaires pour stabiliser la phase nématique N ne semblent pas pouvoir être définies aussi simplement que dans le cas précédent.

La distinction entre molécules plates et molécules longues n'est pas toujours évidente. Il faut en fait considérer une forme moyenne résultant de la mise en rotation autour d'un axe privilégié. Parfois, l'objet constitutif de la mésophase n'est pas la molécule isolée.

Ainsi, les acides para-alkoxybenzoïques sont mésogènes car les liaisons hydrogènes entre groupes carboxyliques conduisent à des dimères de forme allongée.

De même, les mésogènes portant un dipôle électrique longitudinal terminal, tels que les alkyloxycyanobiphényles, s'organisent tête-bêche dans les mésophases.

Par ailleurs, certains sucres, même s'ils ne portent qu'une seule chaîne, forment des phases en colonnes. Les interactions labiles, telles celles mises en jeu dans la liaison hydrogène, permettent d'associer deux entités différentes et complémentaires. Prises séparément, ces entités peuvent n'avoir aucun caractère mésogène mais leur mélange peut être mésomorphe pour une composition définie. Il s'agit d'une application du concept très général de reconnaissance moléculaire au cas particulier du mésomorphisme.

De nombreux mésogènes s'écartent plus ou moins notablement de ces deux schémas de base. Il est ainsi possible de modifier soit la forme des objets, soit la nature des interactions. Une des modifications de forme les plus courantes consiste à introduire une *asymétrie intrinsèque* (chiralisation) au niveau de l'environnement d'un atome (carbone, soufre ou métal) pour favoriser les organisations torsées. On peut aussi modifier la forme en agissant sur le nombre de chaînes et sur la répartition de leurs points d'attache sur le cœur. Ces paramètres ont une grande influence sur la nature des mésophases. En particulier, cela permet d'obtenir des mésogènes dont la forme est intermédiaire entre disque et bâton et qui, de ce fait, ont un polymorphisme hybride. Il est aussi possible d'agir sur la nature des interactions par l'introduction de dipôles ou par une localisation des charges électriques (paires d'ions et complexes à transfert de charge). Les liaisons hydrogènes peuvent remplacer les liaisons covalentes. Ainsi, les sucres sont un résér-

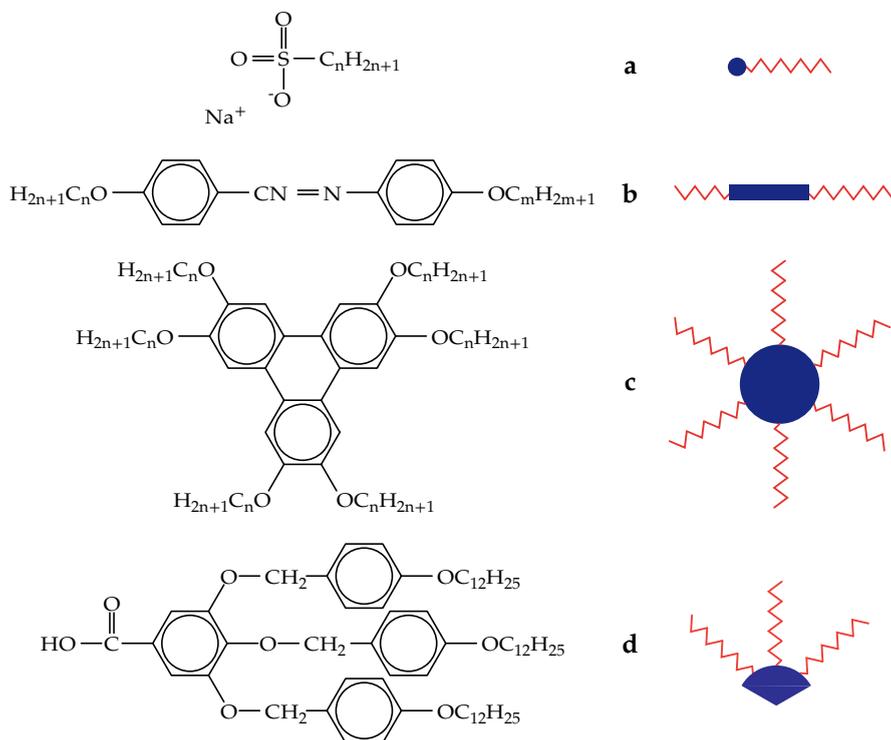


Figure 1.16 (en couleur dans la version numérique). Quelques exemples de molécules mésogènes. À gauche, formules chimiques de : (a) une molécule de tensioactif ionique générant des mésophases lyotropes ; (b) une molécule mésogène thermotrope en forme de bâtonnet ; (c) une molécule thermotrope en forme de disque ; (d) une molécule dont la forme n'est ni un disque ni un bâtonnet. Non seulement cette molécule forme par elle-même une mésophase colonnaire hexagonale (simple) mais elle peut aussi être greffée sur des fragments moléculaires de formes diverses et engendrer ainsi une grande variété de mésophases (voir Malthête, Collet & Levelut, 1989).

À droite, en vis-à-vis, figurent des représentations schématiques de ces trois catégories d'objet. La représentation de ces molécules utilise la convention de couleurs/niveau de gris suivante : bleu/gris foncé pour la partie cœur rigide et rouge/gris clair pour les chaînes aliphatiques. (Par la suite nous choisirons généralement la même convention pour représenter les deux milieux aromatique et aliphatique.)

voir particulièrement important de substances mésomorphes. En ajoutant aux deux composants habituels un troisième de nature différente — métal, chaîne perfluorée, groupes siloxanes — l'antagonisme des différents composants peut conduire à modifier l'organisation des mésogènes. On parle alors de polyphiles. En particulier, la formation d'entités organométalliques permet non seulement de varier la nature des interactions mais aussi de bâtir des objets de formes différentes.

Parmi les tentatives de diversification des formes, il en est une qui consiste à lier entre elles de manière covalente deux entités de forme simple. Il est possible d'unir des ligands allongés par un lien rigide ou flexible, plus ou moins complexe, soit bout à bout, soit transversalement. Dans ce cas, la nature chimique et la flexibilité du lien ont une influence sur les propriétés mésomorphes du composé obtenu. Des disques peuvent aussi être liés deux à deux par un lien parallèle ou perpendiculaire à leur plan. Le lien peut renforcer, voire induire le mésomorphisme, mais il peut aussi avoir une influence défavorable. Toutefois, la nature smectique ou colonnaire des mésophases du « dimère » reste en général fonction de la forme du « monomère » (respectivement bâtonnet ou disque).

1.3.2 Polymères thermotropes

Les molécules mésogènes existent aussi sous la forme de polymères ou parfois d'oligomères cycliques. Pour obtenir des mésophases thermotropes, il faut conserver une certaine flexibilité au polymère. Il y a deux façons de construire un polymère thermotrope à partir de ligands mésogènes (voir **figure 1.17**) :

1. On peut les incorporer à la chaîne macromoléculaire de base (*polymère en ligne*). Les cœurs (disques ou bâtonnets) sont alors séparés par des liens flexibles de type paraffinique. Si le cœur est un bâtonnet, le directeur est parallèle à l'axe de la chaîne. Il est au contraire perpendiculaire à cet axe si le cœur a une forme de disque. Faisant exception à la règle de flexibilité énoncée ci-dessus, il existe des polymères mésomorphes de phtalocyanine (forme disque) dans lesquels la chaîne rigide et parallèle au directeur passe par le centre des disques.

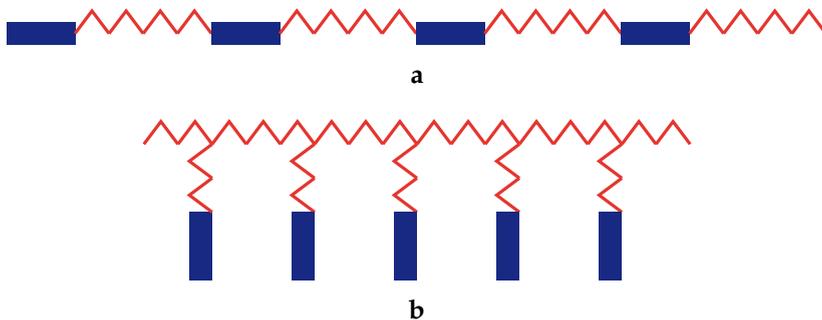


Figure 1.17 (en couleur dans la version numérique). Polymères cristaux liquides. (a) en ligne ; (b) en peigne.

2. Il est aussi possible de greffer latéralement les groupes mésogènes sur un squelette macromoléculaire classique polyacrylate, polysiloxane, etc. (on parle alors de *polymère en peigne*). Un lien flexible, en général une courte chaîne paraffinique, appelé « espaceur », est interposé entre le cœur rigide mésogène et le squelette macromoléculaire. Cet espaceur a pour rôle de supprimer ou de réduire les contraintes qu'exerce la conformation du squelette sur l'organisation des groupes mésogènes. Par conséquent, il influe fortement sur les propriétés mésomorphes du polymère. D'autres courtes chaînes paraffiniques sont fixées, par une de leurs extrémités, sur la partie rigide du groupe mésogène, leur autre extrémité restant libre. Le nombre de ces chaînes varie avec la forme (disque ou bâtonnet) de cette partie rigide et aussi selon la position du point de fixation de l'espaceur sur le groupe mésogène.

Il est aussi possible d'associer de manière régulière les deux modes d'insertion des groupes mésogènes ou de réticuler ces polymères pour produire des élastomères cristaux liquides. Enfin, certains polymères tels les alkylsiloxanes sont mésomorphes, bien que ne comportant pas de groupes mésogènes « classiques ».

Les copolymères diblocs ont pour formule chimique $(A)_m - (B)_n$ où A et B sont des monomères quelconques. (Hamley, 1998) La formation de mésophases est alors une conséquence de l'incompatibilité entre les deux blocs $(A)_m$ et $(B)_n$. Cette incompatibilité, d'autant plus marquée que la taille des blocs est grande, induit une micro-séparation de deux milieux désordonnés. La géométrie des interfaces séparant les composantes A et B varie selon la taille et la nature des deux blocs de manière très similaire à celle des interfaces séparant les deux milieux constitutifs d'une phase lyotrope.

1.3.3 Petites molécules lyotropes

Les mésophases lyotropes sont constituées par un mélange de molécules amphiphiles avec un solvant. Le solvant est un liquide classique (isotrope) qui a une affinité particulière pour une des composantes de la molécule amphiphile. Dans la majorité des cas, les phases lyotropes sont des solutions *aqueuses* de molécules constituées de deux parties antagonistes, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile.

Ces molécules ont tendance à former un film à la surface eau/air. En effet, les parties hydrophiles sont immergées tandis que les parties hydrophobes, localisées dans l'air, forment une couche distincte. Il en résulte un abaissement de la tension superficielle, d'où le qualificatif de tensioactif attribué

à ce type de composé. La partie hydrophobe est composée de chaînes aliphatiques et a, de ce fait, une affinité pour les hydrocarbures, les graisses, etc. Ces molécules sont donc aptes à solubiliser les graisses (pouvoir détergent), ce qui explique leur importance industrielle. La partie hydrophile est très souvent polaire et ionisable. Le tensioactif peut porter une charge négative (par exemple, les sels d'acides gras ou savons), ou positive (par exemple, les dérivés à tête polaire ammonium). Il existe aussi des tensioactifs non polaires dont les parties hydrophiles sont constituées par exemple d'oligomères de polyoxyéthylène plus ou moins volumineux. Les chaînes hydrophobes sont paraffiniques ou incomplètement saturées et le caractère amphiphile augmente avec la longueur de ces chaînes. Il y a le plus souvent une ou deux chaînes par molécule.

Par ailleurs, nombre de molécules biologiques sont amphiphiles et forment des mésophases aqueuses. Les phospholipides qui sont des constituants de base des membranes des cellules ou des diverses organelles (noyau, etc.) en forment un exemple. Souvent, bien que la partie hydrophile soit ionisable, les charges des deux signes restent liées par une liaison covalente (la lécithine ou phosphatidylcholine). Les lipides biologiques ont, en grande majorité, deux chaînes hydrophobes (trois chaînes pour les triglycérides).

Il est parfois possible d'augmenter considérablement la proportion d'eau dans le mélange sans modifier la nature de la mésophase (phénomène appelé « gonflement »). Par ajout d'hydrocarbures, on peut augmenter de la même manière le volume de matière hydrophobe.

À l'opposé, certains mésogènes lyotropes, par exemple les lécithines ou certains savons, présentent, en l'absence de tout solvant, un polymorphisme thermotrope qui peut être parfois assez riche. Notons à ce propos que la distinction entre thermotropes et lyotropes n'est pas toujours évidente. En effet, certaines espèces chimiques comme les sucres ou les paires ioniques qui sont étudiées pour leurs mésophases thermotropes, sont susceptibles de se dissoudre dans certains solvants polaires tout en conservant leur caractère mésomorphe. De même, l'ajout de paraffines en quantité non négligeable permet de gonfler certaines phases thermotropes. Les mésophases de copolymères diblocs gonflent également en présence d'un solvant d'une de leurs composantes. Enfin, notons que certaines paires d'ions sont stabilisées par la présence d'une molécule d'eau qui reste fortement liée au composé. On peut alors considérer ces composés comme thermotropes bien que contenant de l'eau.

1.3.4 Polymères lyotropes

Certains polymères sont solubles dans un solvant polaire et forment alors des mésophases lyotropes. C'est le cas, par exemple, des polymères en peigne synthétisés à partir de monomères amphiphiles. Il existe aussi des polymères linéaires peu flexibles qui ne forment des mésophases qu'en présence de solvant. Ainsi, les qualités des fibres de Kevlar™ découlent des propriétés mésomorphes du mélange Kevlar™:acide sulfurique. (Kwolek, Morgan, Schaeffgen & Gulrich, 1977) On obtient en effet des fibres de macromolécules très bien orientées en extrudant ce mélange nématique N.

De plus, comme nous l'avons signalé à propos des phases nématiques, il existe une grande variété d'objets rigides anisotropes susceptibles de former des suspensions colloïdales mésomorphes. La plupart d'entre eux sont des cylindres très allongés qui forment essentiellement des phases nématiques. Des polymères issus du domaine de la biologie comme les polypeptides (PBLG) ou l'ADN, des polymères classiques tels le xanthane, ou des cristallites anisotropes de cellulose et de chitine en sont des exemples. (Belamie, Davidson & Giraud-Guille, 2004 ; Livolant & Leforestier, 1996 ; Robinson, 1961) Des virus linéaires qui sont des assemblages de protéines — par exemple, le virus de la mosaïque de tabac (TMV) — présentent aussi des phases nématiques. (Dogic & Fraden, 2006 ; Grelet, 2014) Ils ont été très étudiés car leur très faible polydispersité en fait de bons systèmes modèles pour tester les théories de la transition de phases isotrope/nématique N.

Enfin, des entités minérales en forme de disques (argiles, gibbsite, $H_3Sb_3P_2O_{14}$, etc.), de rubans (V_2O_5), de fils moléculaires ($Li_2Mo_6Se_6$, imogolite, etc.), ou de cristallites anisotropes (boehmite, goethite, rutile, etc.) en suspension dans des solvants peuvent également former des mésophases. (Davidson & Gabriel, 2005 ; Lekkerkerker & Vroege, 2013) Ces entités peuvent être stabilisées dans des solvants apolaires en les greffant de brosses de polymères ou dans des solvants polaires en exploitant leur caractère polyelectrolyte.

Chapitre 2

Méthodes d'investigation

2.1 Détermination de la nature d'une mésophase

Pour identifier les mésophases d'un nouveau composé (corps pur ou mélange plus ou moins complexe), il est tout d'abord nécessaire, dans une première étape, d'en connaître le nombre et leur séquence. On établit ainsi un *diagramme de phases* qui définit certaines caractéristiques thermodynamiques : domaine d'existence d'une phase donnée et nature des transitions entre phases.

L'étude des propriétés physiques de ces phases permet souvent une première approche de leur structure. Par exemple, nous avons montré dans le chapitre précédent comment la réponse à la pression permettait de mettre en évidence les symétries du système. De manière plus générale, lorsqu'il est soumis à une contrainte, tout matériau réagit en fonction de l'intensité de cette contrainte. Si le matériau est anisotrope, le coefficient de réponse ou susceptibilité varie avec la direction de la contrainte. Ainsi, l'indice de réfraction de la lumière varie en fonction de la direction du faisceau lumineux et de l'orientation du champ électrique oscillant (polarisation) qui caractérise la lumière. Ces variations reflètent les propriétés de symétrie du cristal ou de la mésophase. En particulier, deux faisceaux dont les vibrations électriques sont polarisées dans deux directions perpendiculaires se propagent généralement à des vitesses différentes et voient donc deux indices différents. Ce phénomène est appelé la *biréfringence* (Born & Wolf, 1999). Sans rentrer dans le détail de la théorie de la propagation de la lumière dans un milieu anisotrope, notons que l'observation optique en lumière polarisée constitue un moyen puissant d'investigation des mésophases qui sont généralement transparentes pour la lumière visible. Cette méthode permet de déterminer l'orientation des molécules (ou plus exactement du directeur) dans un échantillon mésomorphe d'épaisseur constante, confiné entre lame et lamelle. On distingue ainsi des zones d'orientation uniforme et des régions où le directeur change de direction plus ou moins rapidement. Il est alors possible d'identifier chaque phase par les défauts caractéristiques qui forment sa *texture* (Dierking, 2006). Ces défauts peuvent être des régions localisées autour desquelles l'ordre orientationnel varie rapidement (points singuliers et lignes de disinclinaisons) ou alors ils peuvent être le siège de perturbations brutales de l'ordre périodique (lignes de disloca-

tions) (Friedel, 1956 ; Kléman, 1977 ; Nabarro, 1987). Ces lignes de disinclinaisons ou de dislocations se regroupent parfois sur des surfaces appelées parois ou *jointes de grains*. Ces défauts sont spécifiques d'un type d'organisation et l'examen de substances mésomorphes en lumière polarisée a permis de comprendre les structures des premières mésophases nouvellement découvertes.* Toutefois, l'utilisation de la lumière visible ne permet pas, en général, de sonder la matière à des échelles inférieures au micromètre. Il est alors nécessaire de se tourner vers d'autres moyens d'investigation pour obtenir une image de la matière à l'échelle des atomes.

Les techniques d'étude de la matière condensée utilisant des sondes diverses permettent une investigation locale (imagerie) ou bien interférentielle (diffraction). Dans ce dernier cas, l'onde interagissant avec la matière peut être renvoyée dans différentes directions de l'espace (diffusion). Ce sont les interférences entre faisceaux de même longueur d'onde, diffusés par différents centres, qui modulent l'amplitude diffusée suivant la direction. Par conséquent, il existe une relation entre cette amplitude et la répartition des centres diffusants dans la matière. Les phénomènes d'interférences donnent lieu à une modulation importante lorsque les différences de phase entre les ondes diffusées par deux centres diffusants voisins sont grandes. Il faut donc que la longueur d'onde du rayonnement soit comparable à la distance qui sépare deux centres diffusants proches voisins. Dès leur découverte en 1889, les rayons X (c'est-à-dire les ondes électromagnétiques de longueur d'onde comparable aux distances inter-atomiques) se sont avérés être un outil précieux, et quasiment indispensable, pour l'étude structurale de la matière condensée sous toutes ses formes. Par ailleurs, une onde plane étant associée à tout faisceau de particules se déplaçant de manière homogène et à vitesse constante, les faisceaux d'électrons et de neutrons sont aussi utilisés dans l'analyse des structures. La loi de correspondance entre la distribution des atomes dans la matière (structure) et les amplitudes des ondes diffusées dans les directions de l'espace (fonction de diffraction) est générale. La description des principes de base et le développement des lois de la diffraction dans divers cas particuliers sont décrits dans de nombreux ouvrages de référence (Guinier, 1956 ; Kittel & McEuen, 2005, 2007 ; Warren, 1969, 1990). Nous nous contenterons donc ici de rappeler brièvement quelques résultats fondamentaux et renvoyons le lecteur à ces ouvrages pour un exposé plus complet des principes de la diffraction.

* De même, l'observation des formes cristallines macroscopiques avait permis aux premiers cristallographes d'avoir une connaissance très précise de l'organisation des atomes dans les corps solides simples (Haüy, 1784).

2.2 Interaction rayonnement–matière

Absorption, diffusion élastique ou inélastique, diffraction ; le rayonnement électromagnétique : relations de dispersion, polarisation, lumière visible et rayons X ; les neutrons : nature des interactions, contraste isotopique, importance de la diffusion incohérente ; les électrons : contraste d'absorption, diffraction ; difficultés pratiques.

Lorsqu'on envoie un rayonnement quelconque sur la matière, une partie se propage sans modification aucune, le reste étant absorbé ou diffusé. La diffusion peut être *élastique*, si l'énergie de la particule associée à ce rayonnement n'est pas modifiée, ou *inélastique* dans le cas contraire.

Chaque rayonnement sera caractérisé par sa longueur d'onde, son énergie et sa section efficace de diffusion. Ces trois paramètres définissent respectivement l'échelle spatiale à laquelle est « vue » l'organisation, l'échelle temporelle des déplacements qui pourront être détectés et l'intensité du phénomène de diffusion. Ainsi, chaque rayonnement permettra de découvrir certains aspects particuliers de la matière. Dans le cas des cristaux liquides, l'utilisation de rayonnements électromagnétiques de longueurs d'onde variées (des rayons X à la lumière visible) permet de révéler des aspects différents de la structure des mésophases. La diffraction des neutrons et des électrons est plus difficile à mettre en œuvre mais apporte à la connaissance des structures un éclairage particulier.

2.2.1 Les rayons X

Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un atome, il interagit de manière quasi instantanée avec les électrons entourant le noyau. Dans le cas d'une interaction élastique avec un électron, même lié, celui-ci peut être assimilé à un électron libre vibrant à la fréquence du champ électrique excitateur et émettant à son tour un rayonnement électromagnétique de même fréquence et de direction éventuellement différente. L'amplitude et la direction du champ électrique du rayonnement ainsi diffusé par un électron sont données par la formule de Thomson. Pour un rayonnement incident se propageant dans une direction \vec{X} et défini par le champ électrique \vec{E}_0 , l'amplitude du rayonnement diffusé à la distance r de l'électron dans la direction \vec{Y} sera :

$$E_{\sigma} = E_0 \frac{r_e}{r}$$

$$E_{\pi} = E_0 \frac{r_e}{r} \cos 2\theta. \quad (2.1)$$

L'indice σ s'applique si \vec{E}_0 et, par conséquent \vec{E} , sont perpendiculaires au plan (\vec{X}, \vec{Y}) ; l'indice π s'applique si \vec{E}_0 et \vec{E} sont parallèles au plan (\vec{X}, \vec{Y}) , 2θ étant l'angle entre les directions \vec{X} et \vec{Y} (**figure 2.1**). Le rayon « classique » de l'électron, r_e , est égal à $2,82 \times 10^{-6}$ nm. L'intensité d'un rayonnement est proportionnelle au carré de l'amplitude. La section efficace d'un électron est donc de $7,90 \times 10^{-26}$ cm².

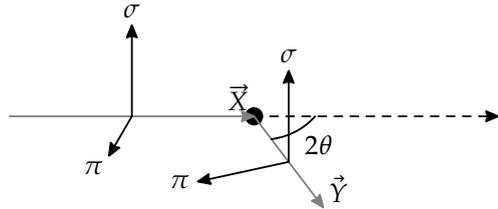


Figure 2.1 Diffusion des rayons X par un électron libre représenté ici par le point noir ; les faisceaux incident et diffusé (flèches en grisé) sont dans le plan de diffusion horizontal.

Dans l'approximation de Thomson, les amplitudes des ondes diffusées sont identiques pour tous les électrons de l'atome et seules les phases dépendent des positions des électrons.* Les ondes diffusées par le nuage électronique d'un atome vont donc interférer entre elles. L'amplitude diffusée par un atome isolé sera proportionnelle à celle diffusée par un électron libre et dépend de l'angle de diffusion. Le facteur de proportionnalité, appelé facteur de diffusion atomique, est aussi une fonction de l'angle de diffusion.

Lorsque l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau diffracté tend vers zéro, il n'y a plus de différence de phase entre les ondes diffusées par les différents électrons. Le facteur de diffusion atomique est alors égal au nombre d'électrons de l'atome, c'est-à-dire à son numéro atomique Z . Au fur et à mesure que l'angle 2θ augmente, le facteur de diffusion atomique décroît (**figure 2.2**). Ce facteur varie en fonction de la quantité $(2 \sin \theta) / \lambda$ (λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé) ; les valeurs du facteur de diffusion atomique d'un atome ou d'un ion donné sont calculables et tabulées.

Un photon X peut être diffusé de façon inélastique et échanger une petite partie de son énergie avec un électron, modifiant ainsi l'énergie cinétique de

* En fait, les électrons de cœur sont en interaction forte et ne peuvent pas être vraiment considérés comme libres. Le nombre effectif d'électrons en interaction avec les rayons X s'en trouve diminué d'un nombre appelé $\Delta f'$. Ce facteur est important pour les atomes lourds ou lorsqu'il y a un phénomène d'absorption résonnante (voir ci-après).

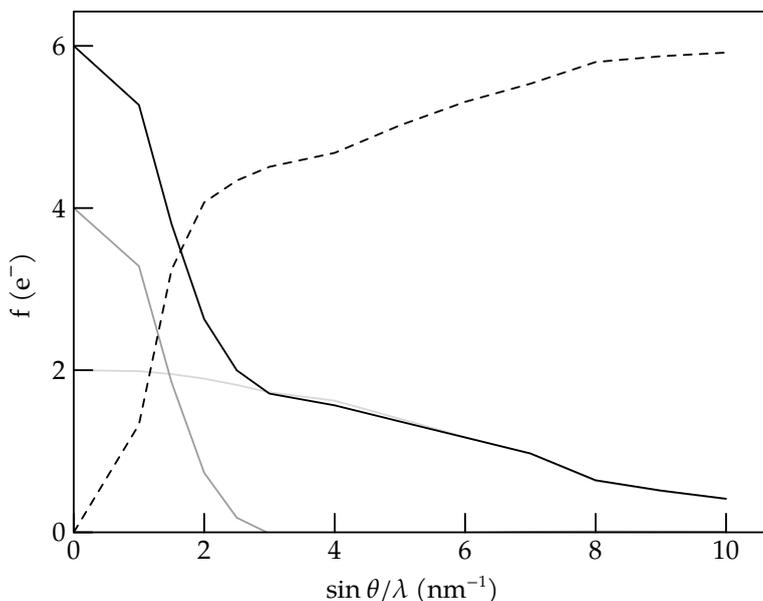


Figure 2.2 Facteur de diffusion atomique cohérent (ligne continue) et incohérent (ligne tiretée) du carbone ($Z = 6$), en électrons équivalents, en fonction de $\sin \theta / \lambda$ (calculs de McWeeny, 1954). La contribution des électrons de valence (en gris foncé) à la diffusion cohérente n'est importante qu'aux petits angles ; la diffusion aux grands angles est dominée par la contribution des électrons de cœur (en gris clair).

l'électron. Cette diffusion inélastique est *incohérente* (il n'y a pas de relation entre les phases des ondes diffusées par les différents électrons) et est appelée l'effet Compton. Remarquons qu'il est difficile de mesurer le transfert d'énergie entre un atome avec son cortège électronique et un photon X car l'énergie cinétique des atomes reste très petite devant celle du photon.

Le processus d'absorption le plus important est l'effet photoélectrique : un photon peut arracher un électron à un atome et donc l'ioniser, pourvu que son énergie dépasse l'énergie de liaison de l'électron au noyau. L'effet photoélectrique est responsable de sauts observés dans la dépendance, en fonction de l'énergie des rayons X, de l'intensité absorbée par un échantillon de composition et d'épaisseur donnée. Les énergies correspondant à ces discontinuités d'absorption (ou seuils) sont caractéristiques de chaque atome (**figure 2.3**). Pour un atome donné, on aura autant de valeurs de seuil que de niveaux d'énergie des électrons. Dans le domaine d'énergie des rayons X, il s'agit des niveaux des électrons des couches les plus profondes, donc ces niveaux sont peu modifiés par les liaisons chimiques de l'atome avec ses voisins.

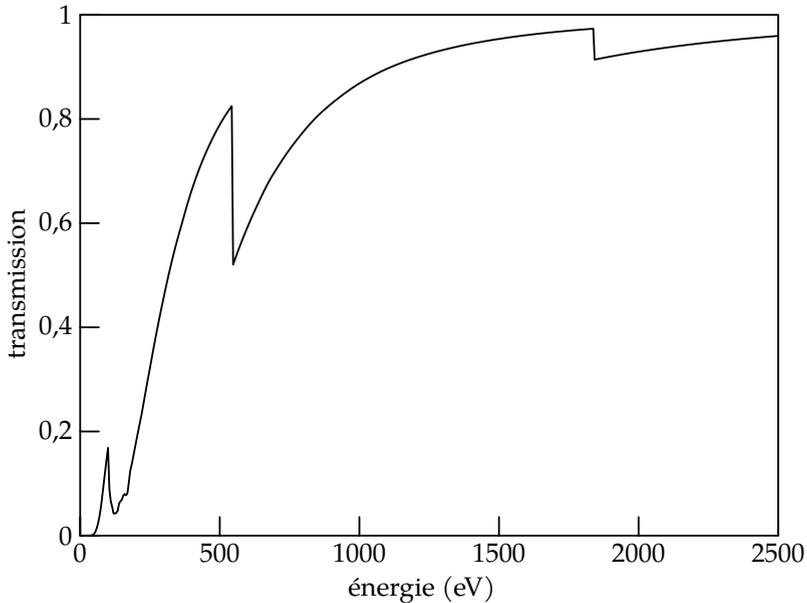


Figure 2.3 Variation du facteur de transmission d'une lame de silice de $0,2 \mu\text{m}$ d'épaisseur en fonction de l'énergie du photon.

Toutefois, l'interaction photon-matière au voisinage d'un seuil d'absorption donne lieu à un ensemble de processus complexes qui permettent de sonder la matière :

- L'atome excité par un photon revient à son niveau fondamental grâce à des transferts d'électrons depuis les couches externes vers le niveau laissé vacant. Le gain d'énergie de l'électron est accompagné de l'émission d'un photon d'énergie correspondante. Il s'agit là du phénomène de *fluorescence* et l'analyse de l'énergie des photons émis ainsi permet de connaître la composition atomique du matériau (Als-Nielsen & McMorrow, 2011 ; Hippert, 2006).
- Si l'énergie du photon incident est supérieure à celle du seuil, l'électron éjecté acquiert une certaine énergie cinétique. Cet électron est diffusé par les atomes voisins de l'atome excité, ce qui provoque des modulations du facteur de transmission en fonction de l'énergie du faisceau incident sur quelques centaines d'électron-volt au-delà du seuil. L'analyse de ces modulations renseigne sur la distribution des atomes proches voisins

de l'atome excité. Cette technique est appelée EXAFS* (figure 2.4a).

- Il est aussi possible d'estimer l'influence des liaisons chimiques sur l'état électronique par une étude spectroscopique du voisinage immédiat à quelques eV de l'énergie de seuil (XANES)[†]
- L'absorption modifie la répartition des électrons autour du noyau ; le facteur de diffusion atomique sera donc lui aussi modifié. La relation entre ces deux phénomènes est liée au caractère électromagnétique des rayons X : la loi de propagation de l'onde est décrite par une susceptibilité complexe, le coefficient d'absorption et le facteur de diffusion atomique sont respectivement les composantes réelle et imaginaire de cette susceptibilité. Par conséquent, ces deux composantes sont liées par une relation de type Kramers-Krönig. À une discontinuité de l'absorption, il correspond une diminution du facteur de diffusion atomique accom-

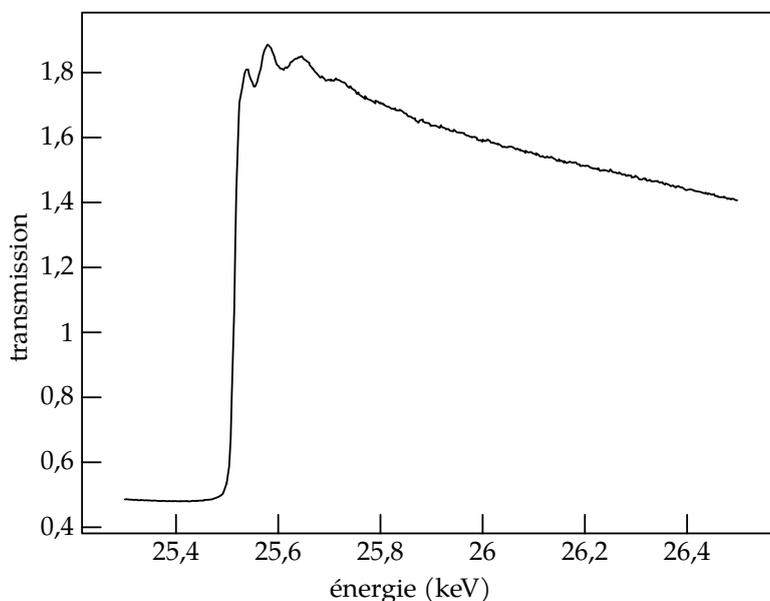


Figure 2.4 Mesure du facteur de transmission du composé mésogène $AgSC_{10}H_{21}$ (cf. Baena, Espinet, Lequerica & Levelut, 1992) en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X. Cette mesure — résultats non publiés, communication privée de Guillon, Levelut et Sadoc — a été effectuée dans la phase cristalline (à 126 °C) au voisinage du seuil d'absorption $Ag K_{\alpha}$ des atomes d'argent. Les oscillations sont caractéristiques de l'environnement proche des atomes d'argent.

* En anglais, EXAFS: Extended X-ray Absorption Fine Structure.

† En anglais, XANES: X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy.

pagnée d'un changement de phase de l'onde diffusée. Cette diminution est en général de plusieurs unités (voire plusieurs dizaines) en nombre d'électrons équivalents et n'est importante que dans une bande étroite d'énergie autour du seuil d'absorption de l'atome considéré (**figure 2.5**). Ainsi, on peut modifier le rapport des sections efficaces de diffusion de deux atomes différents en modifiant l'énergie du faisceau. On parlera de diffusion résonnante, ou encore de diffusion anormale.

- De plus, si la structure électronique est perturbée par l'absorption d'un photon, l'atome devient plus facilement polarisable. La polarisation du faisceau diffracté peut être différente de celle prédite par la formule de Thomson. En conséquence, au voisinage d'un seuil d'absorption d'un atome donné, l'amplitude et la direction de la polarisation de l'onde diffusée par cet atome varient avec l'orientation du nuage électronique de l'atome. En d'autres termes, le facteur de diffusion est un tenseur de rang 2 et on peut donc parler de *biréfringence X*.

En effet, le facteur de diffusion atomique et l'indice de réfraction sont liés

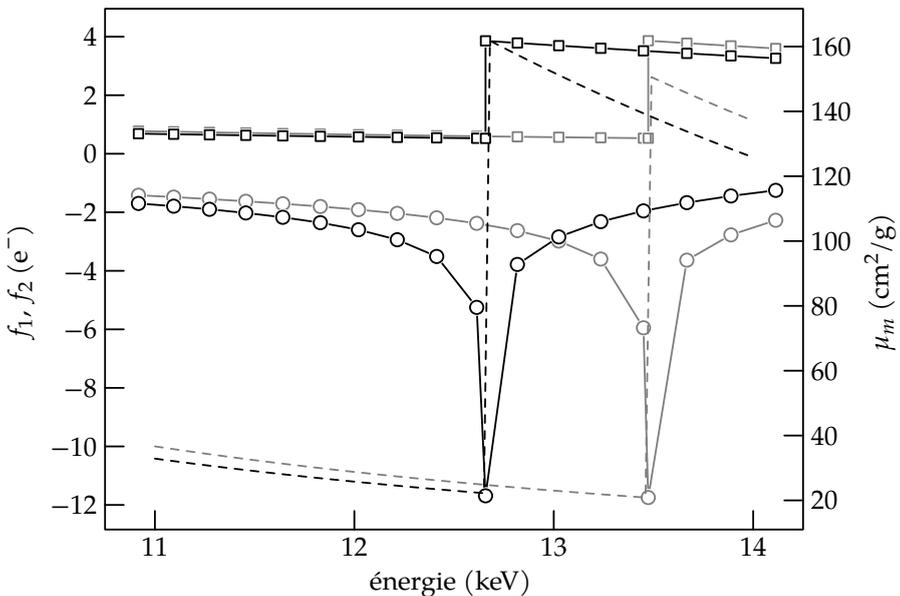


Figure 2.5 Évolution des composantes réelle, f_1 , et imaginaire, f_2 , du facteur de diffusion atomique $f - Z$ (échelle gauche) en fonction de l'énergie des rayons X autour du seuil K, dans les cas du sélénium ($Z = 34$, en noir) et du brome ($Z = 35$, en gris). En haut (carrés) : composante f_1 (à angle de diffusion nul) ; en bas (cercles) : composante f_2 . Surimposés, les sections efficaces d'absorption par unité de masse, $\mu_m = \mu/\rho$, (échelle droite) sont représentées en lignes tiretées (Données tirées de Prince, 2006).

par une relation linéaire. Dans le domaine des rayons X, l'indice s'écrit sous la forme :

$$n = 1 - \delta, \quad (2.2)$$

avec $\delta > 0$ ($n < 1$). La quantité δ est proportionnelle à la longueur de diffusion des rayons X. Ainsi, pour un corps pur de densité ρ , constitué de molécules de masse M et de facteur de forme F ,

$$\delta = \rho \frac{N_A}{M} \lambda^2 r_e F \quad (2.3)$$

où N_A est le nombre d'Avogadro et r_e est le rayon classique de l'électron (cf. formule de Thomson).

Ces effets du couplage entre absorption et diffusion au voisinage d'un seuil d'absorption sont utilisés pour améliorer la connaissance des structures et nous en reparlerons ultérieurement.

2.2.2 Lumière visible ; statique et dynamique

La lumière visible permet une observation directe des milieux transparents à l'aide du microscope optique. Les lois qui régissent la propagation de la lumière dans les milieux anisotropes sont complexes et les exposer en détail nous conduirait à une longue digression. Rappelons simplement qu'en général un faisceau lumineux qui traverse un matériau anisotrope peut se décomposer en deux faisceaux de vitesses de propagation et d'états de polarisation différents (figure 2.6). La direction (c'est-à-dire la polarisation) et l'amplitude du champ électrique, donc son intensité, dépendent des angles que font les directions de propagation et de polarisation de l'onde incidente par rapport aux directions de symétrie du matériau. La vitesse de propagation, et en conséquence l'indice de réfraction de l'onde, varie également avec la direction du champ électrique associé (Born & Wolf, 1999).

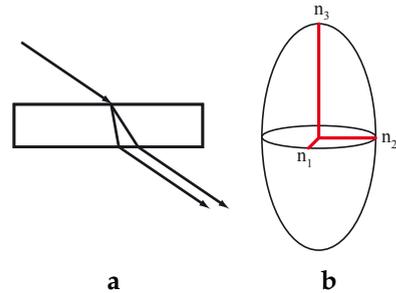


Figure 2.6 (en couleur dans la version numérique). Propagation d'un pinceau lumineux à travers une lame cristalline. (a) Dédoublement d'un pinceau lumineux sous incidence oblique ; (b) surface des indices.

La surface des indices est définie comme le lieu des extrémités de vecteurs

ayant une origine commune et un module proportionnel à l'indice de réfraction correspondant à une onde plane polarisée parallèlement à ce vecteur. La surface des indices est un ellipsoïde, caractérisé par les longueurs des trois demi-axes n_1 , n_2 , n_3 . Les indices des deux vibrations perpendiculaires se propageant dans une direction donnée correspondent aux longueurs des demi-axes de la section de l'ellipsoïde, par un plan normal à cette direction passant par le centre de l'ellipsoïde. Si cette surface est sphérique ($n_1 = n_2 = n_3$), le système est *optiquement isotrope*. Si l'ellipsoïde est de révolution ($n_1 = n_2 \neq n_3$), la lumière se propageant parallèlement à l'axe de révolution n'a pas de propriétés biréfringentes, le système est *optiquement uniaxe*. Lorsque l'ellipsoïde est quelconque, il existe deux sections circulaires, le système est alors *optiquement biaxe*. La symétrie de la surface des indices est reliée aux propriétés de symétrie du système et par conséquent l'étude des propriétés optiques contribue à la détermination du groupe de symétrie de ce système.

La lumière transmise par un milieu anisotrope (par exemple une lame cristalline), convenablement choisi, peut être polarisée linéairement dans une direction bien définie. Pour un faisceau lumineux polarisé dans une direction faisant un angle α avec cet axe, l'intensité transmise sera proportionnelle à $\cos^2 \alpha$. En particulier, un faisceau polarisé perpendiculairement à la direction définie par la lame ne sera pas transmis. On peut observer la matière anisotrope entre deux lames de ce type, l'une, le *polariseur*, est placée entre la source de lumière et l'échantillon à observer ; la seconde, l'*analyseur*, permet de déterminer la polarisation du faisceau transmis par l'échantillon. Ainsi, il sera possible de comprendre certaines propriétés de symétrie de ce matériau.

Les observations directes, par exemple l'intensité et la polarisation de la lumière transmise, sont une étape souvent incontournable dans la caractérisation d'une mésophase. Toutefois, la résolution spatiale limitée par la longueur d'onde de la lumière visible ne permet pas de « voir » les molécules elles-mêmes. La mésophase est alors caractérisée par sa texture. On pourra trouver dans divers ouvrages des informations permettant d'identifier les défauts caractéristiques de chaque mésophase et les textures qu'ils engendrent (Dierking, 2006 ; Kléman, 1977).

On peut aussi mettre en évidence les phénomènes d'interférence induits par une modulation périodique de période comparable à la longueur d'onde de la lumière. En effet, comme présenté dans le premier chapitre, certaines mésophases possèdent un ordre périodique à une échelle de quelques dizaines ou centaines de nanomètres. Alors, il est possible de remplacer les

rayons X par une lumière de grande longueur d'onde qui sera diffractée selon des règles similaires. Ce sont les modulations de l'indice de réfraction qui sont à l'origine des phénomènes d'interférence. Elles peuvent être induites par une modulation de la composition, par exemple lorsqu'on ajoute une grande quantité de solvant hydrophile ou hydrophobe à une phase lamellaire (phases lyotropes gonflées). Mais, en raison du phénomène de biréfringence, une modulation affectant seulement l'orientation des molécules dans un milieu qui apparaîtrait homogène quant à sa densité, induira aussi une modulation de l'indice. Ceci est le cas pour les mésophases possédant un ordre orientationnel périodique (phase cholestérique et phases bleues).

De même, les fluctuations de densité ou d'orientation, par exemple d'origine thermique, qui sont gouvernées par les propriétés viscoélastiques du milieu peuvent être étudiées dans des expériences de diffusion de la lumière. Dans de telles expériences, on analyse l'intensité, la fréquence (diffusion inélastique) et la polarisation de la lumière diffusée dans différentes directions.

2.2.3 Apport de la diffusion des neutrons

La diffusion des neutrons met également en évidence certaines caractéristiques dynamiques aussi bien que statiques de la structure (Bacon, 1975 ; Baruchel, 1993). Contrairement aux rayons X qui interagissent avec les électrons, les neutrons interagissent principalement avec les noyaux :

- La section efficace de diffusion varie avec la nature du noyau. À l'inverse des rayons X, les sections efficaces de diffusion neutroniques peuvent être très différentes pour deux isotopes du même élément (**figure 2.7**).
- En revanche, le rayon du noyau étant très inférieur à la longueur d'onde, la section efficace ne dépend pas de l'angle de diffusion.
- Lors d'un choc entre un neutron et un noyau, leurs vitesses sont modifiées et la diffusion est principalement inélastique (l'effet Doppler modifie la fréquence de l'onde diffusée par des atomes en mouvement).
- Lorsqu'un neutron rencontre un noyau, il y a interaction entre les spins des deux particules. Puisque les spins nucléaires sont généralement orientés au hasard, la section efficace de diffusion comporte une partie incohérente (où les phases des ondes diffusées par deux noyaux différents ne sont pas corrélées).

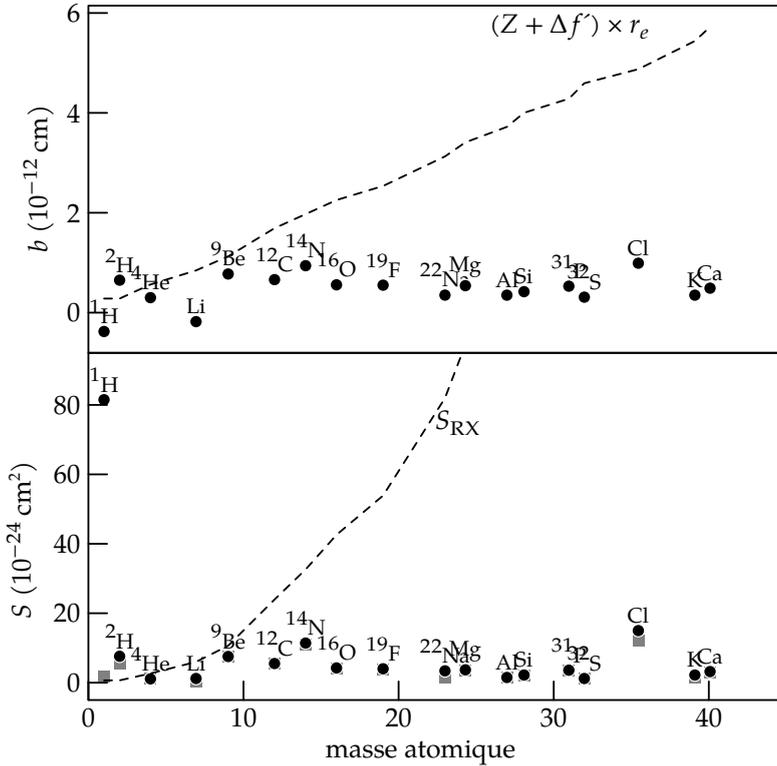


Figure 2.7 Interaction neutrons–matière. En haut, longueurs de diffusion cohérente b et, en bas, sections efficaces de diffusion (S_{total} cercles et $S_{\text{cohérent}}$ en carrés gris) pour les éléments légers. En comparaison, la longueur de diffusion de Thomson des rayons X est tracée en ligne tiretée : $(Z + \Delta f') r_e$, où Z est le numéro atomique, $\Delta f'$ est la correction de diffusion anormale et r_e est le rayon classique de l'électron, ainsi que la section efficace pour la diffusion aux petits angles ($\theta \approx 0$) : $S_{\text{rx}} = \frac{8\pi}{3} (Z + \Delta f')^2 r_e^2$.

Ces propriétés des neutrons sont utilisées pour l'investigation des mésophases : en effet, les sections efficaces de diffusion de l'hydrogène et du deutérium ont des composantes cohérentes très différentes ; on pourra donc modifier la distribution des longueurs de diffusion en substituant le deutérium à l'hydrogène sur certaines portions des mésogènes (méthode de marquage isotopique). Dans le cas des phases lyotropes, on peut agir sur le contraste entre les milieux hydrophile et hydrophobe en modifiant progressivement la longueur de diffusion du solvant par l'utilisation de mélanges eau lourde/eau légère de composition variable.

Les variations relatives de section efficace de diffusion sont souvent bien plus importantes que celles qui sont engendrées par les méthodes de diffu-

sion anormale des rayons X. Toutefois, une expérience de diffusion anormale se fait par comparaison d'expériences effectuées à des énergies variables sur un même composé, alors qu'en diffusion des neutrons, il faut comparer des échantillons de compositions isotopiques différentes. Dans le premier cas, la difficulté essentielle réside dans la nature organique des matériaux mésomorphes. En effet, les énergies de seuil pour les atomes légers (C, N, O, etc.) sont difficilement accessibles pour des expériences de diffraction, en raison de leur faible valeur. Dans le second cas, la modification isotopique entraîne un effort de synthèse supplémentaire.* Pire encore, elle peut également modifier les interactions entre molécules.

Les propriétés viscoélastiques des mésophases peuvent être explorées par diffusion inélastique de neutrons. La gamme accessible de vecteurs d'onde et de fréquence des fluctuations diffère de celle habituellement obtenue par diffusion de la lumière. Cependant, l'hydrogène ayant une forte section de diffusion incohérente, il est préférable, voire indispensable pour ces mesures, d'avoir des matériaux deutérés.

Par ailleurs, les expériences de diffusion inélastique des neutrons sur des matériaux hydrogénés permettent de suivre les mouvements individuels des atomes d'hydrogène et donc de compléter les informations données par les mesures de diffusion cohérente.

2.2.4 La microscopie et la diffraction électroniques

Le dernier outil présenté ici qui permet d'étudier la structure par diffraction est le faisceau d'électrons. Les longueurs d'onde associées sont très courtes et comparables aux distances inter-atomiques. En outre, contrairement aux rayons X et aux neutrons, il est facile de focaliser ces faisceaux et d'irradier des volumes de dimensions nanométriques. Avec des lentilles électrostatiques, on peut construire un microscope électronique qui permet de visualiser l'organisation à l'échelle moléculaire en observant les modulations de l'intensité transmise par l'échantillon. De plus, dans un autre mode de fonctionnement, les électrons diffusés interfèrent, donnant lieu à une figure de diffraction électronique. Il est alors possible de faire interférer le faisceau transmis avec une partie des faisceaux diffractés, ce qui permet d'obtenir une nouvelle image au contraste particulier (image en champ sombre).

Les électrons d'énergie élevée sont capables d'ioniser les atomes de la même

* De plus, il convient de s'assurer que les hydrogènes deutérés ne sont pas trop labiles et qu'ils ne risquent pas de s'échanger avec des protons environnants.

manière que les rayons X. Le retour de l'atome excité à son état fondamental s'accompagnera de l'émission de photons. L'analyse spectroscopique du rayonnement X ainsi produit est équivalente à l'analyse par fluorescence ou à l'EXAFS mais cette analyse se fait de manière très locale puisque les faisceaux d'électrons sont de dimensions nanométriques. Toutefois, la faible profondeur de pénétration des électrons implique un certain conditionnement de l'échantillon : sous vide et en faible épaisseur. Ces méthodes sont peu appliquées aux matériaux mésomorphes à cause de ces contraintes. En conséquence, la microscopie électronique a un champ d'application souvent restreint aux échantillons dont la tension de vapeur est négligeable (polymères ou matériaux trempés).

Enfin, les radiations ionisantes, électrons comme rayons X, transforment les matériaux et plus particulièrement les matériaux organiques. La dégradation est notable après quelques minutes d'irradiation par le faisceau d'électrons d'un microscope usuel alors qu'en général, la température a un effet plus nocif que l'irradiation par les rayons X sur la stabilité des échantillons.* Les neutrons sont en général moins destructeurs car ils ne peuvent endommager l'échantillon qu'indirectement lorsqu'ils provoquent la fission d'un noyau. De plus, les sources de neutrons sont peu intenses contrairement aux sources de rayons X ou d'électrons.

2.3 Diffraction par un réseau périodique

La loi de Bragg et les réseaux périodiques à une, deux ou trois dimensions, amplitude et intensité diffractées, formules générales ; le cristal parfait, réseau réciproque et facteur de structure ; effets de taille, les petits cristaux, la formule de Scherrer ; le cristal imparfait, désordre chimique et désordre de déplacement, notion de désordre de première espèce ; l'agitation thermique, facteur Debye-Waller, diffusion inélastique.

C'est surtout l'étude des phénomènes d'interférences dans le rayonnement diffusé qui a permis d'accéder à une description précise de la matière à l'échelle moléculaire. Nous allons donc donner quelques indications sur les lois générales qui décrivent ces phénomènes d'interférences souvent appelés aussi processus de diffraction. Nous nous concentrerons plus précisément dans ce livre sur la diffraction des rayons X. L'extension à d'autres

* La dégradation des échantillons organiques peut être, par contre, très importante et rapide sous le rayonnement intense produit par les sources synchrotron.

Tableau 2.1 Relations liant l'énergie et la longueur d'onde.

rayonnement électromagnétique :	
$\lambda = \frac{hc}{E}, \quad (2.4)$	
λ est la longueur d'onde, E , l'énergie, c , la vitesse de propagation des ondes électromagnétiques dans le vide, et h , la constante de Planck.	
$\lambda(\text{nm}) = \frac{1,2394}{E(\text{keV})}; \quad (2.5)$	
(e.g., pour $E = 10 \text{ keV}$, $\lambda = 0,124 \text{ nm}$).	
neutrons :	
$\lambda = \frac{h}{m_n v} = \frac{h}{\sqrt{2m_n E}}, \quad (2.6)$	
m_n est la masse des neutrons et v leur vitesse ; celle-ci est reliée à la température du gaz qui constitue la source par la relation : $E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{3}{2} k_B T$, où k_B est la constante de Boltzmann.	
$\lambda(\text{nm}) = \frac{904,5}{\sqrt{E(\text{m}\cdot\text{eV})}} = \frac{3,081}{\sqrt{T(\text{K})}} = \frac{0,3956}{v(\text{km}\cdot\text{s}^{-1})}; \quad (2.7)$	
(pour $T = 300 \text{ K}$, $\lambda = 0,178 \text{ nm}$, $E = 25,85 \text{ m}\cdot\text{eV}$, $v = 2,24 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$).	
électrons :	
$\lambda = \frac{h}{m_e v} = \frac{h}{\sqrt{2m_e E}}. \quad (2.8)$	
La masse m_e de l'électron étant beaucoup plus faible que celle des neutrons, la vitesse d'un faisceau d'électrons de longueur d'onde équivalente est donc beaucoup plus grande :	
$\lambda(\text{nm}) = \frac{0,3878}{\sqrt{E(\text{keV})}}. \quad (2.9)$	
Les électrons sont généralement soumis à des potentiels de plusieurs dizaines de kV et, par conséquent, la longueur d'onde correspondante est très courte (à une longueur d'onde de 0,01 nm correspond une énergie des électrons de 15 keV).	

types de rayonnement des lois que nous allons énoncer est en général immédiate. Par conséquent, nous nous contenterons seulement de souligner de temps en temps quelques particularités essentielles de ces autres rayonnements.

2.3.1 Le cristal parfait, la loi de Bragg

Dans un cristal, les atomes ou les molécules sont disposés sur un réseau triplement périodique. Il n'y aura diffraction que si toutes les ondes diffrusées par les points équivalents du réseau sont en phase. Cela conduit à des conditions très restrictives sur les directions du faisceau incident et du faisceau réfléchi qui peuvent s'énoncer comme suit :

Nous considérons une onde incidente plane et monochromatique.

1. **Les faisceaux diffusés par des atomes identiques et distribués de manière homogène dans un plan sont en phase (il en résulte une onde émergente plane), si et seulement si les directions de propagation des ondes incidente et émergente sont coplanaires entre elles et avec la normale au plan, et si ces directions font le même angle avec cette normale.**

Ces conditions étant celles que l'on rencontre pour la réflexion de la lumière par un dioptre plan, l'usage est de définir le faisceau émergent par l'adjectif réfléchi. On emploie aussi les termes de diffraction et de faisceau diffracté dans une acception qui diffère de celle en usage en optique.

2. **Les faisceaux diffusés par un empilement périodique de plans homogènes identiques sont en phase lorsque l'angle θ que font les directions de propagation incidente et émergente avec ces plans est défini par la relation :**

$$2d \sin \theta_n = n\lambda \quad (2.10)$$

où d est la période du réseau de plans, λ la longueur d'onde des rayons X et n un nombre entier. Les valeurs des angles θ_n sont discrètes et le nombre des réflexions limité ($|n| < 2d/\lambda$). Ainsi, avec un rayonnement de longueur d'onde donnée, on ne pourra détecter de périodes inférieures à la demi-longueur d'onde.

L'ensemble de ces conditions (nécessaires et suffisantes) constituent la loi de Bragg (on parle de réflexion de Bragg). Remarquons qu'ainsi exprimée,

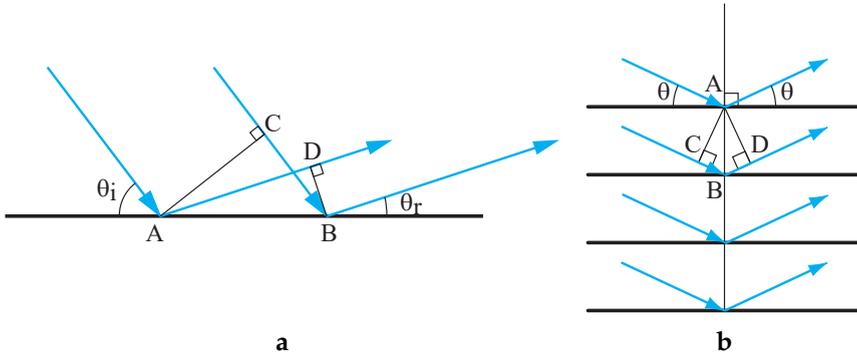


Figure 2.8 (en couleur dans la version numérique). Diffraction d'ondes planes par un réseau. Les ondes incidentes et émergentes (ou diffusées) sont définies respectivement par l'angle θ_i des rayons incidents et θ_r des rayons émergents avec : (a) un plan réticulaire isolé, ou (b) un ensemble périodique de plans parallèles.

cette loi a été établie pour rendre compte des propriétés des cristaux. En effet, on peut décomposer un cristal en une assemblée de plans parallèles et équidistants (dits *plans réticulaires*). Bien que cette décomposition puisse se faire de différentes manières et en nombre infini, les directions des plans et les distances entre plans parallèles (ou *distances réticulaires*) forment un ensemble dénombrable. Appliquée à une série de plans (hkl) , équidistants de d_{hkl} , la loi de Bragg s'écrit* :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda ; \quad (2.11)$$

l'ensemble des directions de diffraction sera obtenu en faisant varier les nombres h , k et l .

Dans la limite du réseau infini, les ondes diffusées par les différents atomes doivent être en phase pour que l'intensité diffusée résultante soit non nulle. Pour faire apparaître la différence de marche entre les deux rayons diffusés par des atomes identiques situés en deux points A et B d'un même plan (a), on construit le plan d'onde incident passant par A et le plan d'onde émergent passant par B (**figure 2.8**). Le premier intersecte le rayon incident passant par B en C , et le second intercepte le rayon diffusé par l'atome A en D . La différence de marche entre les deux rayons diffusés est égale à la différence de longueur $AD - BC$. Lorsque $\theta_i = \theta_r = \theta$, la différence de marche est nulle et ne dépend ni de la manière dont les atomes sont distribués dans le plan ni de l'angle θ . Il y a alors accord de phase entre tous les atomes d'un

* Les ordres supérieurs de diffraction ($n > 1$) sont pris en compte par les indices h , k et l non premiers entre eux.

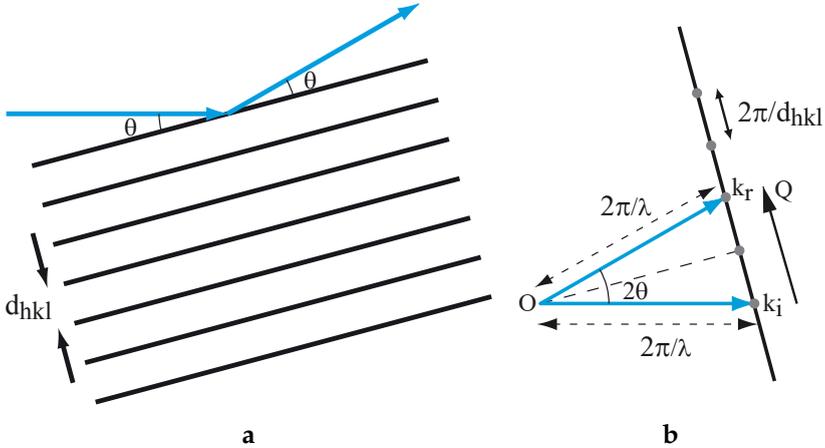


Figure 2.9 (en couleur dans la version numérique). (a) Loi de Bragg et (b) réseau réciproque.

plan quelle que soit la répartition de ces atomes dans le plan.

Lorsqu'on considère un réseau périodique de plans identiques (b), à la première condition ($\theta_i = \theta_r = \theta$) définissant l'accord de phase entre les ondes diffusées par les atomes d'un même plan, il faut ajouter une seconde condition : la différence de marche entre deux points appartenant à deux plans successifs doit être un multiple de la longueur d'onde λ . Il suffit d'évaluer la différence de marche entre deux points A et B situés sur la même droite normale au plan. En construisant comme précédemment deux droites AC et AD perpendiculaires aux rayons, on fait apparaître la différence de marche $CB + BD = 2AB \sin \theta = 2d \sin \theta$ ($AB = d$, distance entre deux plans successifs). D'où la relation de Bragg : $\theta_i = \theta_r = \theta$ et $2d \sin \theta = n\lambda$ où n est un nombre entier.

Cette loi s'applique de manière évidente aux phases smectiques qui sont des assemblées de plans homogènes équidistants. Les faisceaux incident et réfléchi sont contenus dans un plan perpendiculaire aux couches smectiques. L'angle qu'ils font avec le plan de ces couches est défini par la **formule 2.10** où d est la période smectique. Dans le cas d'une phase colonnaire, assemblée périodique de cylindres parallèles et homogènes, les plans réticulaires sont tous parallèles à la direction des cylindres. Les ondes incidente et réfléchie doivent être dans un plan perpendiculaire à cette direction.

La loi de Bragg qui lie des directions et des longueurs peut s'exprimer par une construction géométrique (**figure 2.9**). Une onde plane monochromatique est définie par son vecteur d'onde dont la direction est celle de la pro-

pagation de l'onde et le module est $k = 2\pi/\lambda$. Les faisceaux incident et réfléchi seront représentés par deux vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r de même longueur (diffusion élastique) et placés à la même origine. L'angle entre ces deux vecteurs est appelé 2θ . Le vecteur de diffusion est défini par

$$\vec{Q} = \Delta\vec{k} = \vec{k}_r - \vec{k}_i. \quad (2.12)$$

Dans les conditions de la loi de Bragg, ce vecteur est parallèle à la normale aux plans réflecteurs et a pour module

$$2k \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{2\pi}{d} \quad (2.13)$$

On peut donc construire une série de triangles isocèles s'appuyant sur les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r ; l'extrémité de chaque vecteur \vec{k}_r correspond aux faisceaux réfléchis par une série de plans (hkl) parallèles et équidistants de d_{hkl} . Ces extrémités forment, de part et d'autre d'une origine située à l'extrémité de vecteur \vec{k}_i , une rangée périodique de points, normale à ces plans et de période $2\pi/d_{hkl}$. Dans le cas d'un réseau cristallin, l'ensemble des rangées associées à chaque série de plans réticulaires permet de constituer un réseau dit *réseau réciproque*.*

La loi de Bragg peut s'exprimer ainsi :

pour un cristal donné, il y aura de l'intensité diffractée si et seulement si le vecteur de diffusion \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque associé.

Les dimensions de la maille réciproque et son orientation sont reliées à l'orientation du cristal et aux dimensions de sa maille par les relations définies dans le chapitre précédent (équation 1.1) :

$$\begin{cases} \vec{a}^* &= \frac{2\pi}{V} (\vec{b} \wedge \vec{c}), \\ \vec{b}^* &= \frac{2\pi}{V} (\vec{c} \wedge \vec{a}), \\ \vec{c}^* &= \frac{2\pi}{V} (\vec{a} \wedge \vec{b}) \end{cases} \quad (2.14)$$

où V est le volume de la maille élémentaire. L'origine du réseau réciproque est située à l'extrémité du vecteur \vec{k}_i définissant l'onde incidente.

Puisque la loi de Bragg s'applique à un ensemble périodique de lamelles,

* Les vecteurs du réseau réciproque sont parfois définis comme des multiples d'inverses de distances réticulaires (n/d). En ce cas, on définira le module du vecteur de diffusion $s = 2 \sin \theta / \lambda$; bien entendu, la longueur des deux autres côtés du triangle sera de $1/\lambda$. La relation entre \vec{Q} et \vec{s} est : $\vec{Q} = 2\pi\vec{s}$.

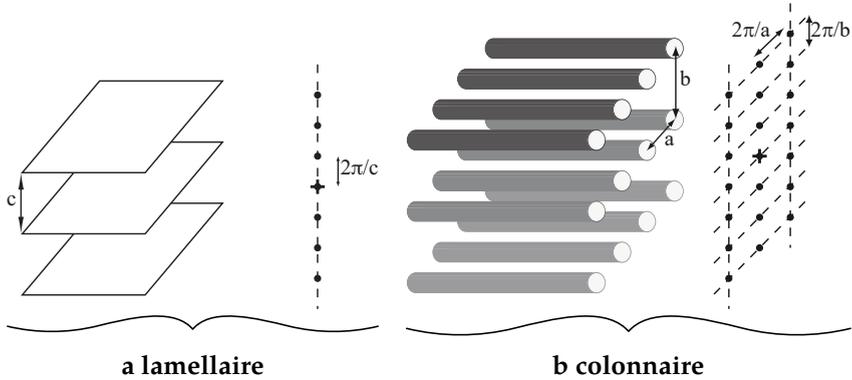


Figure 2.10 Réseaux direct (gauche) et réciproque (droite) pour chaque cas (a) d'une phase lamellaire de période c ; (b) d'une phase colonnaire de maille (\vec{a}, \vec{b}) .

on peut aussi associer à cet ensemble un réseau réciproque constitué d'une seule rangée de points, normale aux lamelles (**figures 2.9** et **2.10a**). De même, le réseau réciproque d'une assemblée de colonnes périodiques est un réseau bidimensionnel de points contenu dans un plan perpendiculaire à l'axe des colonnes (**figure 2.10b**).

La loi de Bragg définit les directions des faisceaux diffractés par un réseau périodique. Ces directions forment un ensemble discret. Toutefois, cette loi ne nous dit pas comment est répartie l'énergie diffusée selon ces différentes directions ; de ce fait, la loi de Bragg n'est qu'une description partielle des lois générales de la diffraction.

Comme nous l'avons rappelé au début de cette section, le rayonnement est diffusé par des centres diffusants, ici, pour les rayons X, le nuage électronique entourant chaque noyau atomique. L'amplitude de l'onde diffractée résulte des interférences entre les ondes diffusées par chaque électron, d'où la relation qui lie cette amplitude à la fonction de distribution des électrons*

$$A(\vec{Q}) = A_0 \iiint dV \rho_e(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \quad (2.15)$$

où \vec{Q} est le vecteur de diffusion défini ci-dessus, $A(\vec{Q})$ l'amplitude de l'onde diffractée dans la direction définie par $\vec{k}_r = \vec{k}_i + \vec{Q}$, A_0 l'amplitude de l'onde diffusée par un électron isolé et $\rho_e(\vec{r})$ la densité électronique au point \vec{r} . Ainsi, les lois générales de la diffraction sont celles de la transformation de

* Cette formule est applicable quelle que soit la nature de l'onde, il suffit de remplacer la fonction de distribution des électrons par celle des longueurs de diffusion pour les neutrons ou celle du potentiel électrique s'il s'agit de diffusion d'électrons.

Fourier.

Dans un cristal, la distribution des atomes est périodique et la densité électronique vérifie la relation :

$$\rho_e(\vec{r}) = \rho_e(\vec{r} + \vec{R}_{uvw}) \quad (2.16)$$

où \vec{R}_{uvw} est un vecteur du réseau cristallin et s'écrit :

$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}. \quad (2.17)$$

Les trois vecteurs \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} (non coplanaires) définissent le réseau cristallin ; u , v et w sont des nombres entiers. L'équation 2.15 qui décrit l'amplitude diffractée devient :

$$A(\vec{Q}) = A_0 \sum_{u,v,w} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{uvw}} \iiint_{V_m} dV e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \quad (2.18)$$

ou encore

$$A(\vec{Q}) = A_0 F(\vec{Q}) \sum_{u,v,w} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_{uvw}} \quad (2.19)$$

Le terme intégral,

$$F(\vec{Q}) = \iiint_{V_m} dV e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}, \quad (2.20)$$

appelé *facteur de structure*, se limite au volume V_m de la maille élémentaire (parallélépipède construit sur les trois vecteurs de base du réseau cristallin).

Dans la limite où le cristal est infini, on retrouve la loi de Bragg. En effet, si le produit scalaire $\vec{Q} \cdot \vec{R}_{uvw}$ est un nombre entier de fois 2π , l'amplitude diffractée est maximum et égale à $A_{\max} = NA_0 F(\vec{Q})$ où N est le nombre total de mailles contenues dans le volume irradié par l'onde incidente. Sinon, la phase de l'onde diffractée varie d'une maille à l'autre. Dans la limite d'un nombre de mailles très grand, il est toujours possible d'associer deux à deux des termes en opposition de phase. Par conséquent, l'amplitude de diffraction sera nulle. En d'autres termes,

il n'y a diffraction que si le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque.

Pour comprendre l'influence de la taille finie des cristaux, considérons l'exemple d'un cristal de forme parallélépipédique, dont les arêtes sont

parallèles aux vecteurs de base et de dimensions $(2U + 1)a$, $(2V + 1)b$, $(2W + 1)c$. Le second terme, $\sum_{u,v,w} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{uvw}}$, peut se décomposer en un produit de trois termes :

$$\sum_{u,v,w} e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_{uvw}} = \sum_{-U}^{+U} e^{iuQ_x a} \times \sum_{-V}^{+V} e^{ivQ_y b} \times \sum_{-W}^{+W} e^{iwQ_z c} \quad (2.21)$$

Q_x , Q_y et Q_z sont les trois composantes du vecteur de diffusion. Chaque terme peut se mettre sous la forme :

$$\begin{aligned} \sum_{-U}^{+U} e^{iuQ_x a} &= e^{-iUQ_x a} \left[\frac{e^{i(2U+1)Q_x a} - 1}{e^{iQ_x a} - 1} \right] \\ &= \frac{\sin\left(\frac{2U+1}{2}Q_x a\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}Q_x a\right)}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

L'amplitude diffractée s'écrit donc, en remplaçant respectivement $(2U + 1)$, $(2V + 1)$ et $(2W + 1)$ par U' , V' , W' :

$$A(\vec{Q}) = A_0 F(\vec{Q}) \frac{\sin\left(\frac{U'}{2}Q_x a\right) \sin\left(\frac{V'}{2}Q_y b\right) \sin\left(\frac{W'}{2}Q_z c\right)}{\sin\left(\frac{1}{2}Q_x a\right) \sin\left(\frac{1}{2}Q_y b\right) \sin\left(\frac{1}{2}Q_z c\right)} \quad (2.23)$$

et l'intensité diffusée s'écrit :*

$$\begin{aligned} I(\vec{Q}) &= A(\vec{Q}) A^*(\vec{Q}) \quad (2.24) \\ &= A_0^2 |F(\vec{Q})|^2 \frac{\sin^2\left(\frac{U'}{2}Q_x a\right) \sin^2\left(\frac{V'}{2}Q_y b\right) \sin^2\left(\frac{W'}{2}Q_z c\right)}{\sin^2\left(\frac{1}{2}Q_x a\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}Q_y b\right) \sin^2\left(\frac{1}{2}Q_z c\right)}. \end{aligned}$$

Définissons le pouvoir diffusant par la relation : $S(\vec{Q}) = \frac{I(\vec{Q})}{A_0^2}$ où A_0^2 représente l'intensité diffusée par un électron libre dans les conditions fixées par l'expérience. Le pouvoir diffusant $S(\vec{Q})$ est un nombre sans dimensions. C'est en fait le nombre fictif d'électrons libres et indépendants qu'il faudrait rassembler dans le même faisceau incident pour obtenir la même intensité diffusée. (Nous discuterons plus tard de la mesure de l'intensité diffusée dans le paragraphe présentant les dispositifs expérimentaux.)

* A^* est le complexe conjugué de A .

2.3.2 Le pouvoir diffusant d'un cristal réel

Dans ce qui suit, nous allons estimer le pouvoir diffusant d'un cristal réel avec ses dimensions et ses imperfections. Pour le cristal formé de $N = U' \times V' \times W'$ mailles, distribuées dans le volume $N \times abc$, le pouvoir diffusant est le produit de trois fonctions $\frac{\sin^2 pX}{\sin^2 X}$, avec $p = U', V'$ ou W' et $X = Q_x a, Q_y b$ ou $Q_z c$ (**formule 2.24**). Cette expression est maximum lorsque la fonction $\sin X$ s'annule, c'est-à-dire pour $X_n = n\pi$, alors $\frac{\sin^2 pX}{\sin^2 X} = p^2$. Elle décroît symétriquement autour de ces valeurs et s'annule pour $p(X - X_n) = \pm\pi$. Lorsque $p \gg 1$, sa valeur à l'extérieur des intervalles $X_n \pm \pi/n$ reste négligeable devant p^2 (**figure 2.11**).

Le pouvoir diffusant est donc égal à $N^2 |F(\vec{Q})|^2$ lorsque $Q_x a, Q_y b$ et $Q_z c$ sont simultanément multiples de 2π , c'est-à-dire dans les conditions définies par la loi de Bragg.

L'intensité décroît lorsqu'on s'éloigne de ces conditions et ce, d'autant plus rapidement que la taille du cristal est grande.

De manière semi-quantitative, on peut utiliser la formule de Scherrer (Guinier, 1956 ; Warren, 1969, 1990) pour obtenir une estimation de la taille L des

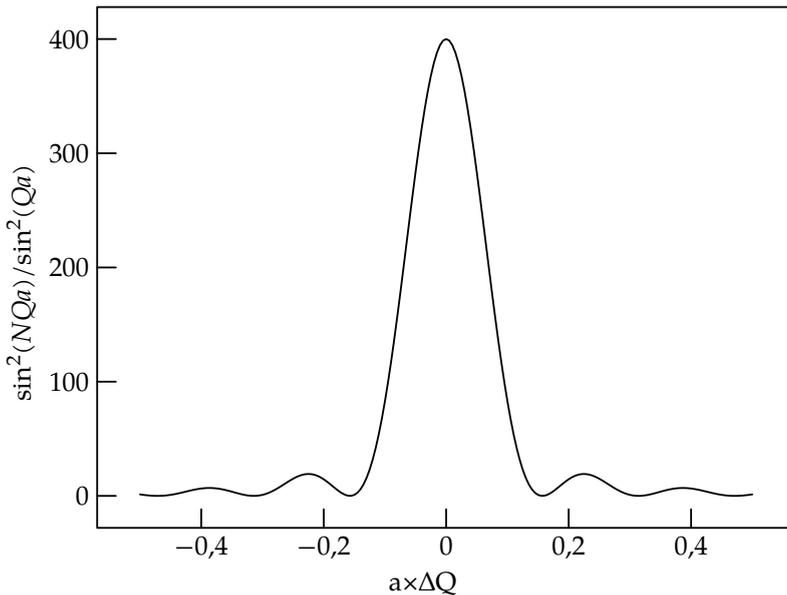


Figure 2.11 Diffraction par un cristal s'étendant sur N mailles dans la direction parallèle au vecteur de base a . Ce profil d'intensité diffusée, représenté en fonction de $\Delta Q = (Q - Q_0)$, où Q_0 est un vecteur du réseau réciproque, correspond à $N = 20$.

grains à partir de la largeur $\Delta 2\theta$ des pics de diffraction : $\Delta 2\theta = \lambda/L \cos \theta_{\text{pic}}$ où $2\theta_{\text{pic}}$ est l'angle de diffusion au maximum du pic de réflexion.

Revenons à la description géométrique des conditions de diffraction dans le cas du cristal idéal, c'est-à-dire lorsque les effets de taille finie sont négligeables. Le pouvoir diffusant est égal à $N^2|F(\vec{Q})|^2$ quand le vecteur de diffusion est un vecteur du réseau réciproque et il est nul en dehors des nœuds du réseau. Si on prend en compte la taille finie du cristal, l'intensité diffractée sera alors localisée dans un petit domaine, entourant chaque nœud du réseau réciproque. Les dimensions de ces domaines ne dépendent que des dimensions du cristal. L'extension du domaine réciproque dans une direction donnée est inversement proportionnelle à la largeur du cristal dans cette même direction.

Il est possible d'étendre ce dernier résultat à un échantillon de forme et de structure quelconque. On considère que la fonction $\rho_e(\vec{r})$ est définie sur un espace infini. Puis on la multiplie par une fonction $\Delta(\vec{r})$, qui vaut 1 lorsque le point \vec{r} est à l'intérieur de l'échantillon et 0 si \vec{r} est à l'extérieur. L'amplitude diffractée, qui est proportionnelle à la transformée de Fourier du produit $\rho_e(\vec{r})\Delta(\vec{r})$ s'exprime comme un produit de convolution : $\tilde{\rho}_e(\vec{Q}) * \tilde{\Delta}(\vec{Q})$, où $\tilde{\rho}_e(\vec{Q})$ et $\tilde{\Delta}(\vec{Q})$ sont respectivement les transformées de Fourier des fonctions $\rho_e(\vec{r})$ et $\Delta(\vec{r})$. Le premier terme est égal à $F(\vec{Q})$ lorsque \vec{Q} est un vecteur du réseau réciproque et il est nul lorsque \vec{Q} n'est pas un vecteur de ce réseau. Le second terme $\tilde{\Delta}(\vec{Q})$ est une fonction paire dont l'amplitude n'est grande qu'au voisinage de l'origine. Nous retrouvons donc une formulation similaire à celle de la **formule 2.24**. L'amplitude de l'onde diffractée est proportionnelle au facteur de structure $F(\vec{Q})$. Elle est maximum lorsque $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est un vecteur du réseau réciproque, et décroît proportionnellement à $\tilde{\Delta}(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl})$.

Dans la pratique, l'expérience de diffraction n'est jamais réalisée avec une onde incidente parfaitement plane, ce qui entraîne une incertitude sur la définition du vecteur d'onde \vec{k}_i . Cette dispersion dans la direction incidente provoque un élargissement des domaines de vecteurs de diffusion dans lesquels l'intensité diffractée est mesurable. La résolution finie de la détection donne également une incertitude sur \vec{k}_r . Souvent, la largeur du faisceau diffracté est dominée par les facteurs définissant la géométrie du faisceau incident. On peut regrouper toutes les contributions à l'élargissement des domaines où est localisée l'intensité diffusée en une seule fonction de résolution (Lucas, Gartstein & Cowley, 1989). Celle-ci sera liée aux conditions expérimentales incluant la divergence des faisceaux incident et diffractés ainsi que les dimensions du cristal. Connaissant cette fonction de résolution, il est possible de calculer l'intensité qui serait diffractée dans des conditions idéales. Cette intensité est proportionnelle à $|F(\vec{Q})|^2 = F(\vec{Q})F^*(\vec{Q})$. La mesure de l'intensité diffractée permet donc d'accéder au module du facteur de structure, qui est relié à la fonction de distribution des électrons dans la maille. Notons que l'expérience ne permet d'accéder qu'à l'amplitude de

l'onde diffractée alors qu'il faudrait pouvoir connaître aussi la phase de cette onde pour déterminer la structure.

Le problème de la détermination des phases est un des points clés dans la détermination d'une structure périodique.

Nous reviendrons sur ce point lorsque nous aborderons la description de la structure des différentes mésophases de structure périodique.

La proportionnalité entre l'amplitude de l'onde diffractée et le facteur de structure $F(\vec{Q})$ découle directement de l'équation 2.15. Cette équation s'applique à toute distribution des électrons sans préjuger de sa périodicité. Par conséquent, cette équation permet de décrire la diffraction par n'importe quel type d'organisation. À chacune correspondra une formulation spécifique de l'équation 2.15. Les diverses formes dérivées de cette équation seront exprimées dans les paragraphes suivants mais auparavant nous allons étendre l'équation 2.15 au cas du cristal réel.

2.3.3 Influence des imperfections cristallines

Cette section et les suivantes, bien que longues et difficiles, détaillent des raisonnements qui sous-tendent les approches développées dans la suite de ce livre pour l'élucidation des structures des mésophases.*

Le réseau périodique n'est qu'une image idéale. En effet, dans un cristal réel, la nature et la position des atomes dans la maille, voire les dimensions de celle-ci, peuvent varier d'une maille à l'autre. Toutefois, tant que l'on reste dans la phase cristalline, on peut définir un réseau moyen qui s'identifie au réseau idéal périodique. Cela est possible si le découpage en mailles toutes identiques reste globalement valable, bien qu'il y ait des variations : soit dans la position des atomes à l'intérieur de chaque maille (désordre de déplacement), soit dans la nature des atomes contenus dans chaque maille (désordre chimique). Le désordre de déplacement n'est jamais complètement absent puisque les atomes sont soumis à l'agitation thermique. Il peut s'y ajouter un désordre chimique dû à la présence d'impuretés, à l'existence de lacunes (sites atomiques vides) ou d'interstitiels (atomes ajoutés au contenu normal d'une maille) (Kittel & McEuen, 2005, 2007). Notons que le désordre chimique s'accompagne souvent d'un désordre de déplacement car l'environnement local du site défectueux est perturbé. Quoi qu'il en soit, si la notion de réseau périodique garde tout son sens, le désordre

* Cette partie est inspirée du chapitre XIII du livre de Guinier (1956) et nous allons conserver ici exactement les mêmes notations.

est appelé *désordre de première espèce* (**figure 2.12**), par opposition au *désordre de seconde espèce* qui sera défini dans la **section 2.4.2** et pour lequel la notion de réseau est perdue.

Pour le désordre de première espèce, la maille garde le même aspect géométrique dans tout le cristal mais le contenu, et par conséquent le facteur de structure, varie d'une maille à l'autre. La **formule 2.15** devient alors :

$$A(\vec{Q}) = A_0 \sum_n F_n e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_n} \quad (2.25)$$

où chaque maille est repérée par l'indice n et le facteur de structure de la maille, F_n , varie avec n . Le pouvoir diffusant s'écrit :

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}) &= \sum_{n,n'} F_n F_{n'}^* e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_{n'} - \vec{R}_n)} \\ &= \sum_m \left(\sum_n F_n F_{n+m}^* \right) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} \end{aligned} \quad (2.26)$$

avec $\vec{R}_m = \vec{R}_{n+m} - \vec{R}_n$ et $n' = n + m$.

Si le désordre est réparti de manière homogène dans le cristal, on peut remplacer $F_n F_{n+m}^*$ par sa valeur moyenne, $\langle F_n F_{n+m}^* \rangle = \frac{1}{N} \sum_n F_n F_{n+m}^*$, où N est le nombre de mailles. Cette valeur moyenne ne dépend que de l'indice m . Le pouvoir diffusant peut alors s'écrire :

$$S(\vec{Q}) = N \sum_m \langle F_n F_{n+m}^* \rangle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m}. \quad (2.27)$$

On peut introduire la valeur moyenne du facteur de structure $\langle F \rangle$ et écrire : $F_n = \langle F \rangle + \varphi_n$ avec $\langle \varphi_n \rangle = 0$, alors :

$$\begin{aligned} \langle F_n F_{n+m}^* \rangle &= \frac{1}{N} \sum_n (\langle F \rangle + \varphi_n) (\langle F^* \rangle + \varphi_{n+m}^*) \\ &= (\langle F \rangle)^2 + \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle \end{aligned} \quad (2.28)$$

soit :

$$S(\vec{Q}) = N \langle F \rangle^2 \sum_m e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} + N \sum_m \Phi_m e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} \quad (2.29)$$

avec $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle$. Le pouvoir diffusant, rapporté à une maille, est donc composé de deux termes :

$$S(\vec{Q}) = S_0(\vec{Q}) + S_1(\vec{Q}) \quad (2.30)$$

avec

$$\begin{aligned} S_0(\vec{Q}) &= \langle F \rangle^2 \sum_m e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} \\ S_1(\vec{Q}) &= \sum_m \Phi_m e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m} \end{aligned} \quad (2.31)$$

Le terme $S_0(\vec{Q})$ représente le pouvoir diffusant par un cristal parfait. Il dépend du facteur de structure $\langle F \rangle$ qui décrit la structure moyenne. Le second terme, $S_1(\vec{Q})$, donne le pouvoir diffusant en dehors des nœuds du réseau réciproque. Dans la mesure où la fonction Φ_m varie lentement avec m , il est possible de remplacer la somme par une intégrale.

Le pouvoir diffusant $S_1(\vec{Q})$, dû aux imperfections cristallines, est la transformée de Fourier $\tilde{\Phi}_m(\vec{Q})$ de la fonction $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle$ qui décrit les perturbations affectant l'ordre parfait.

Il est possible de se faire une idée plus précise du désordre dans certains cas particuliers. S'il n'y a aucune corrélation, ni entre les contenus de deux mailles différentes, ni entre les fluctuations de positions des atomes situés dans ces deux mailles, alors on parlera de désordre parfait. Dans ce cas, $\Phi_0 = \langle |F|^2 \rangle - \langle |F| \rangle^2$ et $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle = 0$ pour $m \neq 0$. Par conséquent, l'intensité diffusée en dehors des nœuds du réseau réciproque dépend de la quantité $\langle |F|^2 \rangle - \langle |F| \rangle^2$ qui varie lentement avec le vecteur de diffusion.

Comme exemple de désordre parfait, considérons d'abord le cas d'un cristal monoatomique dans lequel une proportion c des atomes A initiaux de facteur de diffusion atomique F_A sont remplacés au hasard par des atomes B de facteur F_B . Si les deux atomes sont de même taille, les atomes B se placent exactement aux positions des atomes A qu'ils remplacent (**figure 2.12a**).

Le facteur de structure moyen est $\langle |F| \rangle = (1 - c)F_A + cF_B$. Puisqu'en outre, les deux espèces sont distribuées de manière aléatoire sur les sites équivalents, l'intensité diffusée en dehors des nœuds du réseau réciproque sera proportionnelle à Φ_0 :

$$\Phi_0 = c(1 - c) (F_A - F_B)^2. \quad (2.32)$$

L'intensité diffusée ne dépend donc du vecteur de diffusion que par l'intermédiaire des facteurs de diffusion atomique des deux atomes. En d'autres termes, elle décroît très lentement lorsque le module du vecteur de diffusion augmente.

La **formule 2.32** ou formule de Laue s'étend aisément au cas des lacunes puisqu'alors $F_B = 0$. Dans le cas général, les deux types d'atomes ne sont

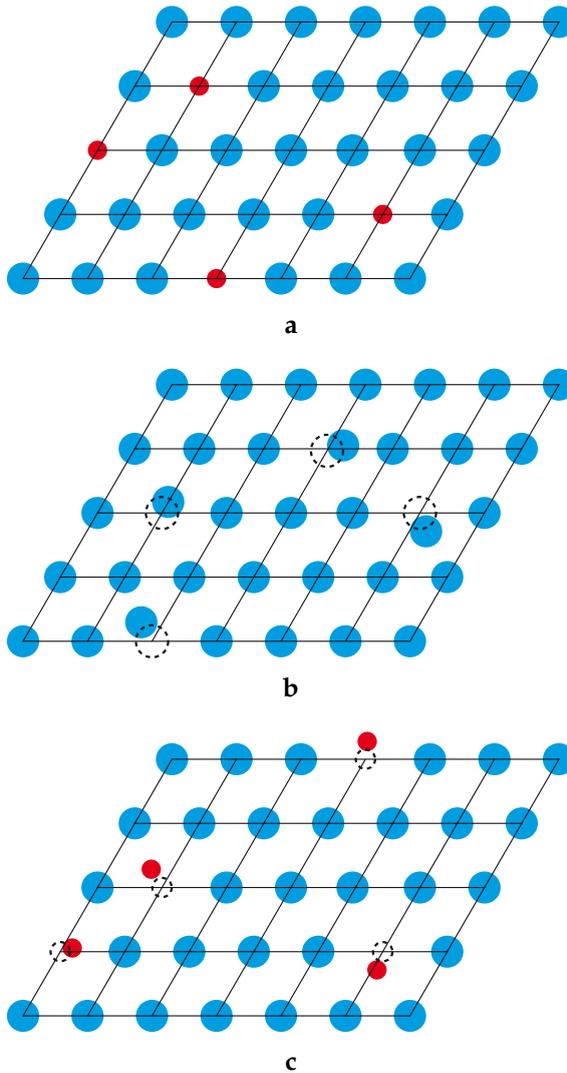


Figure 2.12 (en couleur dans la version numérique). Schémas d'un cristal atomique présentant différents désordres de première espèce ; (a) désordre de *substitution* (les petits points rouges/noir représentent des atomes étrangers) ; (b) désordre de *déplacement* des atomes (les cercles tiretés représentent les positions des atomes dans le cristal parfait) ; (c) désordre de substitution couplé à un déplacement des atomes.

pas distribués au hasard et l'intensité diffusée en dehors des nœuds du réseau réciproque dépend des fonctions de corrélations donnant la probabilité de trouver un atome donné en fonction de la distance à un atome origine A ou B . En réalité, le remplacement d'un atome par un autre s'accompagne généralement d'un changement dans les distances interatomiques (**figure 2.12c**) et les deux phénomènes contribuent à la partie fluctuante du facteur de structure.

Considérons à présent l'effet d'un pur désordre de déplacement (**figure 2.13**). Ce type de désordre est inévitable dans tout échantillon réel car il est engendré par l'agitation thermique. Prenons pour exemple un réseau monoatomique : la position de l'atome n s'écrit : $\vec{R}_n + \vec{r}_n$, où \vec{R}_n serait la position de cet atome en l'absence de désordre (dans le cristal parfait) et \vec{r}_n dépendrait de n mais resterait toujours très inférieur à la distance interatomique. Le déplacement \vec{r}_n de l'atome n varie au cours du temps mais avec une fréquence très inférieure à celle de l'onde électromagnétique. On peut donc considérer que l'onde électromagnétique est sensible à un état du cristal « photographié » à un instant donné. La moyenne des déplacements de tous les atomes est nulle à chaque instant. Dans la limite de déplacements d'amplitude petite comparée aux dimensions de la maille :

$$\begin{aligned} F_n(\vec{Q}) &= F(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n} \\ &\approx F(\vec{Q}) \left[1 - i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n - \frac{1}{2} (\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)^2 + \dots \right], \end{aligned} \quad (2.33)$$

d'où

$$\langle |F| \rangle = F(\vec{Q}) \left[1 - \frac{1}{2} \langle (\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)^2 \rangle \right] \quad (2.34)$$

et $\varphi_n = F(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)$. L'intensité diffractée aux nœuds du réseau est donc proportionnelle au carré de $\langle |F| \rangle$ qui sera le facteur de structure à température finie. Soit, en introduisant $r_{n\parallel}$, projection de \vec{r}_n sur la direction de \vec{Q} ,

$$\langle |F| \rangle = F(\vec{Q}) \left[1 - \frac{1}{2} Q^2 \langle r_{n\parallel}^2 \rangle \right]. \quad (2.35)$$

Ainsi, dans le cas où les déplacements des atomes sont isotropes, alors $\langle r_{n\parallel}^2 \rangle = \langle r_{n\perp}^2 \rangle$ et $\langle |\vec{r}|^2 \rangle = 3\langle r_{n\parallel}^2 \rangle$, soit

$$\langle |F| \rangle = F(\vec{Q}) \exp\left(-\frac{1}{6} Q^2 \langle |\vec{r}|^2 \rangle\right), \quad (2.36)$$

en faisant l'approximation $(1 - u) \approx e^{-u}$.

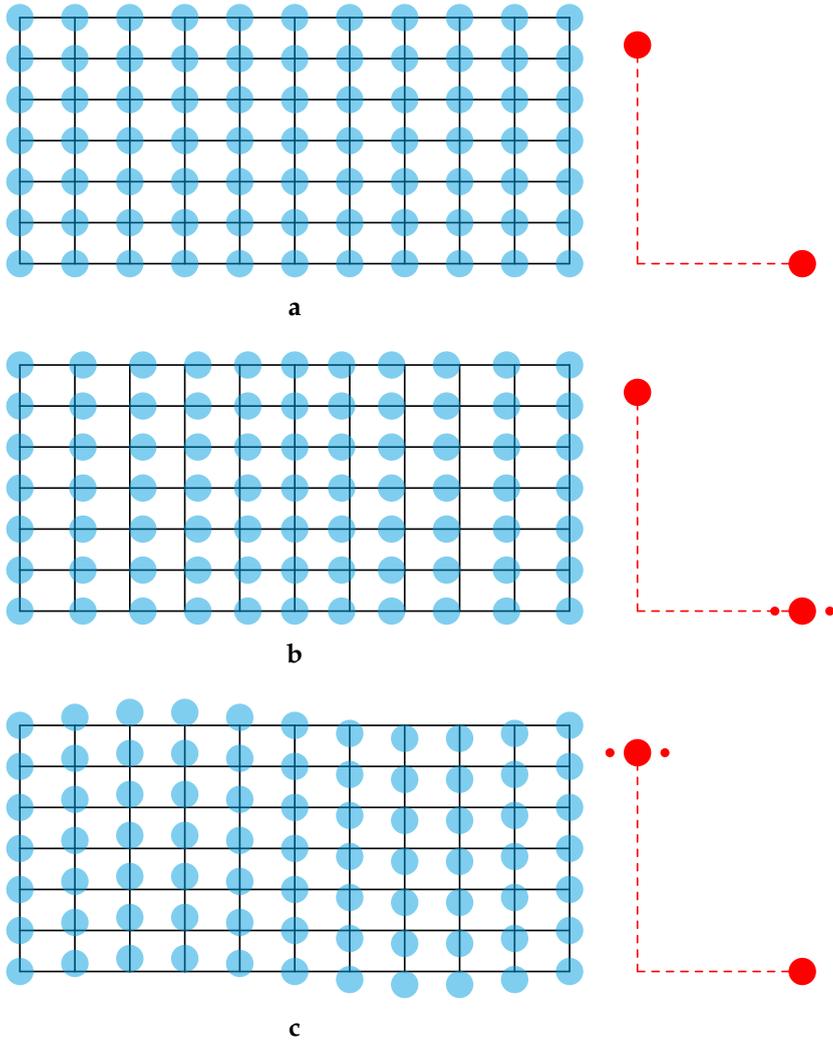


Figure 2.13 (en couleur dans la version numérique). Différents effets d'une onde de déplacement sur les pics de Bragg d'un cristal. L'espace direct est représenté à gauche et l'espace réciproque correspondant à droite. (a) Dans le cristal idéal, en haut, les atomes sont tous centrés sur les nœuds du réseau. (b) L'effet d'une onde de déplacement longitudinale (vecteur d'onde et déplacements parallèles au grand côté de la maille) est schématisé au centre. (c) L'effet d'une onde transverse (vecteur d'onde parallèle au grand côté de la maille et déplacements parallèles au petit côté) est représenté en bas.

Le facteur de structure à température finie est égal à celui du cristal parfait multiplié par un terme $\exp(-M)$ appelé facteur Debye-Waller.

Le coefficient $M = \frac{1}{6} Q^2 \langle |\vec{r}|^2 \rangle$ est positif. Il est proportionnel au carré du module du vecteur de diffusion et au carré de l'amplitude moyenne des déplacements. Les intensités diffractées sont donc d'autant plus atténuées que l'angle de diffraction est grand et que la température est élevée. Cependant, puisqu'il s'agit d'un désordre de première espèce, la largeur des pics de diffraction n'est pas affectée. Ce résultat s'étend facilement au cas général de déplacements atomiques anisotropes.* Par ailleurs, il y a conservation globale de l'intensité diffusée (**formule 2.31**).

La diminution de l'intensité diffractée aux nœuds du réseau réciproque est compensée par l'apparition de rayonnement diffusé en dehors des nœuds.

L'intensité de ce rayonnement diffusé est proportionnelle aux facteurs Φ_m définis dans le cas général.

Nous allons maintenant évaluer ces facteurs dans le cas particulier du désordre entraîné par l'agitation thermique (illustré de façon schématique à la **figure 2.14**).

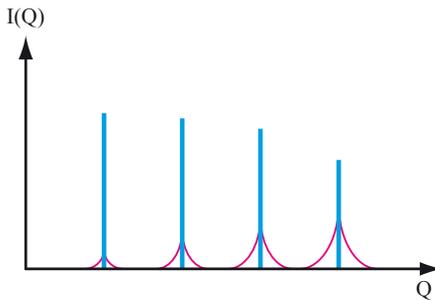
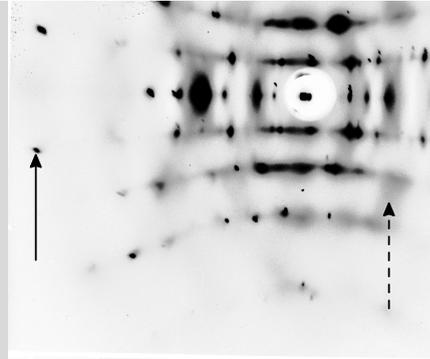


Figure 2.14 (en couleur dans la version numérique). Représentation schématique de l'effet de la diffusion thermique sur la distribution d'intensité le long d'une rangée de l'espace réciproque (cas d'un cristal monoatomique).

* Les extrémités des vecteurs de déplacement moyen sont alors, en première approximation, situées sur la surface d'un ellipsoïde centré sur la position moyenne de chaque atome. Le facteur Debye-Waller M dépend de la direction du vecteur de diffusion par rapport à cet ellipsoïde. L'atténuation due à l'agitation thermique est plus importante lorsque le vecteur de diffusion est parallèle au grand axe de l'ellipsoïde des déplacements.

Figure 2.15 Cliché de diffraction d'un monocristal d'hexaméthylbenzène. La flèche indique une des réflexions de Bragg et la flèche en pointillé indique de la diffusion diffuse. Cliché publié dans Levelut, A.-M. & Lambert, M. (1973). *Orientational correlations in hexasubstituted benzene derivatives. Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 23(1-2), 111–126. doi:10.1080/15421407308083365 Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur (Taylor & Francis Ltd, <http://www.tandfonline.com>).



Un exemple de diffusion thermique est donné à la **figure 2.15** qui présente le cliché de diffraction d'un monocristal d'hexaméthylbenzène. Les conditions expérimentales d'obtention de ce cliché sont les suivantes : cristal fixe, rayonnement Mo K_{α} , température ambiante. Une pastille de plomb (le « piège ») interposée entre le faisceau incident et le film, occulte le rayonnement diffusé dans la zone centrale. En dehors de cette zone, le film recueille l'intensité diffusée par le cristal, dans toutes les directions. Compte tenu de ces conditions, l'image représente une section quasi plane de l'espace réciproque correspondant à la structure étudiée.

Les zones noires, ici surexposées, correspondent aux pics de Bragg et (ou) à la diffusion d'origine thermique qui est d'autant plus intense que le pic de Bragg est proche de la section représentée par le film. (Le cliché n'est pas parfaitement symétrique gauche-droite du fait que le cristal n'était pas parfaitement perpendiculaire au faisceau.) Entre ces zones noires, on observe des zones grises qui renseignent sur la distribution de l'intensité diffusée d'origine thermique. La modulation de cette intensité diffusée qui se traduit par la présence de « zones blanches » est due au facteur de structure de ce cristal moléculaire.

Dans un solide, un atome en mouvement entraîne ses voisins et les déplacements des atomes dans la maille sont corrélés entre eux. Lorsqu'un petit élément de volume est déplacé par rapport au reste du solide (déplacement qui peut se décomposer en une translation et une rotation), il est ramené, à cause de l'énergie de cohésion du solide, vers sa position initiale. Il apparaît une force et un couple respectivement proportionnels à l'amplitude du déplacement du centre de masse et à l'angle de rotation de cet élément. Les grandeurs qui lient forces (ou couples) et déplacements sont appelés coefficients élastiques. Le mouvement d'agitation thermique à l'intérieur du cristal peut se décomposer en une somme d'ondes élastiques indépendantes appelées phonons. Cette somme est discrète car la distribution de la matière est elle-même discrète : pour un cristal contenant N atomes, il y a $3N$ composantes de déplacement, et le même nombre d'ondes ou phonons indépendants.

Chaque onde est définie par l'amplitude \vec{r}_α , sa pulsation ω_α , son vecteur d'onde \vec{k}_α : $\vec{r}_n = \vec{r}_\alpha \cos(\omega_\alpha t - \vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}_n)$ où \vec{R}_n est un vecteur du réseau direct. En raison du caractère périodique du réseau, la même onde est décrite par une série de vecteurs d'ondes $\vec{k}_\alpha = \vec{k}'_\alpha + \vec{Q}_{hkl}$ où $\vec{Q}_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ est un vecteur de réseau réciproque. Les vecteurs d'ondes des phonons sont donc définis modulo un vecteur quelconque du réseau réciproque. Il suffit alors de considérer les vecteurs \vec{k}_α contenus dans un volume polyédrique, appelé zone de Brillouin, centré sur l'origine de l'espace réciproque et limité par les plans médiateurs des segments joignant l'origine aux premiers nœuds du réseau réciproque (**figure 2.16**).

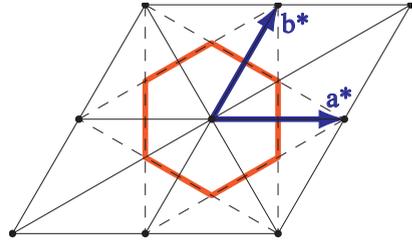


Figure 2.16 Exemple de zone de Brillouin, ici pour un réseau hexagonal.

Le nombre des vecteurs d'ondes des phonons est proportionnel au nombre d'atomes que contient le cristal. Puisque ces vecteurs sont toujours distribués dans le même volume, celui de la zone de Brillouin, on peut faire abstraction du caractère discret de la répartition des vecteurs d'ondes des phonons, dès que les dimensions du cristal deviennent très grandes devant celle de la maille.

L'onde électromagnétique est sensible à une image instantanée du système ; il suffit donc de considérer l'ensemble des déplacements au même instant, par exemple au temps $t = 0$. Alors pour une onde donnée, \vec{r}_n , on peut calculer $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle$:

$$\begin{aligned} \varphi_n \varphi_{n+m}^* &= \langle F(\vec{Q}) \rangle^2 (\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha)^2 [\cos(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}_n) \cos(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}_{n+m})] \\ &= \frac{1}{2} \langle F(\vec{Q}) \rangle^2 (\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha)^2 \{ \cos[\vec{k}_\alpha \cdot (\vec{R}_n + \vec{R}_{n+m})] \\ &\quad + \cos(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}_m) \} \end{aligned} \quad (2.37)$$

et

$$\Phi_m = \frac{1}{2} \langle F(\vec{Q}) \rangle^2 (\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha)^2 \cos(\vec{k}_\alpha \cdot \vec{R}_m) \quad (2.38)$$

L'intensité diffusée par chaque onde sera proportionnelle à la transformée de Fourier de Φ_m , laquelle se réduit à deux composantes correspondant

aux vecteurs de diffusion* $\vec{Q} = \pm \vec{k}_\alpha$. L'intensité diffusée croît avec le carré du module du vecteur de diffusion. Par conséquent, plus on s'éloigne du centre de l'espace réciproque, plus l'intensité diffusée par les phonons sera grande. Celle-ci dépend également du carré de la composante du déplacement parallèle au vecteur de diffusion. On peut montrer que l'amplitude de l'onde élastique est inversement proportionnelle à la pulsation de cette onde (Guinier, 1956 ; Kittel & McEuen, 2005, 2007). Or, pulsation et vecteur d'onde sont liés entre eux par une loi de dispersion qui est définie à partir de l'énergie de cohésion du cristal. Décrire ces lois en détail nécessiterait une longue digression, aussi nous nous contenterons de résumer brièvement quelques caractères généraux. Si une maille cristalline renferme n atomes, il faut $3n$ variables pour décrire le déplacement de ces n atomes et pour un vecteur \vec{k}_α , il existe un nombre d'ondes indépendantes égal à $3n$. Ainsi, si le réseau ne contient qu'un seul atome par maille, il y a trois ondes correspondant à chaque vecteur d'onde. Chacune de ces ondes est caractérisée par la direction du déplacement associé. Dans le cas le plus général, ce déplacement n'est ni parallèle, ni perpendiculaire à la direction de propagation de l'onde. Dans la limite des petits vecteurs d'ondes, le rapport ω_α/k_α est indépendant de la longueur d'onde et est égal à la vitesse de propagation d'une déformation élastique ou vitesse du son.[†] Par conséquent, l'intensité diffusée en un point situé au voisinage d'un nœud du réseau réciproque varie comme le carré de l'inverse de la distance au nœud. Lorsque la maille renferme plus d'un atome, il y a toujours trois ondes qui décrivent le déplacement en bloc de tous les atomes d'une maille dans la même direction, du moins dans la limite des petits vecteurs d'ondes. Ce sont les ondes ou modes acoustiques qui correspondent à la propagation d'une déformation élastique. Leur contribution à la diffusion en dehors des nœuds du réseau est identique à celle décrite dans le cas du réseau monoatomique.

Dans la limite des petits vecteurs d'onde, les $3(n - 1)$ ondes restantes correspondent à des déformations du contenu de la maille élémentaire (molécule(s) ou groupe d'atomes). Leur fréquence est comparable aux fréquences de la lumière visible (même pour un vecteur d'onde nul) et elles sont pour cette raison appelées modes optiques. Les modes optiques, en raison de leur fréquence élevée, apportent une contribution à l'intensité diffu-

* Puisque tous les vecteurs $\vec{k}_\alpha = \vec{k}'_\alpha + \vec{Q}_{hkl}$ décrivent la même onde élastique, la même onde contribue à l'intensité diffusée en tout point de l'espace réciproque défini par la relation $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl} \pm \vec{k}_\alpha$ et situé à l'intérieur de la zone de Brillouin entourant le nœud \vec{Q}_{hkl} du réseau réciproque.

[†] La vitesse du son est reliée aux constantes élastiques du cristal.

sée qui reste négligeable devant la contribution due aux ondes acoustiques — du moins dans la région centrale de la zone de Brillouin.*

Les **formules 2.32 à 2.38** peuvent aisément se généraliser pour permettre de décrire des situations plus complexes. Ainsi, la **formule 2.34** est applicable à tout type de désordre de déplacement de faible amplitude. Ceci veut dire que tout désordre de déplacement va entraîner une atténuation de l'intensité diffractée de la forme $\exp(-M)$ avec $M = \langle (\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)^2 \rangle$. Le facteur Debye-Waller est proportionnel au déplacement quadratique moyen global, quelle que soit l'origine de ces déplacements (thermique ou autre). L'intensité diffusée en dehors des nœuds du réseau, engendrée par des fluctuations de position, sera décrite par la fonction $\Phi_m = \langle \varphi_n \varphi_{n+m}^* \rangle$, avec $\varphi_n = F(\vec{Q}) \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_n)$. En conséquence, les coefficients Φ_m s'annulent pour $\vec{Q} \rightarrow \vec{0}$ et augmentent avec le module Q du vecteur de diffusion. En revanche, pour un désordre de substitution, les coefficients Φ_m (**formule 2.32**) sont proportionnels aux facteurs de diffusion atomique et décroissent lentement avec le module du vecteur de diffusion. Lorsque les deux types de désordre coexistent mais sont indépendants, la contribution du désordre de déplacement à l'intensité diffusée (nulle autour de l'origine de l'espace réciproque) prend de plus en plus d'importance au fur et à mesure que l'on s'éloigne de l'origine.

Lorsque les deux types de fluctuations sont corrélés, on ne peut plus simplement additionner ces deux contributions à l'intensité diffusée. Un exemple fréquent est celui de la distorsion induite par un défaut. Si nous considérons uniquement l'effet de la distorsion, l'amplitude du déplacement décroît lorsqu'on s'éloigne du défaut pour s'annuler à l'extérieur d'un certain volume. La fonction Φ_m est nulle en dehors de ce volume et sa transformée de Fourier, donc l'intensité diffusée, aura la forme d'un pic élargi entourant chaque nœud du réseau réciproque. La largeur du domaine est inversement proportionnelle aux dimensions du volume déformé. En général, la distorsion est associée à un désordre chimique (par exemple lorsqu'elle est due à l'introduction d'un atome d'impureté). Dans ce cas, les deux contributions au facteur de diffusion peuvent s'ajouter ou se retrancher. En particulier, la contribution due aux déplacements peut changer de signe lorsque le vec-

* Lorsqu'on augmente le vecteur d'onde jusqu'à s'approcher du bord de la zone de Brillouin, la distinction entre modes acoustiques et modes optiques perd de son sens dans la mesure où toute onde dont la longueur d'onde se compare à la période du réseau met en jeu des déformations du contenu d'une maille. En conséquence, les fréquences des ondes optiques diminuent avec le vecteur d'onde, tandis que celles des ondes acoustiques augmentent, ce qui fait qu'elles deviennent comparables en bord de zone.

teur de diffusion varie. En conséquence, l'intensité diffusée due aux fluctuations est fortement modulée et peut même s'annuler dans certaines zones de l'espace réciproque. Nous reviendrons sur ce point lorsque nous chercherons à caractériser des formes particulièrement complexes de désordre dans certaines mésophases relativement ordonnées (voir la **section 6.3.2** du **chapitre 6, Tome II**).

2.3.4 Diffusion élastique et diffusion inélastique

Dans la section précédente, nous avons longuement discuté du désordre induit par les déplacements d'atomes. En toute rigueur, lorsque les atomes se déplacent, la phase **et** la fréquence de l'onde diffusée sont modifiées : la première en raison du changement de position des atomes et la seconde par effet Doppler, conséquence de la vitesse de déplacement des atomes. Lorsqu'il s'agit de diffusion des rayons X, ce second effet est difficile à mesurer en raison de la fréquence très élevée de ce rayonnement. Au contraire, pour les neutrons dont la vitesse de propagation est comparable à celle de déplacement des atomes, le changement de vitesse des neutrons diffusés par des atomes en mouvement est important et se mesure aisément.

La principale cause de mouvement des atomes est l'agitation thermique. Cette agitation thermique se décompose en modes propres de vibrations ou phonons. En analysant la vitesse, c'est-à-dire l'énergie, des neutrons diffusés pour un vecteur de diffusion \vec{Q} , il sera possible de déterminer la fréquence des divers phonons de vecteur d'onde $\Delta\vec{Q} = \vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}$ où \vec{Q}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque. Ainsi, les expériences de diffusion des neutrons permettent une détermination directe des courbes de dispersion des phonons. En outre, les neutrons permettent aussi de faire une analyse des mouvements de diffusion translationnelle et rotationnelle des molécules (Bacon, 1975 ; Baruchel, 1993). Les neutrons diffusés par deux atomes différents n'interfèrent que si le processus de diffusion est cohérent. Par conséquent, pour étudier les modes collectifs, il faut que la longueur de diffusion cohérente soit importante. À contrario, la composante incohérente de l'intensité diffusée permet d'accéder à la fonction d'autocorrélation d'un atome particulier, c'est-à-dire aux mouvements et trajectoires moyens de chaque atome.

2.4 Distribution non périodique et diffraction

Perte progressive de l'ordre périodique, désordre de seconde espèce et longueur de corrélation ; généralisation de la notion de réseau réciproque, le liquide isotrope, fonctions de corrélation de paires ; dualité espace direct / espace réciproque.

Revenons un instant sur le processus de fusion du cristal décrit au **chapitre 1**. Lorsqu'on élève la température, le solide, en réalité, s'écarte de plus en plus du modèle du cristal parfait. Il apparaît d'une part, des fluctuations de position dont l'amplitude croît très progressivement lorsque la température augmente et, d'autre part, des lacunes dont la proportion reste négligeable sauf au voisinage de la température de fusion. En dessous de la température de fusion, la grande majorité des atomes ne peuvent circuler de maille en maille. Seuls les atomes premiers voisins d'un site lacunaire sont susceptibles de venir occuper ce site. Cependant, il leur faut pour cela se frayer un passage parmi les atomes environnant le site lacunaire ou, en d'autres termes, franchir une barrière de potentiel. Si l'on ne considère que la position moyenne des atomes, le cristal reste périodique quelle que soit sa température. **Le cristal ne présente que du désordre de première espèce.** L'influence de ce type de désordre sur l'intensité diffractée a fait l'objet de la **section 2.3.3**. Lors de la fusion, la diffusion d'un seul atome peut entraîner la diffusion simultanée de plusieurs de ses proches voisins. Cet effet est alors susceptible de s'amplifier conduisant à la formation d'une région où l'ordre périodique a disparu et où les atomes peuvent se déplacer rapidement sur des distances grandes comparées à leur taille (cette région a atteint l'état liquide). Il y a coexistence de phases et une interface abrupte sépare cette zone liquide du cristal qui subsiste. À cause de cette discontinuité entre ces deux états (on parle de transition du premier ordre), il est maladroît de chercher à définir l'organisation du liquide à partir de ce que nous connaissons de l'état cristallin. Néanmoins, on peut quand même essayer de comprendre la diffraction résultant d'une perturbation « progressive » de l'ordre cristallin.

2.4.1 Fluctuations de position et ordre unidimensionnel ; désordre de seconde espèce et longueur de corrélation

Pour essayer d'appréhender ce que peut être la limitation de l'ordre périodique, nous allons dans un premier temps nous restreindre au cas unidimensionnel, c'est-à-dire aux structures engendrées par des objets astreints à rester sur la même droite. D'une part, la description du désordre se trouve

simplifiée par le fait qu'une seule coordonnée est à considérer. D'autre part, on rencontre fréquemment dans les cristaux liquides un ordre périodique (ou du moins qui semble périodique) selon une seule direction, par exemple dans les phases lamellaires et smectiques. Enfin, nous verrons que toute perturbation, même faible, de l'ordre périodique unidimensionnel a une influence catastrophique sur la périodicité.

Considérons la structure qui résulte de l'alignement bout à bout sur une même droite de deux segments A et B de longueurs L' et L'' (**figure 2.17**). Supposons qu'il y ait autant de segments A que de segments B et que les deux espèces soient distribuées au hasard. Calculons la distance R_N (centre à centre) qui sépare le premier segment du $N^{\text{ième}}$: si le centre d'un segment A est placé à l'origine, le centre du segment suivant sera situé soit en L' , soit en $(L' + L'')/2$, avec des probabilités équivalentes. De même, si le segment B est à l'origine, l'abscisse du centre du second segment sera égale à L'' ou à $(L' + L'')/2$, également avec des probabilités équivalentes. Introduisons la longueur moyenne $L = (L' + L'')/2$ et la demi-différence des longueurs $\Delta = (L'' - L')/2$. Par conséquent, la longueur R_2 qui sépare les centres de deux segments proches voisins peut prendre les trois valeurs : $(L - \Delta)$, L et $(L + \Delta)$ avec les probabilités respectives $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{4}$. Les deuxièmes voisins seront répartis sur les points d'abscisses $(2L - 2\Delta)$, $(2L - \Delta)$, $(2L + \Delta)$ et $(2L + 2\Delta)$ avec des probabilités respectives $\frac{1}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{3}{8}$, $\frac{1}{8}$. Après avoir aligné ainsi un nombre N de segments, considérons la distribution des distances R_N séparant centre à centre les deux bâtons extrêmes. Cette distance peut prendre $(N + 1)$ valeurs : $R_{N,n}$ avec $0 \leq n \leq N$, régulièrement distribuées entre les deux valeurs extrêmes $R_{N,0} = (N - 1)(L - \Delta)$ et $R_{N,N} = (N - 1)(L + \Delta)$. La probabilité de trouver le $N^{\text{ième}}$ segment centré sur le point $R_{N,n}$ s'écrit $C_N^n 2^{-N}$ où les coefficients C_N^n sont les coefficients

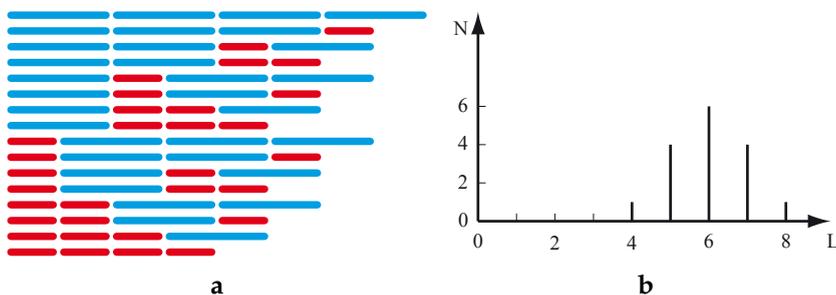


Figure 2.17 (en couleur dans la version numérique). Exemple de désordre de seconde espèce. (a) Partant d'une population constituée pour moitiés de segments courts (rouges/gris foncé) et de segments longs (bleus/gris clair), toutes les configurations de chaînes de quatre éléments sont représentées ; (b) fonction de distribution des longueurs de ces chaînes.

du binôme.* La valeur moyenne $\langle R_{N,n} \rangle = NL$ correspond à un empilement périodique linéaire de période L , cependant la loi de distribution des différentes valeurs de $R_{N,n}$ dépend de la valeur de N . Cette loi de distribution décroît symétriquement de part et d'autre de la valeur moyenne NL , et pour N grand, nous pouvons l'assimiler à une fonction continue paire de la quantité $x = (R_{N,n} - NL)$. Il est utile de définir la largeur de cette distribution par la valeur $2x_{1/2}$ telle que $f(\pm x_{1/2}) = \frac{1}{2} f(0)$ (largeur appelée FWHM par abréviation de *Full Width at Half Maximum*).

Dans l'exemple que nous avons décrit ci-dessus, cette largeur est environ égale à $\Delta\sqrt{N}$. Ainsi, lorsqu'on se limite au voisinage d'un segment donné (plus précisément tant que $\sqrt{N} \ll L/\Delta$), la distribution de l'ensemble des segments A et B apparaît périodique. Mais lorsque N augmente, les segments de droite sur lesquels sont distribuées les distances R_{N-1} et R_N se recouvrent. Lorsque $\sqrt{N} \sim L/\Delta$, la probabilité pour que $R_N = (N - 1/2)L$ est égale à celle pour que la même distance soit obtenue en alignant bout à bout $N - 1$ segments au lieu de N ($R_{N-1} = [(N - 1) + 1/2]L$). Considérons

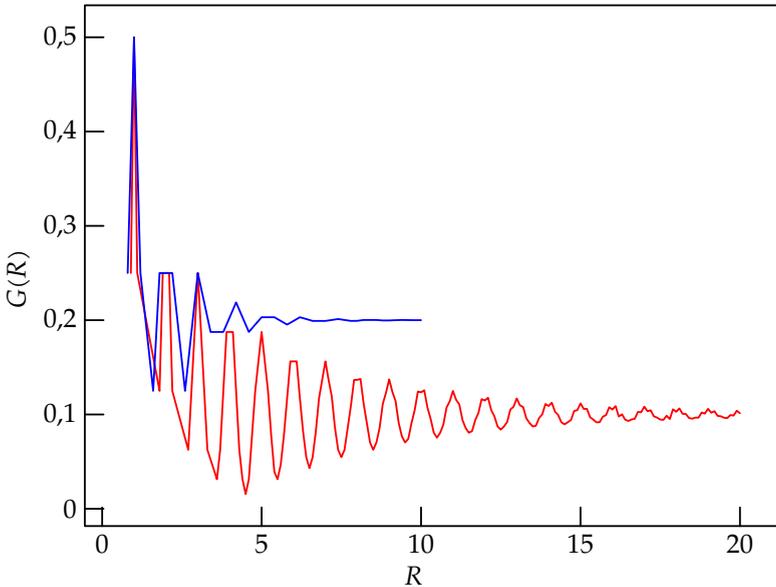


Figure 2.18 (en couleur dans la version numérique). Deux exemples de loi de distribution des distances entre objets dans la chaîne linéaire représentée à la **figure 2.17**. Pour la courbe rouge/gris clair, la différence entre les longueurs des segments longue et courte est de 20 % ; elle est de 40 % pour la courbe bleue/gris foncé.

* Ce sont les coefficients successifs du polynôme $(1 + x)^N$ de la variable x .

donc la probabilité $G(R)$ d'avoir deux segments, quels qu'ils soient, séparés par une distance donnée R , indépendamment du nombre de segments qui les séparent (**figure 2.18**) :

- pour $R/L \ll L/\Delta$, la fonction $G(R)$ sera nulle sauf au voisinage des points $R = NL$;
- pour les très grandes valeurs de R , $G(R) = 1/L$ est uniforme ;
- pour des valeurs intermédiaires, la fonction $G(R)$ oscille autour de la valeur moyenne, l'amplitude des oscillations devient de plus en plus faible lorsque R croît.

On peut caractériser ce comportement en introduisant le rapport G_{\max}/G_{\min} de deux extréma voisins de $G(R)$. Pour $R \rightarrow 0$, $G_{\max}/G_{\min} \rightarrow \infty$ et pour $R \rightarrow \infty$, $G_{\max}/G_{\min} \rightarrow 1$. Il existe une distance caractéristique appelée longueur de corrélation ξ pour laquelle G_{\max}/G_{\min} est égal à 2, par convention. Enfin, nous voyons que la notion de périodicité et de réseau moyen perd ici de son sens au fur et à mesure que nous augmentons le nombre de segments empilés. Nous parlerons dans ce cas de désordre de seconde espèce.

De manière un peu plus réaliste, considérons une chaîne unidimensionnelle d'atomes telle que la distance entre deux atomes A_n et A_{n+1} varie autour d'une valeur moyenne a . La probabilité pour que ce segment ait une longueur comprise entre les valeurs r et $r + dr$ est définie par la fonction $h(r)dr$, avec les conditions $\int_0^\infty h(r) dr = 1$ et $\int_0^\infty h(r) r dr = a$. Si la longueur de n'importe quel segment joignant deux atomes proches voisins est définie par la même loi de probabilité et s'il n'y a aucune relation qui lie les longueurs de deux segments adjacents, on peut calculer la probabilité $h_2(r')$ d'avoir des deuxièmes voisins séparés par la distance r' à partir de la fonction $h(r)$:

$$h_2(r') = h(r') * h(r') = \int_0^\infty dr h(r) h(r - r'). \quad (2.39)$$

En généralisant la formule au $n^{\text{ième}}$ voisin et en ajoutant toutes les fonctions de distributions h_n (avec $h_1 = h$), on obtient la distribution globale :

$$g(r) = \delta(r) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(r) + \sum_{n=1}^{\infty} h_n(-r). \quad (2.40)$$

Connaissant la fonction de distribution des atomes, nous pouvons calculer l'intensité de l'onde diffusée en utilisant la **formule 2.15** qui lie l'amplitude

des rayons X diffractés à la densité électronique $\rho_e(r)$. Dans le cas où les atomes sont répartis sur une droite, l'amplitude diffractée ne dépend que de la composante Q du vecteur de diffusion parallèle à cette droite : $A(Q) = A_0 \int \rho_e(r) e^{iQr} dr$, et le pouvoir diffusant s'écrit :

$$\begin{aligned} S(Q) &= \frac{A(Q)A^*(Q)}{A_0^2} \\ &= \iint dr dr' \rho_e(r) \rho_e(r') e^{iQ(r-r')}. \end{aligned} \quad (2.41)$$

Si le système est homogène, c'est-à-dire si la fonction de distribution autour d'un atome donné ne dépend pas de la position de cet atome, le produit $\rho_e(r) \rho_e(r')$ ne dépend que de la distance $r - r'$, soit en introduisant la fonction de distribution des atomes $g(r)$:

$$\rho_e(r) \rho_e(r') = F^2 \rho_a(r) g(r - r'), \quad (2.42)$$

où $\rho_a(r)$ est une densité atomique et F est le facteur de diffusion atomique. Alors, si N est le nombre total d'atomes :

$$S(Q) = NF^2 \int g(r) e^{iQr} dr. \quad (2.43)$$

La transformée de Fourier de $g(r)$ s'exprime sous la forme d'une série à partir de la transformée de Fourier de $h(r)$. En effet, si

$$\tilde{h}(Q) = \int dr h(r) e^{iQr}, \quad (2.44)$$

alors :

$$\int dr h_n(r) e^{iQr} = [\tilde{h}(Q)]^n \quad (2.45)$$

et

$$\int dr h_n(-r) e^{iQr} = [\tilde{h}^*(Q)]^n \quad (2.46)$$

d'où

$$\int dr g(r) e^{iQr} = 1 + \sum_n [\tilde{h}(Q)]^n + \sum_n [\tilde{h}^*(Q)]^n. \quad (2.47)$$

Dans le cas où la fonction $h(r)$ ne prend de valeur non nulle que sur un intervalle étroit autour de sa valeur moyenne a , on peut exprimer la fonction $h(r)$ sous forme d'un développement de la variable $(r - a)$ et $\tilde{h}(Q)$ s'écrit :

$$\begin{aligned}
\tilde{h}(Q) &= \int dr h(r) e^{iQr} \\
&= e^{iQa} \int dr h(r) e^{iQ(r-a)} \\
&= e^{iQa} \left[\int dr h(r) + iQ \int dr (r-a) h(r) \right. \\
&\quad \left. - \frac{1}{2} Q^2 \int dr (r-a)^2 h(r) + \dots \right]
\end{aligned} \tag{2.48}$$

donc, en tenant compte des relations $\int_0^\infty h(r) dr = 1$ et $\int_0^\infty h(r) r dr = a$ cité déjà et en définissant la largeur Δ de la distribution par la relation $\int dr h(r) (r-a)^2 = \Delta^2$, on peut alors écrire*

$$\begin{aligned}
\tilde{h}(Q) &\approx e^{iQa} \left[1 - \frac{1}{2} (Q\Delta)^2 \right] \\
&\approx e^{iQa} e^{-\frac{1}{2} (Q\Delta)^2}.
\end{aligned} \tag{2.49}$$

Le pouvoir diffusant devient donc :

$$\begin{aligned}
S(Q) &= NF^2(Q) \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{1}{2} n Q^2 \Delta^2} \cos(Qna) \right] \\
&= NF^2(Q) \frac{1 - e^{-Q^2 \Delta^2}}{1 + e^{-Q^2 \Delta^2} - 2 \cos(Qa) e^{-\frac{1}{2} Q^2 \Delta^2}}.
\end{aligned} \tag{2.50}$$

L'intensité diffractée prend une valeur maximum lorsque $Q = 2\pi n/a$ avec n entier. L'amplitude devient minimum lorsque $Q = (2n+1)\pi/a$. Cette amplitude oscille entre les valeurs :

$$F^2 \left\{ \frac{1 + e^{-2\pi^2 \left[\frac{n\Delta}{a} \right]^2}}{1 - e^{-2\pi^2 \left[\frac{n\Delta}{a} \right]^2}} \right\} \tag{2.51}$$

et

$$F^2 \left\{ \frac{1 - e^{-2\pi^2 \left[\frac{(2n+1)\Delta}{a} \right]^2}}{1 + e^{-2\pi^2 \left[\frac{(2n+1)\Delta}{a} \right]^2}} \right\}. \tag{2.52}$$

* La valeur approchée de $\tilde{h}(Q)$ de la **formule 2.49** devient exacte si la fonction $h(r)$ est une distribution gaussienne de largeur Δ ; autrement dit, nous avons assimilé toute distribution $h(r)$ étroite à une distribution gaussienne.

C'est-à-dire que lorsque $\pi n\Delta/a$ est petit, l'intensité minimum reste négligeable tandis que l'intensité maximum est proportionnelle à $(\pi n\Delta/a)^{-2}$. Le pouvoir diffusant ne dépend que de la composante longitudinale du vecteur de diffusion, Q_{\parallel} , l'intensité diffractée est la même dans un plan réciproque ($Q_{\parallel} = \text{constante}$). Le long d'un axe réciproque parallèle à l'axe du réseau, on observe toujours des pics de diffraction. Ces pics sont observés aux positions des pics correspondant à un réseau périodique de période a mais leur intensité est inversement proportionnelle au carré de l'ordre n du pic considéré. Comme l'intensité totale de chaque pic, qui est définie par

$$\int_{\frac{(2n-1)\pi}{2a}}^{\frac{(2n+1)\pi}{2a}} dQ I(Q), \quad (2.53)$$

est indépendante de la valeur de n , il en résulte que la largeur des pics de diffraction croît comme n^2 , c'est-à-dire comme le carré du module du vecteur de diffusion (**figure 2.19**).

Ainsi, lorsque la fonction de distribution $g(r)$ présente des oscillations s'amortissant de plus en plus avec r , la répartition de l'intensité diffractée $I(Q)$ présente des oscillations analogues.

Avant d'aller plus loin, il faut remarquer que ce modèle linéaire, bien que très simplifié, n'est pas sans intérêt pratique car il permet d'illustrer l'effet des fluctuations. Lorsque la distance entre deux atomes voisins fluctue, l'ordre périodique est limité puisque les oscillations de $g(r)$ s'atténuent avec r et disparaissent complètement au-delà d'une certaine distance, et cela quelle que soit l'amplitude des fluctuations. La seule condition imposée est l'indépendance des fonctions de distribution des segments différents joignant deux proches voisins. Cette description de la chaîne unidimension-

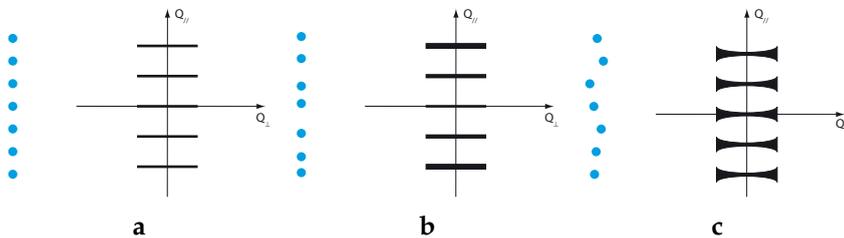


Figure 2.19 (en couleur dans la version numérique). Représentations schématiques de la distribution de l'intensité diffusée (en noir) par une chaîne linéaire (en bleu/gris clair). (a) Sans désordre ; (b) avec un désordre de seconde espèce dû à des déplacements longitudinaux ; (c) avec un désordre de seconde espèce dû à des déplacements transverses.

nelle met en lumière **l'influence catastrophique des fluctuations sur l'ordre périodique à une dimension.**

Par ailleurs, le résultat précédent se généralise aisément au cas d'une rangée d'atomes non rectiligne. Il suffit de considérer que le vecteur reliant deux atomes voisins n'est pas nécessairement colinéaire avec l'axe du réseau moyen. Dans ce cas, il faut introduire une fonction de distribution $h(\vec{r} - \vec{a})$ dans un volume tridimensionnel. Le coefficient Δ , second moment de la distribution, est défini par la relation

$$\int_V d^3r h(\vec{r}) [\vec{Q} \cdot (\vec{r} - \vec{a})]^2 = |\vec{Q}|^2 \Delta^2. \quad (2.54)$$

Le pouvoir diffusant dépend non seulement de la composante parallèle Q_{\parallel} mais aussi de la composante perpendiculaire Q_{\perp} du vecteur de diffusion. Ainsi, si l'écart à la périodicité ne se manifeste que par des petits déplacements perpendiculaires à l'axe du réseau, le pouvoir diffusant s'écrira :

$$S(Q) = NF^2(Q) \frac{1 - e^{-Q_{\perp}^2 \Delta^2}}{1 + e^{-Q_{\perp}^2 \Delta^2} - 2 \cos(Q_{\parallel} a) e^{-\frac{1}{2} Q_{\perp}^2 \Delta^2}}. \quad (2.55)$$

L'intensité diffusée reste répartie dans des plans réciproques régulièrement espacés. Le profil dans une direction perpendiculaire à ces plans est constitué d'une succession de pics équidistants, tous de même largeur. Cette largeur varie avec la composante transverse du vecteur de diffusion et augmente comme son carré. Pour un déplacement de direction quelconque, les deux composantes de déplacement, parallèle et perpendiculaire à la chaîne, contribuent toutes deux à l'élargissement des plans réciproques. Seuls les déplacements longitudinaux contribuent à l'élargissement le long de l'axe parallèle à la chaîne passant par l'origine de l'espace réciproque. Lorsqu'on s'écarte de cet axe, les déplacements transverses augmentent encore la largeur, d'autant plus que l'on s'écarte de cet axe (**figure 2.19c**). Si la fonction de distribution $h(\vec{r} - \vec{a})$ est isotrope, alors les plans réciproques seront élargis proportionnellement au carré du module du vecteur de diffusion.

Examinons dans quelle mesure ce modèle strictement unidimensionnel peut permettre de décrire le désordre dans un assemblage tridimensionnel d'atomes ou de molécules.

2.4.2 Désordre de seconde espèce et perte progressive de l'ordre périodique à trois dimensions

Lorsque la position moyenne de chaque atome reste bien définie et atta-

chée à un nœud d'un réseau cristallin, on peut toujours décrire le réseau comme constitué d'un assemblage de chaînes linéaires parallèles aux trois vecteurs de base du réseau. La distribution des atomes résultera des lois statistiques établies pour chacune des trois directions de chaînes. Si les statistiques selon les trois directions sont indépendantes* et analogues à celle de la chaîne unique décrite ci-dessus, la fonction $g(\vec{r})$ s'exprime à partir des fonctions de distribution $h_a(\vec{r})$, $h_b(\vec{r})$ et $h_c(\vec{r})$ comme une somme de fonctions $h_{n_a, n_b, n_c}(\vec{r})$. À chaque vecteur

$$\vec{R}_{n_a, n_b, n_c} = n_a \vec{a} + n_b \vec{b} + n_c \vec{c}, \quad (2.56)$$

on associe une fonction $h_{n_a, n_b, n_c}(\vec{r})$ qui définit la statistique du vecteur \vec{R}_{n_a, n_b, n_c} . Elle s'écrit sous la forme d'un produit de convolution de n_a fonctions $h_a(\vec{r})$, n_b fonctions $h_b(\vec{r})$ et n_c fonctions $h_c(\vec{r})$. Donc, le pouvoir diffusant s'écrira sous la forme d'un produit de trois fonctions $\tilde{h}_i(\vec{Q})$ analogues à la **formule 2.49**. Ceci aura pour effet d'étendre l'intensité diffractée dans toutes les directions autour des nœuds du réseau réciproque correspondant au cristal parfait. Les zones de diffraction seront de plus en plus étendues au fur et à mesure que l'on s'éloignera du centre de l'espace réciproque. Ce modèle, dit du *paracristal*, a été introduit par Hosemann en 1951 (Hosemann & Bagchi, 1962). Il permet d'interpréter les expériences de diffraction effectuées sur des systèmes qui sont imparfaitement cristallisés car renfermant un grand nombre de défauts (métaux écrouis et surtout polymères). Ce modèle appelle plusieurs remarques :

1. Le désordre de première espèce (par exemple celui dû à l'agitation thermique ou à la présence de lacunes) affecte l'intensité des pics de diffraction mais ne modifie pas leur largeur. L'effet de taille finie (qui a été décrit dans la **section 2.3.1**) entraîne un élargissement des pics de Bragg mais les pics ont tous la même largeur. Cette largeur est reliée à la taille du cristal, ou encore à une longueur de cohérence du réseau.

Le désordre de seconde espèce qui est ici pris en compte dans le modèle de paracristal entraîne un élargissement des pics de diffraction qui croît avec le module du vecteur de diffusion. De manière générale, la dépendance de la largeur avec le vecteur de diffusion est reliée à la loi statistique qui permet de décrire le désordre. En particulier, une mesure de

* La condition d'indépendance sur les lois de distributions dans les différentes directions n'est pas aussi évidente qu'il n'y paraît, en particulier lorsque différentes directions se correspondent par la symétrie du système. Dans cette perspective, le choix des vecteurs de base a aussi son importance.

la largeur des pics de diffraction permet de définir une longueur de corrélation du système. Nous donnerons par la suite des exemples de lois statistiques permettant de décrire l'ordre dans les mésophases comme étant périodique mais affecté par du désordre de seconde espèce.

2. La condition d'indépendance des statistiques de distribution dans les trois directions de la maille est peu réaliste. En effet, la position d'un atome est déterminée par des interactions avec tous les voisins dans son environnement. Ces interactions multidirectionnelles déterminent les propriétés élastiques du milieu ; le déplacement d'un atome donné entraîne une réaction du milieu environnant qui tend à limiter ce déplacement. Considérons une chaîne linéaire immergée dans un solide cristallin. Le déplacement d'un atome le long de la chaîne induit une déformation de cisaillement parallèlement à cette chaîne, et c'est la réaction du milieu à cette déformation qui limite les déplacements. De ce fait, le désordre engendré par l'agitation thermique dans un cristal reste de première espèce.
3. De même, la déformation produite par l'introduction d'impuretés ou de défauts ne conduit pas nécessairement à un désordre de seconde espèce. Ainsi, on peut concevoir un cristal où les sites équivalents sont occupés au hasard par deux atomes différents (par exemple dans un alliage métallique), on parlera alors de solution solide. Ces solutions solides peuvent exister dans des domaines de concentration très étendus, voire quelle que soit la composition. Le paramètre de maille varie linéairement avec la composition (loi de Vegard). Il est alors possible de définir un réseau cristallin moyen (de longueur de corrélation infinie) à toute concentration.
4. Nous avons vu que le modèle de la chaîne linéaire introduit ci-dessus permet de comprendre comment les fluctuations de position, si petite que soit leur amplitude, entraînent la perte de l'ordre à grande distance. Il est démontré (Landau & Lifchitz, 1967) qu'à température non nulle, une chaîne linéaire isolée ne peut être périodique (en l'absence d'interactions de très longue portée).

Ce modèle permet aussi de mieux comprendre la nature de l'ordre dans un liquide isotrope. En effet, si la chaîne linéaire est isolée, les déplacements ne sont pas limités par la résistance aux forces de cisaillement. Les seules interactions possibles sont celles qui existent à l'intérieur de la chaîne (ce sont des forces de compression pure). Or, dans un liquide, toute résistance au cisaillement est nulle et, par conséquent, la statistique de distribution

sera du type décrivant le désordre de seconde espèce. C'est-à-dire qu'il y a une certaine corrélation entre les positions de différents atomes mais que l'ordre cristallin a complètement disparu. Il faut insister sur le fait que les corrélations ont une portée réduite. Donc,

pour décrire l'organisation du liquide, il ne suffit pas de limiter la longueur de cohérence, et on ne peut en aucun cas considérer le liquide comme une assemblée de petits cristaux désorientés de très petite taille.

2.4.3 Le liquide isotrope, fonctions de corrélation de paires

La distribution des atomes dans un liquide est variable d'un point à un autre et d'un instant à l'autre. Elle n'est donc connue qu'au travers d'une fonction de distribution statistique. Le modèle unidimensionnel développé dans le paragraphe précédent nous a permis d'avoir quelques idées sur la forme de cette fonction de distribution et sur celle du facteur de structure qui en découle. Toutefois, la généralisation de ces résultats à un liquide isotrope n'est pas immédiate.

Dans un liquide isotrope constitué d'un seul type d'atomes, on peut définir une fonction de corrélation de paires qui donne la répartition statistique des atomes autour d'un atome quelconque (Hansen & McDonald, 2013). Elle permet d'en décrire la structure (**figure 2.20**). Cette fonction $g(r) dV$ qui donne le nombre d'atomes contenus dans un élément de volume dV situé à la distance r d'un atome pris comme origine, est indépendante de la direction de l'axe joignant cet élément de volume à l'atome origine. Cependant, contrairement au modèle simple précédent, les positions des maxima successifs de la fonction $g(r)$ ne sont plus des multiples entiers de la distance moyenne entre premiers voisins. Ceci est une conséquence du caractère tridimensionnel de l'organisation du liquide. On peut s'en rendre compte aisément en considérant la distribution des distances interatomiques séparant les premiers, deuxièmes, etc. voisins, dans un empilement compact de sphères dures, tel celui d'un cristal monoatomique cubique à faces centrées. Au fur et à mesure que la distance r augmente, la différence entre deux valeurs r_n et r_{n+1} des positions des maxima diminue alors que le nombre de voisins croît comme le carré de la distance r . Si la fonction de distribution des atomes dans le liquide correspond à une superposition de pics situés aux mêmes positions que dans le cristal mais de largeur croissant avec la distance r , alors la fonction $g(r)$ tendra très rapidement vers sa valeur moyenne. Elle ne présentera que deux ou trois maxima marqués qui ne seront pas reliés entre eux par une relation simple comme dans le cas du

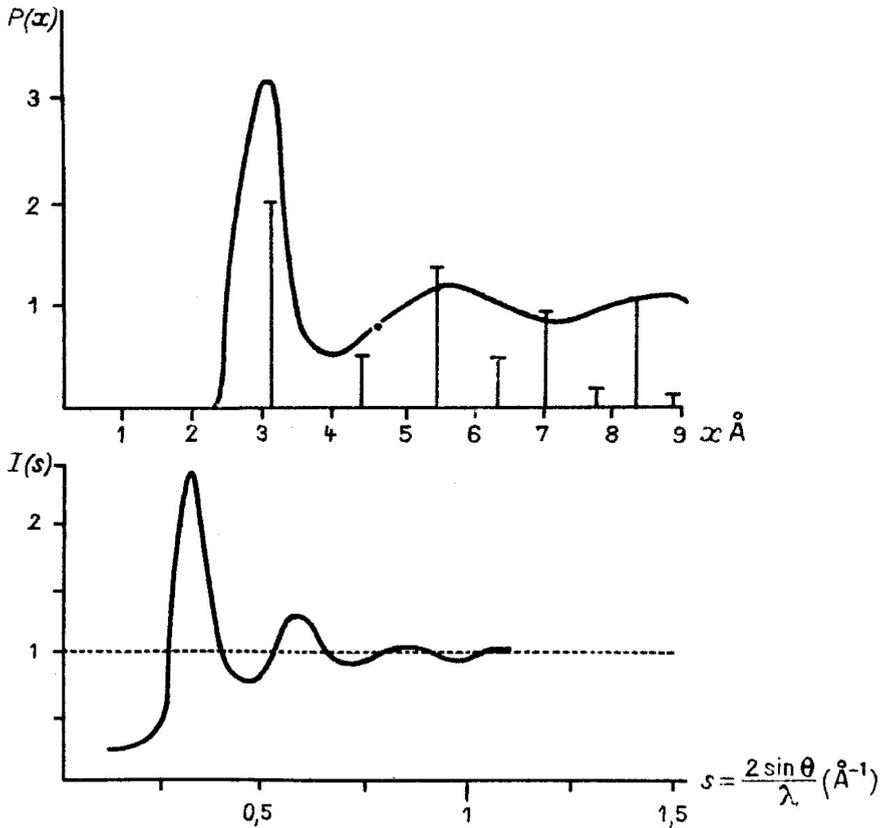


Figure 2.20 Fonction de corrélation de paires (haut) et facteur de diffusion (bas), $s = Q/2\pi$, pour un liquide isotrope monoatomique, le mercure. Figure reproduite de Guinier, A. (1956). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (2^e édition). Paris : Dunod.

liquide unidimensionnel. Notons qu'en fait, il n'est pas du tout évident que les structures du liquide et du cristal soient liées de manière aussi directe. La détermination à priori de la fonction de distribution des atomes dans un liquide, même le plus simple (c'est-à-dire le liquide monoatomique constitué d'atomes assimilables à des sphères dures) n'est pas simple du tout.

Le pouvoir diffusant d'un ensemble de N atomes définis par leur position \vec{R}_i et leur facteur de forme F_i s'écrit :

$$S(Q) = \sum_{i,j} F_i F_j e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \quad (2.57)$$

ou encore

$$S(Q) = \sum_{i=j} F_i^2 + \sum_{i \neq j} F_i F_j e^{i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)}. \quad (2.58)$$

L'information sur la fonction de distribution des atomes est contenue dans la seconde partie de l'équation. Il est important de souligner que $S(Q) \rightarrow \sum_{i=j} F_i^2$ pour $Q \rightarrow \infty$. En effet, contrairement au cas du cristal, les distances entre atomes dans le liquide fluctuent. Ces fluctuations entraînent des variations sur la phase $i\vec{Q} \cdot (\vec{R}_i - \vec{R}_j)$ de plus en plus importantes au fur et à mesure que le module du vecteur de diffusion augmente, en conséquence les termes avec $i \neq j$ s'annulent deux à deux.

S'il s'agit d'un liquide isotrope, cette fonction de distribution $g(r) dV$ ne dépend que de la distance r séparant l'atome i (pris comme origine) des autres atomes. Considérons le cas simple du liquide monoatomique ; la relation ci-dessus est équivalente à l'expression suivante :*

$$\frac{S(Q) - F^2(Q)}{F^2(Q)} \approx \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 [g(r) - \langle g(r) \rangle] \frac{\sin(Qr)}{Qr}. \quad (2.59)$$

Dans le cas d'un liquide contenant plus d'une espèce d'atomes (A, B, etc.), la fonction de distribution est remplacée par une combinaison linéaire des fonctions de distribution partielles de paires A-A, A-B, B-B, etc. Le problème devient complexe même lorsque le liquide ne contient que deux sortes d'atomes.

Il existe des techniques expérimentales permettant de distinguer la contribution des différents types de paires qui agissent sur les coefficients de la combinaison linéaire. Ces techniques seront décrites dans la dernière section de ce chapitre. Dans tous les cas, il n'est pas évident de donner une image de la répartition des atomes dans un volume tridimensionnel à partir de la seule fonction $g(r)$. Cependant, la première couche d'atomes entourant un atome donné est généralement bien définie, ce qui veut dire que la fonction $g(r)$ présente au moins un pic bien marqué. Ce pic induira une modulation importante de l'intensité diffusée et on observera un pic dans la dépendance de l'intensité diffusée par le liquide en fonction de l'angle de diffusion. Le module du vecteur de diffusion Q_m correspondant à ce maximum est relié à la distance d_0 entre atomes premiers voisins par la relation[†]

* En introduisant le facteur $[g(r) - \langle g(r) \rangle]$ qui s'annule lorsque $r \rightarrow \infty$, on peut remplacer la sommation sur tous les atomes par une intégrale indéfinie. À cette intégrale s'ajoute un second terme proportionnel à $\langle g(r) \rangle$ et à la fonction de forme du volume diffractant, qui est nulle sauf si Q est voisin de zéro (cf. section suivante).

† Le produit $Q_m d_0 / 2\pi$ est fonction du nombre de premiers voisins mais reste proche de l'unité.

$Q_m d_0 = 2\pi$. Toutefois, cette relation n'a pas la rigueur de la loi de Bragg ; elle doit être considérée avec d'autant plus de suspicion que le liquide considéré est complexe (liquides moléculaires avec des molécules plus ou moins déformables, présence de liaisons directives, par exemple liaisons hydrogène dans l'eau, polymères, etc.).

L'extension au cas du liquide anisotrope peut se faire aisément : il faut alors définir des fonctions de corrélations anisotropes. L'intensité diffusée sera répartie de manière anisotrope et la notion d'espace réciproque définie dans le cas du cristal redevient importante.

2.4.4 La matière anisotrope, dualité espace direct — espace réciproque

Dans une expérience de diffraction, généralement après avoir choisi la longueur d'onde et la direction du rayonnement incident (par rapport aux axes caractérisant l'échantillon étudié), on mesure l'intensité diffractée dans une direction émergente (diffusion élastique, sans changement de longueur d'onde). Une expérience de diffraction nous renseigne donc sur la répartition de l'intensité diffusée dans l'espace constitué par les extrémités des vecteurs de diffusion. Rappelons ici que la distribution d'intensité est la même pour un objet unique ou pour une distribution aléatoire d'objets similaires puisque, dans ce cas, il n'y a pas d'interférences entre les amplitudes diffractées par des objets différents.

Dans le cas du cristal, l'intensité est distribuée sur un réseau de points : le réseau réciproque. Par extension, nous pouvons représenter les zones dans l'espace réciproque où le pouvoir diffusant $S(\vec{Q})$, engendré par un type d'organisation particulière, n'est pas nul. (On passe ainsi d'une représentation discrète à une représentation continue de l'espace.) Par conséquent,

les relations géométriques qui lient la distribution d'intensité diffusée dans l'espace réciproque à une organisation définie dans l'espace direct sont celles qui lient une fonction et sa transformée de Fourier.*

Une première relation géométrique provient du caractère symétrique de la transformation de Fourier (d'où le terme « réciproque »). Ainsi, à un empilement périodique de lamelles identiques correspond une seule rangée de points, et inversement. De la même manière, à un réseau périodique plan (par exemple un film monomoléculaire cristallin), on associe dans l'espace réciproque un ensemble périodique de lignes parallèles ou tiges de Bragg

* On parle parfois de l'espace de Fourier.

(voir **figure 2.10**), et inversement.

Une autre relation importante concerne la réciprocité des dimensions. En effet, dans la formule générale (**formule 2.15**) et donc dans toutes celles qui en découlent, la transformée de Fourier met en jeu une variable sans dimension (sans unité), produit de longueurs dans l'espace direct et réciproque : $\vec{Q} \cdot \vec{r}$. Cette relation affecte les réseaux comme les objets isolés. Par exemple, à une maille quadratique allongée correspondra une maille réciproque de base carrée, aplatie dans les mêmes proportions. De même, l'intensité diffusée par une assemblée de disques minces, orientés parallèlement les uns aux autres et distribués au hasard, décroîtra moins rapidement avec le module du vecteur de diffusion lorsqu'il est normal au plan du disque que lorsqu'il lui est parallèle ; l'intensité diffusée sera essentiellement localisée dans un bâtonnet. Réciproquement, l'intensité diffusée par une assemblée de bâtonnets parallèles entre eux et distribués de manière aléatoire, sera localisée dans un disque centré sur l'origine de l'espace réciproque (**figure 2.21**).

Un dernier point un peu plus subtil concerne la relation entre la régularité de la distribution de la matière et la largeur des pics de diffraction. Pour un cristal parfait de dimensions infinies, l'intensité diffractée est nulle partout sauf sur les nœuds du réseau réciproque. En réalité, la taille finie du cristal conduit à un élargissement des domaines de diffraction. En outre, l'agitation thermique et éventuellement les imperfections cristallines sont à l'origine d'une intensité diffusée, modulée mais présente en tout point de l'espace réciproque. Pour un cristal de grandes dimensions et sans imperfections, il est relativement facile de séparer le pic de diffraction proprement dit de l'intensité diffusée par les phonons. Le pic de Bragg a, en fait, toujours une certaine largeur qui résulte de la géométrie (la résolution) de l'expérience. La contribution des phonons à l'intensité diffusée va étendre le domaine de diffusion de part et d'autre de ce pic. Cette intensité diffusée décroît comme $1/(Q - Q_{hkl})^2$ où Q_{hkl} est le vecteur de diffusion correspondant au maximum du pic de diffraction. En général, même près du pic de diffraction proprement dit, l'intensité diffusée par les phonons, bien que parfaitement mesurable, reste finie et de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle du pic de diffraction en son maximum (voir **figure 2.15**).

Mais, lorsque les déplacements sont de grande amplitude, le modèle harmonique de phonons décrit dans la **section 2.3.3** n'est plus valable. La description en réseau périodique deviendra de moins en moins adéquate dans la mesure où l'on passera de manière progressive d'un cristal avec désordre limité (de première espèce) à un réseau non périodique. Plus l'amplitude est grande, plus le rapport de l'intensité diffusée entre les pics de Bragg à

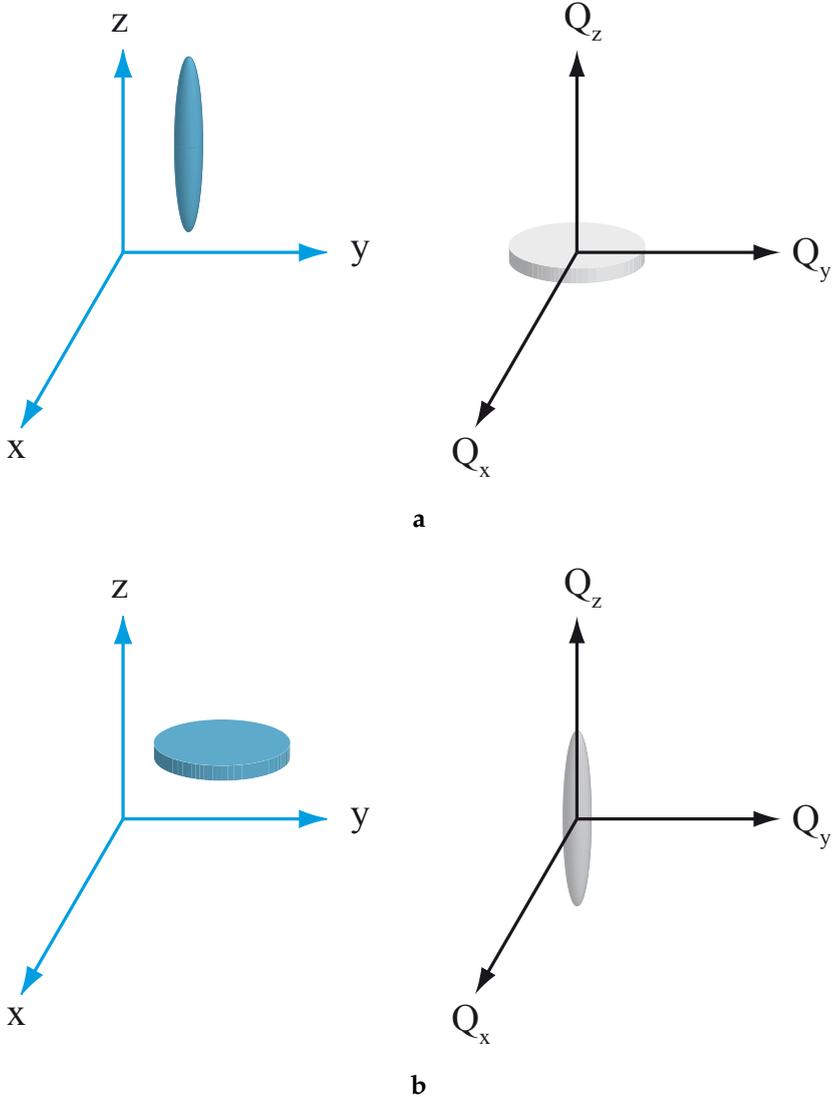


Figure 2.21 (en couleur dans la version numérique). Représentations schématiques du facteur de forme (à droite) d'objets isolés ayant une symétrie de révolution, (a) en forme de bâtonnets et (b) en forme de disques (à gauche).

celle diffractée sur ces pics augmente. La distinction entre pic de diffraction et diffusion due à l'agitation thermique devient alors plus difficile. Nous verrons que les mésophases se situent justement dans ce domaine intermédiaire.

Notons que, jusqu'à présent, nous avons considéré des volumes de grandes dimensions et homogènes, alors qu'expérimentalement on peut rencontrer des situations plus complexes : par exemple, un échantillon d'une unique phase anisotrope mais hétérogène car constitué d'un grand nombre de petits domaines de même nature, désorientés ; c'est le cas des poudres cristallines. Ou alors, il peut s'agir de petits domaines d'une première phase dispersés dans une matrice de structure différente. Nous allons à présent examiner comment la nature hétérogène d'un système influe sur la répartition de l'intensité diffusée.

2.5 Effets de taille finie, fluctuations de densité à grande échelle

Cas des petits cristaux, petits objets de structure quelconque, petits cristaux dans une matrice amorphe, diffusion aux petits angles et compressibilité.

2.5.1 Retour sur le cas des petits cristaux

Pour séparer l'effet de la taille finie de l'échantillon de celui de sa structure interne sur la répartition de l'intensité diffusée, nous avons introduit à la **section 2.3.2** une fonction de forme, $\Delta(\vec{r})$, qui vaut 1 lorsque le point est à l'intérieur de l'échantillon et 0 à l'extérieur. La densité électronique du petit cristal s'écrit $\rho_e(\vec{r})\Delta(\vec{r})$ où $\rho_e(\vec{r})$ serait la densité électronique étendue de manière homogène à un échantillon infini. La transformée de Fourier du produit $\rho_e(\vec{r})\Delta(\vec{r})$ est égale au produit de convolution des transformées de Fourier de la densité électronique et de la fonction $\Delta(\vec{r})$. Lorsque l'échantillon est un cristal parfait, le premier terme peut s'écrire $F(\vec{Q})\delta(\vec{Q}-\vec{Q}_{hkl})$ où \vec{Q}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque et $\delta(Q)$ est la distribution de Dirac. Le pouvoir diffusant s'écrit donc :

$$S(\vec{Q}) = [F^2(\vec{Q})\delta(\vec{Q}-\vec{Q}_{hkl})] \times |\tilde{\Delta}(\vec{Q}-\vec{Q}_{hkl})|^2, \quad (2.60)$$

où $\tilde{\Delta}(\vec{Q})$ est la transformée de Fourier de la fonction $\Delta(\vec{r})$. L'intensité diffusée est maximale sur chacun des nœuds du réseau réciproque, **origine du réseau réciproque comprise**.* Elle reste localisée dans des domaines de forme identique pour tous les nœuds.† Ces domaines sont d'autant plus

* La diffusion autour de l'origine de l'espace réciproque fait l'objet de la technique de la *diffusion aux petits angles* ou encore appelée *diffusion centrale* (Guinier, 1994 ; Guinier & Fournet, 1955).

† En pratique, toutefois, des effets de la résolution instrumentale peuvent modifier les formes observées.

étroits que les dimensions du cristal sont grandes.

Un bon exemple de petit cristal est celui du film mince : alors, le terme $|\tilde{\Delta}(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl})|^2$ décroît très rapidement lorsqu'on s'éloigne des nœuds dans une direction parallèle au plan du film. En revanche, le long d'un axe perpendiculaire à ce film, la décroissance est moins rapide et l'élargissement dans cette direction sera d'autant plus grand que l'épaisseur du film sera faible. Les domaines de l'espace réciproque à l'intérieur desquels est localisée l'intensité diffractée sont très allongés dans la direction perpendiculaire au film.

Expérimentalement, il est difficile d'isoler et d'observer un cristal unique dont toutes les dimensions seraient inférieures à la centaine de nanomètres. Cependant, nous pouvons étendre cette analyse afin de traiter le problème plus significatif des échantillons renfermant un grand nombre de petits objets — une poudre cristalline. Pour bien comprendre ce qui se passe lorsque la matière est divisée en petites particules, nous allons procéder à la présentation par étapes successives.

2.5.2 Objets de structure quelconque et de taille finie

Le pouvoir diffusant d'un domaine homogène de structure quelconque et de taille finie s'écrit :

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}) &= \iint d\vec{r}d\vec{r}' \rho_e(\vec{r}) \rho_e(\vec{r}') \Delta(\vec{r}) \Delta(\vec{r}') e^{i\vec{Q}(\vec{r}' - \vec{r})} \\ &= S_\infty(\vec{Q}) \times \iint d\vec{r}d\vec{r}' \Delta(\vec{r}) \Delta(\vec{r}') e^{i\vec{Q}(\vec{r}' - \vec{r})}, \end{aligned} \quad (2.61)$$

où $S_\infty(\vec{Q})$ est le pouvoir diffusant d'un objet supposé infini de même structure. Le second terme du produit de convolution ne dépend que de la forme extérieure du domaine. Il s'exprime en fonction de la transformée de Fourier $\tilde{\Delta}(\vec{Q})$ de la fonction de forme du domaine $\Delta(\vec{r})$, car

$$\iint d\vec{r}d\vec{r}' \Delta(\vec{r}) \Delta(\vec{r}') e^{i\vec{Q}(\vec{r}' - \vec{r})} = |\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2 \quad (2.62)$$

Par conséquent, le pouvoir diffusant de l'objet quelconque de structure homogène s'écrit :

$$S(\vec{Q}) = S_\infty(\vec{Q}) \times |\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2 \quad (2.63)$$

La fonction $|\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2$, appelée *fonction de forme*, est symétrique et nulle pour

des valeurs de $|Q| \gg 2\pi/D$, où D est la largeur de l'objet dans une direction parallèle au vecteur de diffusion. Pour mieux comprendre l'influence de la fonction de forme du domaine sur la répartition de l'intensité diffusée, nous allons considérer le cas d'une goutte sphérique de liquide. Dans ce cas, $\tilde{\Delta}(\vec{Q})$ ne dépend que du module du vecteur de diffusion.

Le pouvoir diffusant du liquide supposé d'étendue infinie est donné par la formule :

$$S(Q) = F^2(Q) \int dr 4\pi r^2 g(r) e^{iQr} \quad (2.64)$$

où $F(Q)$ représente le facteur de forme de la molécule et $g(r)$ la fonction de distribution radiale.

- Pour $Q \neq 0$, si petit soit-il, cette fonction ne présente pas de singularité et varie lentement avec Q . Alors, le produit de convolution par le terme $|\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2$ provenant de la taille finie de la goutte sphérique, qui a la forme d'un pic étroit, ne modifie pas la distribution de l'intensité. Le pouvoir diffusant est simplement proportionnel au volume de l'échantillon.
- Lorsque $Q = 0$, le pouvoir diffusant est égal à l'intégrale simple $S(0) = F^2(0) \int dr 4\pi r^2 g(r)$ pour un liquide d'étendue infinie. Cette intégrale diverge et il y a donc une discontinuité du pouvoir diffusant pour $Q = 0$. Cette discontinuité peut s'exprimer sous la forme d'un pic de distribution de Dirac.

L'intensité diffusée autour du faisceau direct (Q proche de 0) sera donc proportionnelle au volume de l'échantillon et à la fonction $|\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2$. Cette expression du pouvoir diffusant au voisinage de l'origine ne dépend en aucune façon de la forme spécifique de la fonction $g(r)$ qui décrit la structure. Cela s'explique aisément par le fait que, lorsque $\pi/Q \gg D$, où D est le diamètre de l'objet, toute modification de la structure locale modifie très peu les différences de phases entre les ondes diffusées par les différents atomes.

Dans le cas d'un petit objet dont la structure n'est ni celle d'un cristal, ni celle d'un liquide isotrope, il est cependant assez facile de prédire la forme du pouvoir diffusant (**figure 2.22**). En effet, le produit de convolution par la fonction $|\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2$ a pour effet d'élargir également tous les pics distribution de Dirac (pics de Bragg), qui sont une conséquence de l'ordre périodique. En revanche, la taille de l'objet n'a aucune influence sur la composante continue du pouvoir diffusant, car cette composante est liée aux corrélations de courte portée $\zeta < D$. C'est seulement lorsque la portée des corrélations est

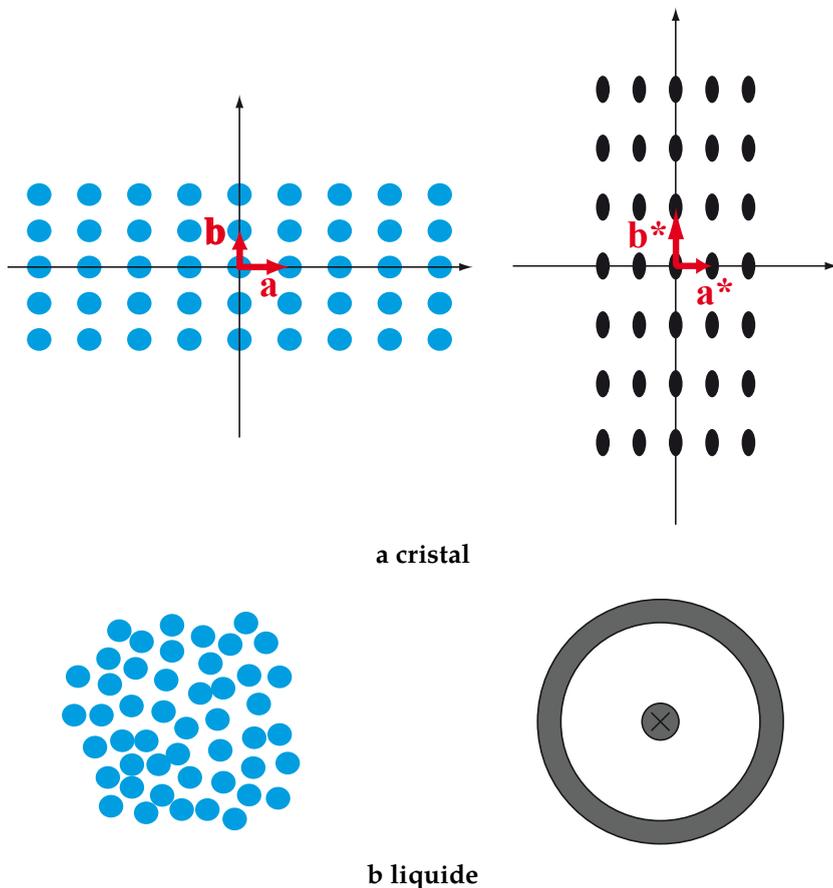


Figure 2.22 (en couleur dans la version numérique). Représentations schématiques du pouvoir diffusant (à droite) d'un échantillon de petites dimensions (à gauche) : (a) pour un cristal et (b) pour un liquide.

comparable à la taille de l'objet que la formulation du pouvoir diffusant devient plus complexe.

L'extension des formules établies pour un objet isolé à une collection d'objets n'est pas immédiate. En effet, même dans le cas le plus simple où tous les objets ont la même structure, il y a superposition de deux fonctions de distributions : celle qui donne la distribution des atomes à l'intérieur de chaque objet et celle de la distribution des objets eux-mêmes qui prend en compte leur position, leur forme et leur orientation. Ces deux fonctions décrivent la distribution de la matière à des échelles spatiales très différentes. Mais il n'est pas toujours facile de bien séparer l'impact de ces deux termes sur la fonction d'interférence globale car cela dépend à la fois du caractère péri-

dique ou non de la structure et de la gamme de vecteurs d'onde considérés. Pour aborder ce problème, nous allons tout d'abord introduire un seul petit objet dans une matrice homogène de très grandes dimensions et de structure différente.

2.5.3 Petit cristal inclus dans une matrice désordonnée

Nous avons vu ci-dessus que, lorsque la structure est désordonnée, la forme et les dimensions de l'échantillon n'ont d'influence sur le pouvoir diffusant par unité de volume que pour les vecteurs de diffusion de très petit module. Considérons donc à présent une matrice désordonnée renfermant une seule inclusion cristalline de petite taille. Supposons que cette inclusion soit un cube d'arêtes de longueur d ; les trois axes de coordonnées sont parallèles aux arêtes du cube et l'origine est au centre de ce cube.

L'amplitude diffractée sera la somme de deux termes A_c et A_d correspondant respectivement à l'amplitude des ondes diffractées par le cristal et par la matrice désordonnée. Ces deux amplitudes peuvent être calculées en introduisant la fonction de forme du cube calculée précédemment (cf. **formule 2.24**) :

$$A_c(\vec{Q}) = A_0 f(\vec{Q}) \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl}) \times \left[8 \sin\left(\frac{dQ_x}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_y}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_z}{2}\right) \right], \quad (2.65)$$

et

$$A_d(\vec{Q}) = A_0 \iiint_V dV \rho_d e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} \times \left[1 - 8 \sin\left(\frac{dQ_x}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_y}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_z}{2}\right) \right], \quad (2.66)$$

avec

$$f(\vec{Q}) = \frac{1}{V_m} \iiint_{V_m} dV \rho_c e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}}, \quad (2.67)$$

V_m est le volume d'une maille, ρ_c et ρ_d sont les densités électroniques respectives du cristal et de la matrice désordonnée, $f(\vec{Q})$ est le facteur de structure du petit cristal par unité de volume. L'amplitude totale diffractée est ainsi la somme de trois termes :

1. Entre les nœuds du réseau réciproque, seul le terme en A_d^2 est non nul. Ce terme provient uniquement de la matrice amorphe ; il est isotrope et varie lentement avec le vecteur de diffusion.
2. Au voisinage de chaque nœud du réseau, on observe un pic de diffraction qui résulte de la somme de deux termes : l'un correspond au cristal isolé et l'autre à un terme croisé, produit des amplitudes diffusées par des volumes équivalents du cristal et de la matrice. Ce second terme prend en compte les interférences entre atomes situés de part et d'autre de l'interface mais il reste négligeable devant le premier terme, à cause de la nature désordonnée de la matrice.
3. Un pic centré sur l'origine de l'espace réciproque dont l'amplitude est proportionnelle à la différence $(\rho_c - \rho_d)$ et s'écrit :

$$S(\vec{Q} \rightarrow \vec{0}) = (\rho_c - \rho_d)^2 \times \left[8 \sin\left(\frac{dQ_x}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_y}{2}\right) \sin\left(\frac{dQ_z}{2}\right) \right]^2 \quad (2.68)$$

ou encore :

$$S(\vec{Q}) = (\rho_c - \rho_d)^2 |\tilde{\Delta}(\vec{Q})|^2 \quad (2.69)$$

L'intensité de rayonnement diffusée autour du faisceau incident ne dépend que de la différence de densité électronique entre ces deux milieux ainsi que de la géométrie de l'interface qui les sépare. Nous retrouvons ici sous une autre forme le fait que la structure à l'échelle atomique n'a pas d'influence sur l'intensité diffusée près de l'origine de l'espace réciproque. En faisant varier la densité électronique du milieu environnant le cristal, l'intensité du pic central va varier alors que sa forme reste inchangée. Ce que nous avons établi dans le cas d'un seul petit cristal à propos du comportement particulier de l'intensité diffusée autour de l'origine peut se généraliser à diverses situations obtenues, soit en augmentant le nombre des objets, soit en modifiant leur structure.

La **formule 2.69** s'extrapole sans difficulté à une assemblée peu dense d'objets identiques de densité électronique ρ_1 dispersés au hasard dans une matrice de structure quelconque et de densité électronique ρ_2 . En effet, la structure à l'échelle atomique des deux milieux n'intervient pas, du moins tant que la quantité $2\pi/Q$ reste grande comparée aux distances entre atomes voisins. Par ailleurs, si ces objets sont dispersés au hasard, il n'y a pas d'interférences entre objets différents. L'intensité diffusée aux petits angles est

proportionnelle au nombre d'objets contenus dans la matrice.

2.5.4 Influence des fluctuations de densité sur l'intensité diffusée au voisinage du faisceau incident

Lorsque la concentration des objets distribués au hasard dans une matrice augmente, il faut prendre en compte les interférences entre eux. L'intensité diffusée autour de l'origine est liée à la loi de distribution des objets autour de l'un quelconque d'entre eux. Puisque la distribution des atomes à l'intérieur de chaque objet (supposé homogène) est sans influence sur l'intensité diffusée dans la région centrale, nous pouvons affecter chaque objet d'un facteur $(\rho_1 - \rho_2) \tilde{\Delta}(\vec{Q})$. Le pouvoir diffusant est identique à celui d'une assemblée d'atomes affectés de ce facteur, seule l'échelle des vecteurs de diffusion est modifiée en fonction de la taille des objets diffusants. Un cas particulier important est celui d'une poudre polycristalline *compacte*. En effet, lorsqu'on refroidit un liquide isotrope sans prendre de précautions particulières, de nombreux germes cristallins apparaissent simultanément au sein du liquide. Leur orientation est quelconque et diffère d'un germe à l'autre. Ces germes augmentent de volume jusqu'à ce que les grains arrivent au contact ; ils remplissent alors tout le volume disponible. Les grains sont séparés par des surfaces infiniment fines, les joints de grains. L'orientation des cristaux est différente de part et d'autre d'un joint mais on n'observe pas de variation de la densité moyenne lorsqu'on traverse le joint. Par conséquent, il n'y a pas d'interférences entre atomes appartenant à deux grains différents. Les pics de Bragg auront une largeur qui sera inversement proportionnelle aux dimensions des grains. Cependant,

il n'y a pas de pic équivalent à l'origine — c'est-à-dire de diffusion aux petits angles — car l'échantillon ne présente pas de fluctuations de densité à l'échelle de la dimension des grains.

D'un autre point de vue, il est facile d'extrapoler la **formule 2.69** en considérant des objets hétérogènes. Il suffit de remplacer $(\rho_1 - \rho_2) \tilde{\Delta}(\vec{Q})$ par l'intégrale $\iiint_V [\rho(\vec{r}) - \rho_2] e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} dV$ où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique locale dans l'objet. Remarquons que les zones où la densité électronique des objets est égale à celle de la matrice ne contribuent pas à l'intensité diffusée aux petits angles. Donc, si la densité en électrons ou bien encore la densité de longueur de diffusion des neutrons de la matrice peut être changée, la région de l'échantillon ne contribuant pas à la diffusion est modifiée. Ceci permet ainsi d'obtenir une information plus précise sur la structure des objets. Cette technique, dite de *variation de contraste* est très puissante, particulièrement dans le cas de particules de substances organiques dispersées dans

l'eau (Baruchel, 1993). Il est en effet facile d'ajuster la densité de longueur de diffusion des neutrons en utilisant des mélanges eau lourde/eau légère de composition variable.* À l'inverse, il est possible de créer un contraste entre macromolécules toutes identiques en marquant une certaine fraction (en général, la moitié) de ces macromolécules par du deutérium. Si les molécules hydrogénées et deutérées sont distribuées au hasard, il sera possible de mesurer le facteur de structure d'une molécule par une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles.

De manière plus générale, toute fluctuation de densité à grande échelle engendre de la diffusion aux petits angles. Or, dans un corps pur, dans n'importe quelle phase, l'agitation thermique provoque des fluctuations de densité. L'amplitude de ces fluctuations est reliée aux coefficients de compressibilité du système. Prenons comme exemple le cas du solide cristallin : les mouvements d'agitation thermique peuvent être décomposés en une somme d'ondes périodiques ou phonons. Nous avons déjà calculé l'intensité diffusée par ces phonons (**formule 2.38**). Pour une onde de vecteur d'onde \vec{k}_α et d'amplitude \vec{r}_α , le pouvoir diffusant rapporté à une maille est :

$$S(\vec{Q}) = \delta(\vec{Q} - \vec{Q}_{hkl} \pm \vec{k}_\alpha) F^2(\vec{Q}) (\vec{Q} \cdot \vec{r}_\alpha)^2. \quad (2.70)$$

Au voisinage de l'origine, nous avons $\vec{Q}_{hkl} = 0$ et donc $\vec{Q} = \vec{k}_\alpha$. Par conséquent, dans la première zone de Brillouin, seules les vibrations longitudinales, $\vec{r}_\alpha \parallel \vec{Q}$, contribuent à la diffusion thermique. Par ailleurs, au voisinage des nœuds du réseau réciproque, $\vec{Q} = \vec{Q}_{hkl}$, on peut en général négliger la contribution des modes optiques à la diffusion du rayonnement et ne considérer que les modes acoustiques (qui ne déforment pas le motif élémentaire). On peut calculer l'amplitude \vec{r}_α à partir de la loi de dispersion des phonons. Cette amplitude dépend de la température :†

$$|\vec{r}_\alpha|^2 = \frac{k_B T}{M v_i^2 k_\alpha^2}, \quad (2.71)$$

M est la masse du motif et v_i est la vitesse de propagation des ondes acoustiques longitudinales dans la direction parallèle au vecteur de diffusion, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température (Kittel & McEuen,

* On peut aussi modifier la densité électronique du solvant sans trop en changer les propriétés en y ajoutant un sucre, par exemple.

† L'énergie stockée par agitation thermique n'est jamais complètement nulle, même au zéro absolu. Cette formulation du carré de l'amplitude (proportionnelle à l'énergie) est valable lorsque l'énergie à 0 K devient négligeable devant l'énergie des phonons excités thermiquement, ce qui est généralement le cas à température ambiante pour de nombreux solides.

2005, 2007). Au centre de l'espace réciproque, l'intensité diffusée est indépendante du module du vecteur de diffusion et, en introduisant la susceptibilité (ou compressibilité)* du système

$$\chi_i = \frac{V_m}{v_i^2 M}, \quad (2.72)$$

($i = x, y$ ou z) V_m étant le volume de la maille, le pouvoir diffusant par maille s'écrit :

$$S(\vec{Q} \rightarrow \vec{0}) = \frac{k_B T}{V_m} \chi_i |F(\vec{Q})|^2 \quad (2.73)$$

Cette formule s'applique à n'importe quelle phase[†] (**figure 2.23**). Dans les phases isotropes, liquide ou gaz, la compressibilité est bien sûr isotrope et l'intensité diffusée est indépendante de la direction et du module du vecteur de diffusion. Le volume élémentaire, V_m , et le facteur de diffusion, $F(\vec{Q})$, se rapportent à la molécule ou à l'atome qui sont considérés comme incompressibles. Ainsi, la **formule 2.73** appliquée au gaz parfait ($PV_m = k_B T$), permet de retrouver la relation $S(Q) = F^2(Q)$, ce qui montre qu'il n'y a pas d'interférences entre atomes ou molécules. Dans ce cas, la formule est valable pour toute valeur de Q .

Pour conclure sur la diffusion par la matière divisée, il est clair que les formules que nous avons établies s'appliquent aussi aux ondes électromagnétiques de longueurs d'onde supérieures à celles des rayons X. En fait, dans la mesure où la position exacte des atomes ne joue aucun rôle, la formulation de l'intensité diffusée aux petits angles est exactement celle utilisée pour la lumière visible.[‡] Par conséquent, un certain nombre de relations trouvent leur équivalent dans les lois qui régissent la diffusion de la lumière :

- On peut appliquer le théorème de Babinet qui dit que l'on ne peut pas distinguer entre un objet de densité électronique ρ_1 et son « négatif », c'est-à-dire une empreinte vide de forme identique creusée dans une matrice infinie ayant la densité électronique ρ_1 .
- La diffusion Rayleigh par les particules de dimensions petites par rapport à la longueur d'onde trouve son équivalent dans la formule de Laue.

* Strictement parlant, la compressibilité est un scalaire $\chi = -(1/V) (\partial V / \partial P)$, même dans une phase anisotrope.

† Dans le cas d'une phase solide, il s'agit de la compressibilité isentropique χ_S ; pour une phase liquide ou gazeuse, il s'agit de la compressibilité isotherme χ_T .

‡ Il y a une relation linéaire entre la densité électronique et l'indice de réfraction pour les rayons X.

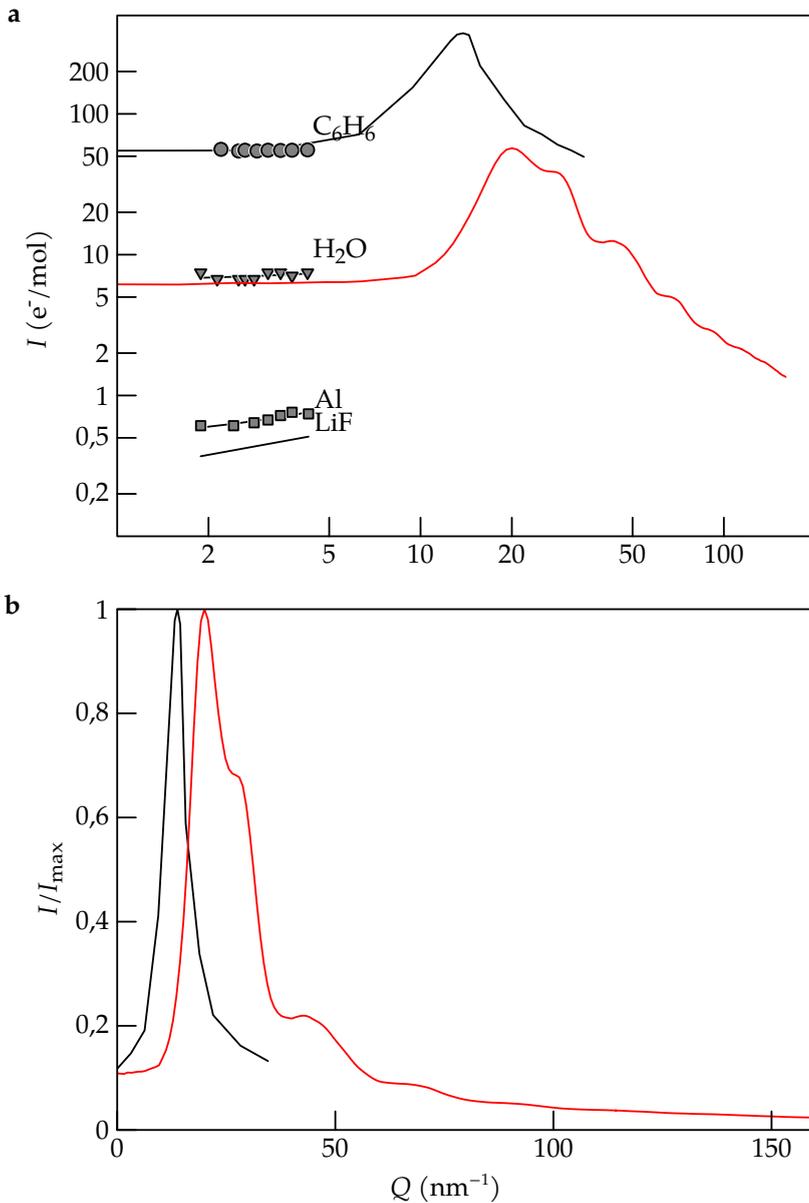


Figure 2.23 (en couleur dans la version numérique). Pouvoir diffusant de monocristaux et de liquides. (a) Échelle logarithme du pouvoir diffusant de monocristaux : Al (carrés, Dartyge, Lambert, Leroux & Levelut, 1972) et LiF (Levelut, 1968), et de liquides : eau (triangles, Levelut & Guinier, 1967 ; en rouge/gris claire, Narten & Levy, 1971) et du benzène (cercles, Levelut, 1968 ; en noir, Levelut & Guinier, 1967) ; (b) pouvoir diffusant normalisé de l'eau (en rouge/gris clair, Narten & Levy, 1971) et du benzène (en noir, Levelut, 1968).

- Bien que l'indice de réfraction des rayons X soit très proche de l'unité, on observe bien les phénomènes de *réflexion totale externe* et d'*onde évanescente* (Als-Nielsen & McMorrow, 2011 ; Hart, 1971 ; Yoneda, 1963).

Après ce bref tour d'horizon des relations qui lient l'intensité du rayonnement diffusé dans différentes directions à la structure du matériau illuminé par ce rayonnement, nous allons maintenant nous intéresser aux aspects pratiques liés aux dispositifs expérimentaux.

2.6 Méthodes expérimentales

Les sources, répartition spectrale, luminosité, polarisation, etc. ; collimation, filtres et monochromateurs ; détecteurs, plaques photosensibles et détecteurs de particules.

Comment explorer l'espace réciproque, le diagramme de poudre, échantillon orienté dans un rayonnement monochromatique, l'espace réciproque et la sphère d'Ewald, diagrammes de Laue et de Kossel.

2.6.1 Les sources de rayons X, définition du faisceau

L'énergie des photons X se situe dans le domaine de 1 à 100 keV. Ils sont obtenus à partir de faisceaux d'électrons fortement accélérés : soit par une différence de tension électrique entre un filament et une cible, soit dans un accélérateur de particules (électrons ou positrons). Une partie de l'énergie qu'ils transportent se transforme alors en rayonnement électromagnétique.

Les sources de rayonnement X de laboratoire utilisent des faisceaux d'électrons de 20 à 50 keV qui bombardent une cible métallique (Guinier, 1956). Il existe deux mécanismes de transfert d'énergie entre ces faisceaux d'électrons et la matière (Agarwal, 1979) :

1. D'une part, un électron cède une partie de son énergie à un atome de la cible en ionisant celui-ci par extraction d'un électron des niveaux d'énergie les plus profonds. Le retour de l'atome à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de rayonnement monochromatique. La longueur d'onde et l'énergie sont caractéristiques des atomes de la cible : par exemple, le cuivre, le molybdène, le cobalt, le tungstène, l'argent, etc. Si l'électron extrait provient du niveau le plus profond, on aura un spectre composé essentiellement de trois raies caractéristiques dites K : un doublet appelé K_{α_1} et K_{α_2} dont les longueurs d'ondes sont très

proches et une raie appelée K_{β} de longueur d'onde plus courte d'environ 10%.*

2. D'autre part, les électrons peuvent être ralentis par freinage dans la matière et l'énergie ainsi échangée donne lieu à une émission de rayonnement X dans une large bande : aux raies caractéristiques du matériau bombardé se superpose un rayonnement émis appelé *bremstrahlung*. Le spectre est continu et la répartition spectrale dépend de l'énergie du faisceau d'électrons.

Dans la pratique, les électrons sont émis par un filament en tungstène chauffé par un courant électrique. Ces électrons sont ensuite accélérés par un champ électrique (produit par l'application d'une haute tension) avant de frapper une cible métallique située à quelques millimètres de distance. L'ensemble est placé sous vide (**figure 2.24**). Seule une petite partie de l'énergie des électrons est transformée en rayonnement, le reste provoque un échauffement de la cible qui doit donc être refroidie en permanence. La luminosité du faisceau est ainsi limitée par la capacité à évacuer la chaleur dissipée dans la cible. Cette capacité peut être multipliée par un facteur d'environ dix

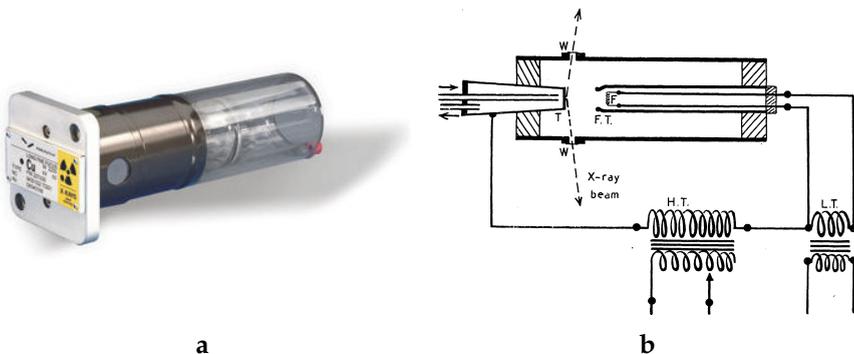


Figure 2.24 (en couleur dans la version numérique). (a) Vue d'un tube de rayons X de laboratoire (image **Panalytical**) ; (b) schéma. Un flux d'électrons émis par un filament incandescent en tungstène (F) chauffé par un courant électrique de basse tension (L.T.) focalisé par une coupelle (F.T.) et accéléré dans le vide par un champ électrique de haute tension (H.T.) frappe une cible métallique (T, refroidie par jet d'eau). Le faisceau ainsi produit sort par des fenêtres hermétiques mais transparentes aux rayons X. (W, en béryllium ou feuille d'aluminium).

Taylor, A. (1945). *An Introduction to X-ray Metallography*. London : Chapman & Hall. Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur (Taylor & Francis Ltd, <http://www.tandfonline.com>) (voir aussi Cullity, 1956).

* Il s'agit des émissions dues aux transitions des électrons L et M, respectivement, vers le niveau K. Le doublet α_1 - α_2 est d'origine magnétique et dû à l'interaction « spin-orbite ».

lorsqu'on remplace la cible fixe par une cible mobile (*anode tournante*). Le matériau qui constitue la cible doit être un bon conducteur de la chaleur, ce qui limite l'éventail des raies caractéristiques disponibles. Les photons sont émis dans n'importe quelle direction à partir de la surface irradiée. Pour la diffraction, on n'en sélectionne qu'une fraction de faible largeur angulaire dans une direction rasante par rapport à la surface de la cible (typiquement 6°), ce qui maximise la brillance.* Les dimensions de la source sont aussi reliées à celles du faisceau d'électrons. Les sources utilisées pour la diffraction sont soit linéaires avec des dimensions typiques de 10 mm par 0,1–0,3 mm, soit carrées (0,1, 0,2, 0,3 ou 0,5 mm de côté). D'un point de vue technologique, on peut réduire la taille de la source jusqu'à quelques dizaines de micromètres.

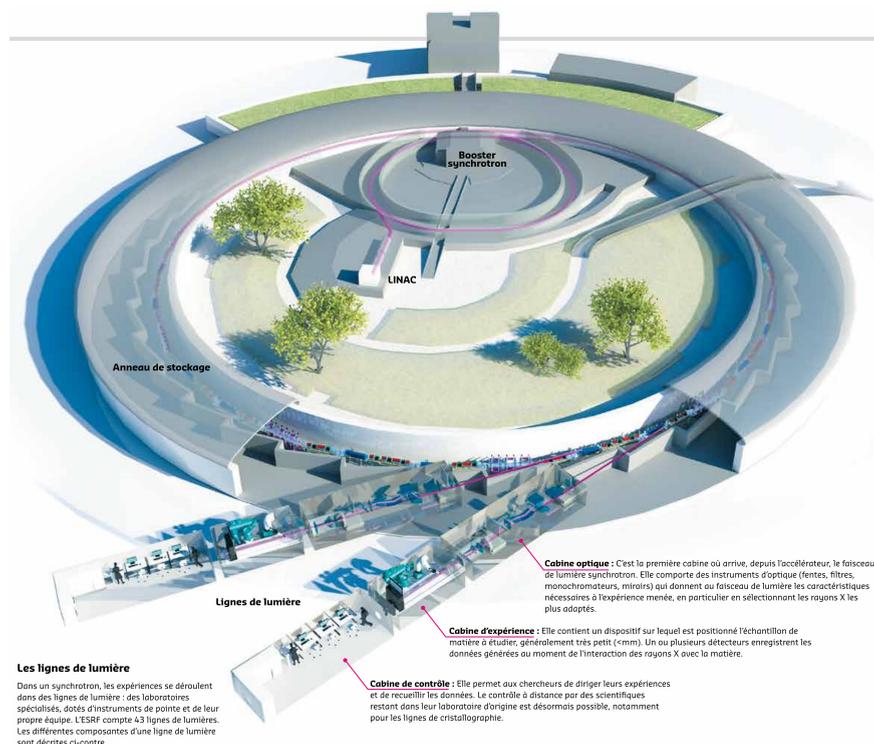


Figure 2.25 (en couleur dans la version numérique). Schéma d'une installation de production de rayonnement synchrotron (crédit ESRF).

* Observée sous incidence rasante, l'image de la surface irradiée par les électrons est réduite en taille, mais l'épaisseur de matière traversée par le rayonnement X émis augmente. L'angle d'observation de 6° par rapport à la surface optimise ces deux effets opposés.

Lorsqu'un faisceau d'électrons de très grande énergie cinétique (quelques GeV) circulant dans le vide est soumis à une accélération, une petite fraction de son énergie est transformée en rayonnement (Als-Nielsen & Mc-Morrow, 2011 ; Jackson, 1975). En particulier, dans un accélérateur ou anneau de stockage, où les électrons sont maintenus sur une trajectoire circulaire au moyen d'un champ magnétique, on obtient un rayonnement électromagnétique (**figure 2.25**). Le spectre émis est très large et il est fonction de l'énergie des électrons et de l'accélération. Les premières sources de *rayonnement synchrotron* ont été des installations construites pour l'étude des particules élémentaires, la production du rayonnement X n'en était pas le but. Actuellement, on dispose de nouvelles installations (« très grands instruments ») spécialement conçues en vue de la production de rayons X. Ces nouvelles sources sont optimisées pour la production de rayonnement en utilisant des appareils appelés « éléments d'insertion » qui concentrent l'énergie dans des pics spectraux et leurs harmoniques. Toutefois, la distribution des longueurs d'onde reste encore large comparée à une raie caractéristique émise par une source de laboratoire. Les densités spectrales de ces différentes sources synchrotron sont comparées dans la **figure 2.26**.

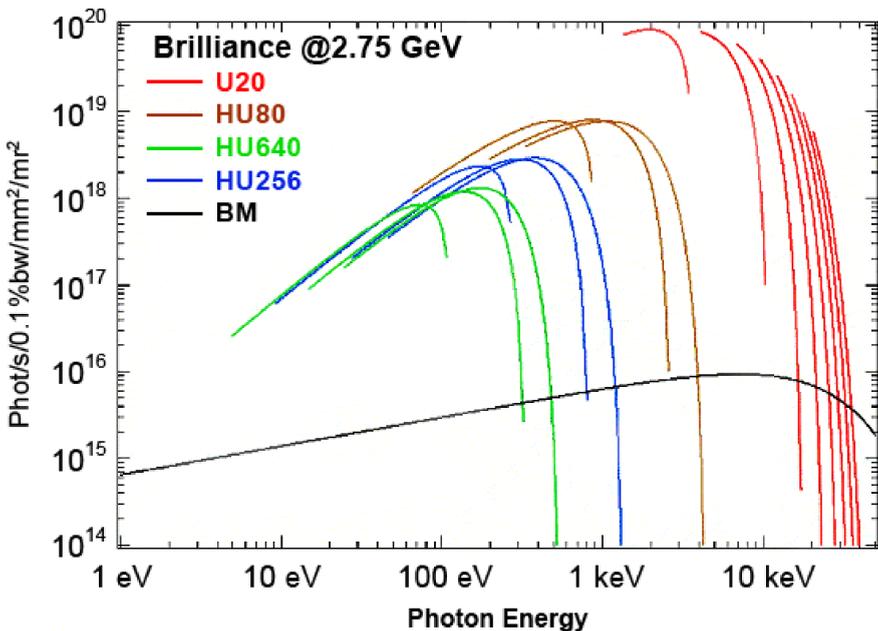


Figure 2.26 Densités spectrales du rayonnement issu d'un aimant de courbure (portion circulaire, **BM**) et des éléments d'insertion (onduleurs, **U** et **HU**) d'un anneau synchrotron (crédit Synchrotron Soleil).

Le rayonnement est émis tangentiellement à la trajectoire des électrons (essentiellement dans le plan de l'anneau). Autour d'un anneau de stockage de grande circonférence (100–1000 m), on peut prélever un grand nombre de faisceaux tangentiels venant alimenter simultanément des dizaines, voire une centaine, d'expériences (contre deux à quatre autour d'une source conventionnelle). Contrairement au rayonnement issu d'une source conventionnelle, le rayonnement synchrotron est polarisé. La polarisation est linéaire et parallèle au plan de l'orbite des électrons pour les faisceaux strictement contenus dans ce plan.* Au fur et à mesure que l'on s'écarte de ce plan, la polarisation devient elliptique puis circulaire, avec un sens de rotation différent de part et d'autre de l'orbite. Par ailleurs, l'intensité émise diminue très rapidement lorsqu'on s'écarte du plan de l'orbite.

Sans rentrer plus dans les détails, il faut savoir que le premier mode de production correspond à un matériel simple de laboratoire. Leur brillance est limitée par rapport aux sources synchrotron qui sont 100 à 10^6 fois plus lumineuses. Toutefois, comme nous l'avons souligné ci-dessus, les synchrotrons sont des installations complexes qui sont partagées par de nombreux utilisateurs tout comme les sources de neutrons (décrites aussi ci-dessous). Des exemples d'expériences nécessitant l'utilisation de sources synchrotron ou de neutrons sont décrits à la fin de ce chapitre.

Pour une expérience de diffraction, on utilise généralement un faisceau monochromatique. Dans le cas de sources conventionnelles, il suffit de choisir la cible pour obtenir la longueur d'onde de la raie caractéristique désirée. Nous avons vu que les éléments susceptibles de fournir des faisceaux de rayons X d'intensité acceptable sont peu nombreux. Les métaux les plus souvent utilisés sont le cuivre ($\lambda_{K_\alpha} = 0,1542$ nm) et le molybdène ($\lambda_{K_\alpha} = 0,0707$ nm). Ces deux rayonnements se propagent sur des longueurs de quelques dizaines de centimètres dans l'air sans subir une atténuation notable. Le premier (Cu K_α) pénètre les matériaux organiques avec une longueur d'absorption de quelques millimètres. Cette longueur est réduite à moins d'une dizaine de microns pour de nombreux composés métalliques et, pour l'étude de ces derniers, le rayonnement K_α du molybdène est plus adapté (Prince, 2006). On trouve aussi couramment des anodes en Cr, Co, Fe, Ag, ce qui étend la gamme de longueurs d'ondes caractéristiques de 0,05 à 0,2 nm. Il est possible ensuite de placer un filtre[†] qui absorbe préfé-

* Des éléments d'insertion spécifiques ont récemment été conçus pour produire du rayonnement de polarisation ajustable.

[†] Il s'agit d'une feuille métallique, d'épaisseur déterminée, constituée d'un élément présentant

rentiellement la raie K_β . Ce dispositif est suffisant si on ne s'intéresse qu'à des pics de diffraction et non à la diffusion diffuse. Dans le cas où l'intensité est répartie dans des zones étendues, il devient nécessaire d'éliminer le fond continu produit par le freinage des électrons dans l'anode.

On obtient une meilleure sélectivité en longueur d'onde en utilisant la réflexion sur les plans réticulaires d'un cristal monochromateur (ou miroir multicouches). Par ailleurs, en ajustant l'angle de réflexion, on peut éventuellement sélectionner une longueur d'onde quelconque issue du rayonnement de bremsstrahlung ; toutefois, l'intensité sera moindre que celle d'une raie caractéristique. Cette même technique (de monochromateur) est utilisée avec le rayonnement synchrotron qui est continu. Notons que la loi de Bragg est vérifiée simultanément pour plusieurs longueurs d'onde harmoniques pour un angle d'incidence donné. Si la longueur d'onde sélectionnée est celle d'une raie caractéristique émise par une source conventionnelle, les harmoniques proviennent du spectre continu et contribuent peu à la diffraction. Ces harmoniques peuvent être beaucoup plus gênantes si la longueur d'onde que l'on veut utiliser est issue de la composante continue du spectre (ce qui est le cas du rayonnement synchrotron). La contribution des harmoniques doit alors être éliminée soit par un filtrage* adéquat du faisceau incident, soit par une sélection de l'énergie des photons détectés.

La géométrie du faisceau dépend non seulement des caractéristiques de la source mais aussi de celles du monochromateur : ses dimensions, sa distance à la source, sa courbure, sa coupe, sa qualité, etc. Le faisceau est généralement limité soit par des fentes, soit par des collimateurs cylindriques. On peut aussi utiliser le fait que l'indice de réfraction est légèrement inférieur à l'unité et réfléchir le faisceau sur un miroir de forme particulière. À l'heure actuelle, des optiques plus sophistiquées telles que des lentilles de « Bragg-Fresnel » ou des lentilles en béryllium sont de plus en plus utilisées sur les synchrotrons.

2.6.2 Le conditionnement de l'échantillon

La mise en forme de l'échantillon et le contrôle de son environnement ont une influence primordiale sur la qualité des résultats. L'intensité diffractée est proportionnelle au volume d'échantillon irradié. Elle dépend aussi de

une discontinuité d'absorption au voisinage de la raie K_β à éliminer. Pour plus de détails sur le principe de fonctionnement et les caractéristiques des filtres, nous renvoyons aux ouvrages spécialisés (Guinier, 1956).

* On utilise alors la réflexion sur un miroir qui se comporte comme un filtre passe-bas.

la longueur du parcours de l'onde dans l'échantillon du fait de l'absorption. Il existe alors une épaisseur optimale de l'échantillon qui représente un compromis entre le pouvoir diffusant et l'absorption. Dans la matière organique, en utilisant une longueur d'onde de 0,15 nm, cette épaisseur optimale est de l'ordre d'un à deux millimètres. Autrement dit, la plupart du temps, les échantillons renferment des zones d'orientations variées séparées par des défauts qui dépendent de la nature de la mésophase.

La qualité de l'*orientation* de la mésophase, aussi, joue un rôle très important pour l'analyse des résultats. Par ailleurs, s'agissant de matériaux fluides, il faudra le plus souvent les maintenir entre des parois solides. La contribution de ces parois à l'absorption et à la diffusion du faisceau sera d'autant plus faible que ces parois seront fines et peu denses en électrons. L'orientation des molécules peut se faire par l'application d'un champ électrique ou magnétique, par ancrage sur les parois ou par cisaillement. Si la mésophase est suffisamment fluide, l'alignement par champ magnétique est commode car il agit sur tout le volume de l'échantillon (**figure 2.27a**). On peut souvent employer des aimants permanents peu encombrants. Ce type d'alignement ne nécessite pas la présence de parois spéciales — conductrices ou favorisant un certain type d'ancrage — qui sont plus délicates à mettre en œuvre et souvent plus absorbantes. Toutefois, le champ magnétique n'agit que sur des phases peu visqueuses (nématique et smectiques fluides). Il impose une orientation uniforme du directeur mais n'agit pas forcément sur l'orientation du réseau périodique. Ainsi, il est difficile d'obtenir des monodomains de phases de basse symétrie (par exemple dans la phase smectique C ou dans les phases colonnaires).

Si l'échantillon présente plusieurs phases en fonction de la température, l'alignement se conserve plus ou moins à travers les transitions de phases. On peut améliorer la qualité de l'alignement ou modifier la texture, soit en changeant la direction du champ appliqué, soit en le supprimant lorsqu'on a atteint une phase plus visqueuse. L'orientation par les surfaces solides permet souvent de mieux maîtriser les orientations dans les structures périodiques (**figure 2.27b**). Toutefois, il est difficile d'orienter ainsi des échantillons trop épais. Il est parfois nécessaire de combiner plusieurs techniques comme l'application d'un champ électrique sur un échantillon aligné par ancrage. Lorsque la phase est suffisamment visqueuse, l'alignement persiste après suppression de la contrainte. On peut ainsi orienter des mésophases en les aspirant dans un tube fin, en les cisillant dans une cellule de Couette ou alors en étalant le produit sur une surface rigide. Une autre technique consiste à imposer l'orientation par la surface libre. C'est le cas de

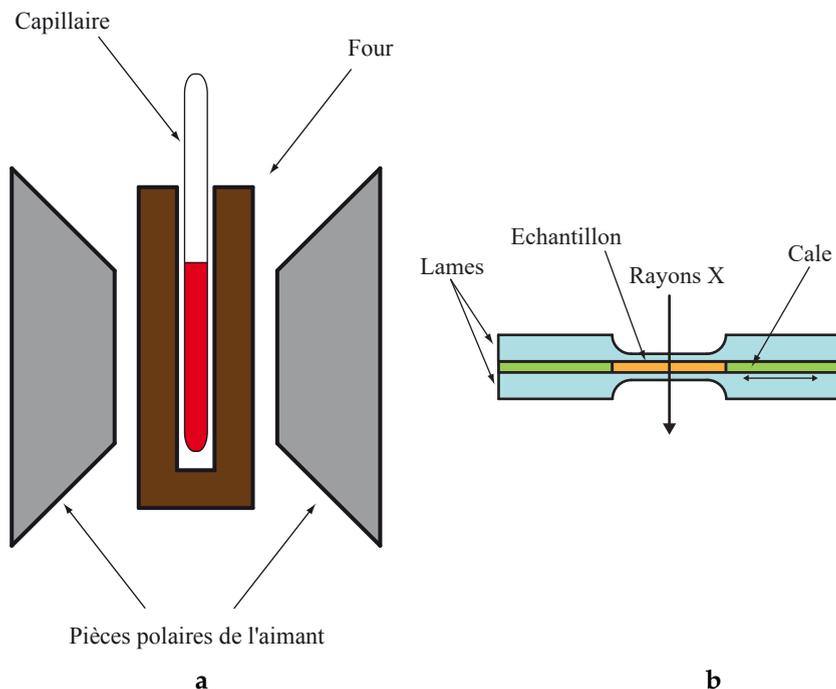


Figure 2.27 (en couleur dans la version numérique). Deux exemples de conditionnement des échantillons mésomorphes en vue de leur examen par diffraction des rayons X : (a) alignement par champ magnétique. Le champ magnétique est horizontal ; le faisceau de rayons X, passant au centre, est perpendiculaire au plan de la figure ; (b) coupe d'une cellule de verre à parois amincies. Un traitement de surface peut imposer une orientation d'ancrage du cristal liquide ou alors un champ électrique peut éventuellement être appliqué à l'aide d'électrodes (non représentées) parallèlement ou perpendiculairement au faisceau de rayons X.

films lamellaires suspendus sur un cadre (les plans des couches sont parallèles aux plans du film — voir la **figure 7.15, Tome II**) ou des fils de phase en colonnes (l'axe des colonnes est parallèle à l'axe du fil). Néanmoins, la structure de surface peut être différente de celle du volume, ce qui entraîne alors une modification du polymorphisme pour les échantillons de petites dimensions (c'est-à-dire comparables aux dimensions moléculaires). De manière analogue, on peut aussi étudier une goutte déposée sur une surface de verre qui impose l'alignement. Enfin, dans certains cas, on obtient un domaine d'orientation uniforme par croissance à partir d'un germe. Cette technique permet en particulier d'obtenir des monocristaux des phases du type cristaux de défauts (phases smectiques TGB et phases bleues).

Le support d'échantillon (cellule fermée ou support plan) traversé par le faisceau contribue à l'absorption et la diffusion du rayonnement. Cette

absorption constitue toujours une contrainte pour le montage des échantillons. On peut employer du verre de Lindemann à base d'oxyde de bore disponible sous forme de tubes fins peu absorbants mais fragiles (toute autre paroi de verre sera plus absorbante). Les films polymères (Mylar™, Kapton™, Teflon™, etc.) sont peu absorbants mais ils sont flexibles. De plus, les polymères contribuent de façon non négligeable à l'intensité diffusée à des angles inférieurs à quelques degrés. Les feuilles d'aluminium et les parois fines de béryllium* sont également employées. Le monocristal peut constituer un support idéal parce qu'il contribue très peu à la diffraction s'il est convenablement orienté. Ainsi, de fins monocristaux de fluorure de lithium ou de silicium, voire de diamant, et surtout de mica peuvent être employés comme support.

2.6.3 Mesure de l'intensité diffractée

Il faut souvent pouvoir illuminer l'échantillon dans différentes directions pour avoir une image aussi complète que possible de l'espace réciproque. Les dispositifs employés pour étudier les monocristaux peuvent être aussi utilisés pour l'étude des mésophases (Baruchel, 1993).

La mesure de l'intensité diffractée se fait sur des plaques photosensibles ou grâce à des compteurs de photons.

- Dans le premier cas, le rayonnement modifie l'état des atomes contenus dans la plaque photosensible (anciennement, film photographique renfermant du bromure d'argent ou, à présent, *imaging plate* à base de terres rares). Un deuxième processus de réaction chimique ou bien d'illumination avec un laser permet de révéler les zones irradiées et de connaître la dose d'irradiation. Il y a donc exposition pendant un certain temps puis lecture. Ce premier type de détecteur permet de recueillir l'intensité diffusée sur une grande surface avec une bonne résolution spatiale.
- Dans le cas du détecteur de photons, compteur à gaz, caméra CCD ou « détecteur pixel », le rayonnement crée un signal électrique par un processus plus ou moins complexe ; la détection est instantanée. Les modes de fonctionnement des détecteurs et les technologies employées à cet effet sont très variés. Par exemple, on peut éventuellement discriminer entre photons d'énergies différentes et même localiser le point d'impact sur un fil ou sur une surface étendue. La grande sensibilité, la détection instantanée et, éventuellement, la sélectivité en énergie sont les atouts

* La forte toxicité de l'oxyde de béryllium limite l'emploi de ce métal.

de cette seconde catégorie de détecteurs. Souvent, ils ont une faible surface réceptrice et il faut les déplacer pour faire varier l'angle de diffraction. Les détecteurs à localisation permettent de mesurer la distribution de l'intensité diffusée dans une zone importante de l'espace réciproque en un temps très court (quelque dizaines de millisecondes). Par conséquent, il est possible d'observer quasi-instantanément les changements dans l'espace réciproque qui accompagnent une modification de la température ou de la pression d'un échantillon, voire de sa texture si on déplace le point d'impact du faisceau incident. Ces expériences, dites en temps résolu, sont ainsi plus directement comparables aux observations optiques sous microscope ou aux expériences d'analyse thermique différentielle. Cependant, plus la surface réceptrice est grande, moins la résolution spatiale est bonne. De plus, certains d'entre eux ne supportent pas les irradiations intenses et leur dynamique de mesure est ainsi limitée.

Les détecteurs proportionnels (c'est-à-dire qui délivrent des impulsions de hauteur proportionnelle à l'énergie du photon détecté) permettent, dans une certaine mesure, de supprimer les harmoniques réfléchis par un cristal monochromateur. Toutefois, la bande spectrale sélectionnée reste large. Il existe des détecteurs solides à base de silicium ou de germanium dopés qui ont une bonne résolution en énergie. Il n'est alors pas nécessaire de filtrer le faisceau incident. Nous verrons ci-dessous que ces détecteurs permettent aussi de développer des méthodes originales d'exploration de l'espace réciproque.

2.6.4 Reconstitution de l'espace réciproque

Nous avons montré qu'à une organisation des molécules correspondait une distribution de l'intensité diffusée en fonction de la direction et de la longueur des vecteurs de diffusion (c'est-à-dire dans l'espace réciproque). Le vecteur de diffusion est défini par la relation $\vec{Q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$, les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r sont parallèles respectivement aux directions des faisceaux incident et diffusé et, dans le cas que nous considérons ici de la diffusion élastique (sans changement de longueur d'onde), ils ont la même longueur $k = 2\pi/\lambda$.

À partir de cette relation, il est possible de donner une image géométrique d'une expérience de diffraction : soit une sphère de rayon k , lieu des extrémités des vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r (l'origine commune de ces vecteurs est au centre de la sphère). L'origine de tous les vecteurs de diffusion \vec{Q} , c'est-à-dire l'origine de l'espace réciproque, est confondue avec l'extrémité du vecteur \vec{k}_i . À une orientation donnée de l'échantillon par rapport au faisceau incident, on pourra faire correspondre une orientation bien définie de l'espace réciproque. Les points de l'espace réciproque qui seront explorés dans une expérience où l'orientation de l'échantillon est fixée, sont ceux qui sont localisés sur la surface de la sphère définie ci-dessus. La direction du faisceau diffracté correspondant à un point de l'espace réciproque situé sur la sphère, est donnée par la droite joignant le centre de la sphère au point considéré. La construction que nous venons de décrire est appelée *construction d'Ewald* (**figure 2.28**) et la sphère est communément désignée sous le nom de *sphère d'Ewald* (Guinier & Fournet, 1955).

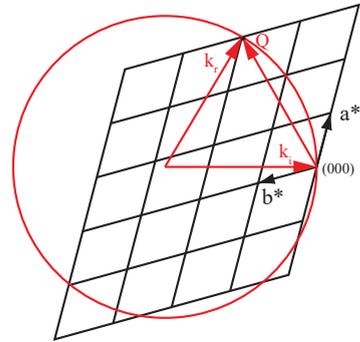


Figure 2.28 (en couleur dans la version numérique). Construction d'Ewald : en rouge/gris clair est représenté un grand cercle de la sphère, lieu des extrémités des vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_r , tandis qu'un plan (a^*, b^*) du réseau réciproque est représenté en noir.

Dans le cas d'un échantillon orienté ou monodomaine (et non pas d'une poudre polydomaine), il faudra modifier l'orientation de l'échantillon afin d'explorer un volume important de l'espace réciproque. On dispose, à cet effet, de diffractomètres permettant de faire tourner l'échantillon sur lui-même autour de trois axes perpendiculaires et de déplacer le détecteur sur un cercle ou sur une portion de sphère. Il est ainsi possible d'obtenir une image complète et détaillée de l'espace réciproque. Cependant, on peut dans bien des cas utiliser un appareillage plus simple.

Lorsque l'échantillon est un liquide isotrope, l'intensité diffusée ne dépend que de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Elle est, bien sûr, indépendante de l'orientation de l'échantillon par rapport à ces deux directions. Il suffit donc de mesurer l'intensité diffractée dans un plan contenant le faisceau incident. Il en est de même si l'échantillon présente des domaines orientés différemment et distribués de manière isotrope comme dans une poudre polycristalline. Cette mesure se fait en déplaçant le détecteur sur un cercle centré sur l'échantillon (diffractomètre ou goniomètre

simple) ; on peut aussi recueillir l'intensité diffusée sur une plaque photosensible enroulée sur un cylindre.

On peut y ajouter un mouvement de rotation de l'échantillon qui sera éventuellement couplé avec le mouvement du détecteur. Ce mouvement améliore l'isotropie de la distribution des orientations des domaines. En outre, s'il est couplé à celui du détecteur, il permet d'optimiser un certain nombre de paramètres géométriques. Ces méthodes destinées à l'investigation d'échantillons polydomaines et appelées « *méthodes de poudres* » permettent aussi de déterminer les composantes périodiques de la structure des phases anisotropes et donc souvent de les identifier. En effet, les différents modules des vecteurs du réseau réciproque sont liés entre eux par des relations simples. Il est alors en général possible de définir la maille élémentaire sans ambiguïté. Par contre, si l'ordre est surtout de nature orientationnelle, il faut alors pouvoir distinguer les différentes directions de diffraction pour dresser une carte précise de la distribution de l'intensité diffractée. Les méthodes de poudres sont alors inadaptées.

En examinant la construction d'Ewald, on peut définir quelques modes d'exploration simples. Pour connaître la répartition de l'intensité sur une rangée de l'espace réciproque passant par l'origine, il suffit d'utiliser un goniomètre destiné à l'étude des poudres permettant la rotation de l'échantillon et du détecteur autour d'un axe de rotation commun, perpendiculaire au faisceau incident. Pour cela, la rangée à explorer doit être préalablement orientée perpendiculairement à l'axe de rotation et au faisceau incident. Ensuite, on enregistre l'intensité diffractée pendant que l'échantillon et le détecteur tournent autour de leur axe commun, le second ayant une vitesse angulaire double de celle du premier (mode « *thêta, 2 thêta* ») (Klug & Alexander, 1974).

L'exploration de l'espace réciproque est particulièrement facile si l'échantillon possède une symétrie de révolution : en effet, lorsque le faisceau est perpendiculaire à l'axe de symétrie, toute l'information peut être recueillie en maintenant l'échantillon fixe et en utilisant un détecteur plan (par exemple une plaque photosensible ou une caméra CCD). Cette technique est particulièrement adaptée à l'étude des mésophases. La symétrie de révolution peut être intrinsèque lorsque la phase est nématique N uniaxe ou smectique A. Elle peut aussi résulter de la texture, par exemple lorsqu'on aligne la mésophase par l'application d'une contrainte uniaxiale comme un champ magnétique. Dans ce dernier cas, toutes les sections de l'espace réciproque contenant l'axe de symétrie de la texture (axe de fibre) sont superposées, ce qui peut compliquer l'analyse. Comme dans la méthode des

poudres, il faut par principe faire la distinction entre distribution continue de l'intensité et répartition en des points discrets. Dans le second cas, la connaissance des angles de diffraction suffit pour déterminer le réseau réciproque. C'est le cas par exemple des phases colonnaires, lorsque l'axe de fibre est parallèle aux colonnes. En revanche, l'exploration d'une phase fluide plus exotique (phase nématique N_{bx} , biaxe) qui serait de symétrie orthorhombique s'avère délicate.

Dans bien des cas, on dispose d'échantillons dont l'orientation est mal contrôlée. Il peut alors s'avérer utile de rétablir artificiellement une symétrie de révolution par la mise en rotation de l'échantillon. Cette technique, dite du cristal tournant, s'applique aussi aux échantillons monodomaines. En effet, si on explore point par point l'espace réciproque avec un diffractomètre destiné à l'étude des monocristaux, non seulement l'appareillage est complexe mais la durée de l'expérience est fonction du nombre de points explorés. Or, l'irradiation prolongée par les rayons X peut entraîner une dégradation du matériau étudié et donc une modification de la structure. La solution d'utiliser un détecteur de grande surface et un échantillon fixe n'apporte qu'une information très incomplète car limitée à la section de l'espace réciproque par la sphère d'Ewald. La méthode du cristal tournant constitue un compromis intéressant qui permet de réduire le temps d'exposition* par rapport au diffractomètre, tout en conservant un grand volume réciproque exploré.

Il est parfois difficile de manipuler l'échantillon pour pouvoir l'orienter. On peut alors faire varier la direction du faisceau monochromatique incident. Par exemple, lorsqu'il s'agit d'un liquide on déplace la source et le détecteur sur un cercle autour de l'échantillon (mode « θ , θ ») (Klug & Alexander, 1974). En général, l'axe du goniomètre est horizontal et les angles d'incidence et de diffraction sont égaux. En présence de la surface horizontale d'un liquide, lorsque l'angle d'incidence est faible, la profondeur de pénétration des rayons X est réduite. Par conséquent, on explore ainsi la couche superficielle de l'échantillon. De plus, puisque l'indice de réfraction est inférieur à l'unité, il y a réflexion totale des rayons X en deçà d'un angle critique. Par ces méthodes, on peut caractériser la surface du liquide, en particulier sa rugosité, et la structure de la couche voisine de cette surface qui peut être différente de la structure en volume.

Dans le cas d'un monocristal, on peut aussi irradier l'échantillon par un

* Notons aussi que, dans une expérience de diffraction en temps résolu, il est préférable d'avoir des échantillons ayant une symétrie de révolution (fibre ou cristal tournant).

faisceau divergent en plaçant cet échantillon très près d'une source ponctuelle monochromatique. Les faisceaux diffractés sont alors répartis sur des cônes axés sur les normales aux plans réticulaires. En recueillant l'intensité diffractée sur une plaque photosensible plane, il est possible de déterminer la direction des normales aux plans réticulaires et leur espacement.

Cette technique, dite du diagramme de Kossel (Kossel, Loeck & Voges, 1935), a été utilisée pour déterminer la structure des phases bleues par diffraction de la lumière. La source de rayonnement peut se trouver à l'intérieur de l'échantillon si celui-ci est suffisamment désordonné pour diffuser le rayonnement dans toutes les directions. On observera donc des lignes de Kossel* lorsqu'un échantillon cristallin contient des zones désordonnées. Cela peut aussi se produire lorsqu'on dispose une goutte de mésophase sur un substrat monocristallin.

Le plan de clivage (100) du cristal dans la **figure 2.29** est à peu près perpendiculaire au faisceau monochromatique (λ -Cu K_{α}) issu d'un collimateur. Dans ces conditions, les seuls pics de Bragg observables proviennent d'harmoniques $\lambda/2$ ou $\lambda/3$.

Une goutte de cristal liquide, alignée par cisaillement, est déposée sur la plaquette cristalline de LiF. Cet échantillon cristal liquide, interposé ici entre la source de rayons X et le monocristal, produit un halo diffus légèrement anisotrope (repère A). C'est ce rayonnement diffusé qui, agissant comme une source secondaire divergente, est diffracté par le monocristal sur des cônes d'axes perpendiculaires aux plans réticulaires. Les intersections de ces cônes avec le détecteur sont appelées lignes de Kossel (repère B).

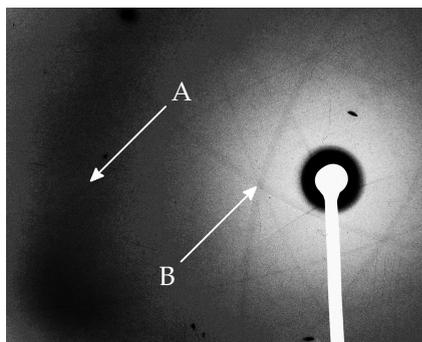


Figure 2.29 Diagramme de Kossel d'un cristal de LiF (structure cfc type NaCl). La flèche B indique l'intersection de trois lignes de Kossel.

Il ne nous apparaît pas nécessaire de s'étendre davantage sur les dispositifs expérimentaux. En effet, il y a une évolution constante de l'appareillage tant au niveau des sources qu'au niveau des détecteurs et donc le contenu de ce paragraphe risque de devenir rapidement inadéquat.

Pour conclure, il faut remarquer qu'en raison des distances caractéristiques

* Appellées lignes de Kikuchi lorsqu'il s'agit de diffraction d'électrons (Nishikawa & Kikuchi, 1928).

entre objets constituant les mésophases, l'information intéressante est le plus souvent contenue dans une zone limitée, au centre de l'espace réciproque. Avec une longueur d'onde de 0,1 à 0,2 nm, l'image enregistrée sur une plaque photosensible correspond donc à une calotte très restreinte de la sphère d'Ewald. Cette image est par conséquent une reproduction peu déformée d'une section plane de l'espace réciproque, à la manière d'une carte géographique détaillée. Ainsi, les diagrammes de diffraction sont aisément interprétables et les dispositifs qui restituent une image non déformée de l'espace réciproque (par exemple, chambre de précession de Buerger) utilisés pour étudier les monocristaux, sont inutiles.

2.6.5 Les neutrons : méthodes expérimentales spécifiques

Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, les neutrons permettent une approche différente de la structure de la matière essentiellement pour trois raisons : (a) d'abord, ils interagissent avec les noyaux et la section efficace de diffusion peut varier avec la composition isotopique du matériau. Ceci donne la possibilité de faire varier le contraste entre les différentes composantes de la mésophase sans en modifier la structure, en principe. (b) Ensuite, la vitesse des neutrons est comparable à celle qui résulte de l'agitation thermique. Cette agitation thermique modifie donc de façon sensible la vitesse des neutrons lorsqu'ils traversent la matière (il y a diffusion inélastique). (c) Enfin, le spin nucléaire du neutron joue un rôle important dans le processus de diffusion, rôle sur lequel nous reviendrons par la suite.

Les neutrons sont généralement obtenus par fission de noyaux d'uranium (ou de plutonium) dans le cœur d'un réacteur nucléaire (**figure 2.30**) ou par bombardement d'une cible par des protons de haute énergie dans le cas d'une source à spallation. Ensuite, leur vitesse (donc l'énergie et la longueur d'onde associées) est modifiée par le passage dans un « modérateur » (eau lourde, graphite, etc.). La source de neutrons est isotrope et le spectre en énergie ne dépend que de la température du modérateur. En général, il s'agit d'eau lourde à température ambiante ($\lambda = 0,2$ nm) mais on peut créer des zones chaudes ou froides pour avoir des neutrons, respectivement de plus courte ($\lambda < 0,1$ nm) ou de plus grande longueur d'onde ($\lambda = 1$ nm) (**figures 2.30b**). Du fait de la distribution isotrope des neutrons sortant du réacteur, la densité d'énergie par unité d'angle solide reste plus faible que dans le cas d'un faisceau de rayons X. On utilisera donc des faisceaux de grande section (de l'ordre du cm^2). Par ailleurs, de nombreux matériaux absorbent peu les neutrons, il est donc facile de trouver un conditionnement adapté aux expériences de diffusion de neutrons (Bacon, 1975). Cependant,

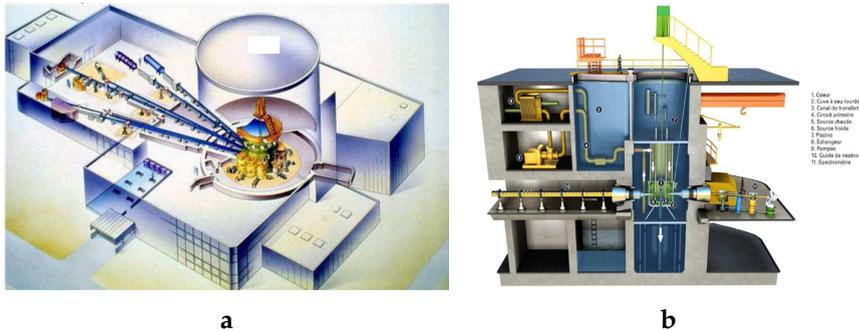


Figure 2.30 (en couleur dans la version numérique). (a) Le réacteur à neutrons Orphée, à Saclay, France ; (b) schéma du bloc pile (crédit CEA).

il est nécessaire de disposer d'une masse importante de matériau (de l'ordre du gramme contre quelques mg pour une expérience de rayons X).

Il y a plusieurs manières de sélectionner la longueur d'onde et la direction de propagation des neutrons. Par exemple, on peut utiliser un cristal monochromateur comme pour les rayons X. Mais, comme l'énergie est liée à la vitesse de propagation, on peut aussi séparer les neutrons en fonction de leur vitesse à l'aide de sélecteurs mécaniques. Pour les faisceaux de grande longueur d'onde, on utilise des guides dans lesquels les neutrons subissent des réflexions multiples ; l'angle de réflexion dépend de l'énergie, ce qui fait que ces guides sont des filtres passe-bas.

Pour détecter les neutrons, il faut provoquer une émission de radiations β (e^-) ionisantes, par interaction avec un noyau, par exemple le bore. Puis on utilise des détecteurs de radiations usuels (compteurs à gaz éventuellement regroupés sur une grande surface ou plaques sensibles). Notons qu'en raison des dimensions usuelles des faisceaux de neutrons, il n'est pas nécessaire d'avoir une résolution spatiale aussi fine que dans le cas des rayons X.

2.6.5.1 Variation de contraste

En raison de la grande différence de longueur de diffusion des noyaux 1H et 2H (D), la méthode de variation de contraste est un outil de choix pour la compréhension des structures des mésophases. En effet, on peut modifier le profil de longueur de diffusion d'un élément de structure : lamelle, ruban, etc. en substituant l'hydrogène de certains composants de la mésophase par le deutérium. Cette méthode s'applique particulièrement à l'étude des mésophases lyotropes. En remplaçant progressivement l'eau usuelle (eau légère) par de l'eau lourde, on modifie souvent très peu le diagramme de

phases.* En revanche, lorsque la densité de longueur de diffusion n'est pas uniforme dans le milieu hydrophobe, il sera possible d'« effacer » certaines zones en égalisant leur longueur de diffusion à celle du milieu aqueux. Cela permet, par exemple, de localiser les têtes polaires qui définissent l'interface entre les deux milieux, ou encore de mettre en évidence une répartition inhomogène des tensioactifs, s'il s'agit d'une phase lyotrope contenant deux molécules amphiphiles différentes.

Dans le cas des mésophases thermotropes, il faut pouvoir deutérer sélectivement une partie de la molécule pour modifier le profil de densité de longueur de diffusion. Cette méthode n'est efficace que si les contrastes sont bien marqués, ce qui est rare dans le cas de mésophases constituées de petites molécules.

Les expériences de diffraction de neutrons qui utilisent le contraste H/D sont surtout irremplaçables pour l'étude des polymères cristaux-liquides. De telles expériences permettent de répondre à la question fondamentale de l'influence de l'ordre cristal-liquide sur la conformation de la macromolécule. Les mélanges binaires de macromolécules hydrogénées avec des macromolécules chimiquement identiques mais deutérées sont le plus souvent des solutions idéales, c'est-à-dire où les deux espèces sont réparties au hasard. Par conséquent, un tel mélange est constitué de deux types de macromolécules de conformations identiques et de densités (de longueur de diffusion) différentes, distribuées au hasard. Le contraste entre domaines hydrogénés et deutérés engendre un signal de diffusion aux petits angles dont l'analyse permet de déterminer la forme des domaines constitués chacun d'une macromolécule. Dans le cas d'un polymère mésomorphe en peigne, la deutérioration est souvent sélective et elle concerne, soit le squelette macromoléculaire, soit les groupes mésogènes. Dans ce cas, le deutérium joue aussi le rôle de marqueur d'une partie du composé.

Pour terminer sur la variation de contraste, notons que la diffraction résonnante des rayons X permet de faire varier le contraste entre un atome particulier et le reste de la molécule. Toutefois, le plus souvent, il faut que la molécule renferme un atome assez lourd ($Z \geq 15$) pour pouvoir atteindre l'énergie de la résonance (c'est-à-dire l'énergie correspondant au seuil d'absorption de l'atome considéré), ce qui limite beaucoup les possibilités de la méthode. Cependant, la diffraction résonnante des rayons X peut se substituer à la diffraction de neutrons lorsqu'il s'agit de localiser des atomes

* La densité du mélange varie, mais souvent les effets de la substitution change peu les propriétés physiques du système.

lourds. Ainsi, elle peut permettre de déterminer le profil de concentration de certains contre-ions (K^+ , Br^-) présents dans le milieu aqueux des mésophases lyotropes.

2.6.5.2 Diffusion inélastique

Les neutrons permettent aussi de faire une analyse plus fine des mouvements des molécules. Or, le désordre inhérent à la mésophase est justement dynamique : les molécules diffusent à travers la structure, elles sont aussi animées de mouvements de grande amplitude, rotation et changement de conformations. Lors d'une expérience de diffusion de neutrons, il y a échange d'énergie entre le neutron et la molécule en mouvement. En mesurant le transfert d'énergie et le changement de direction des neutrons diffusés, on pourra avoir des informations sur les mouvements des molécules (Baruchel, 1993, 1994 ; Volino, Dianoux & Hervet, 1977). Les informations recueillies portent sur l'aspect plus ou moins collectif (mesuré par une longueur de cohérence) de ces mouvements et sur la vitesse des déplacements.

Les mouvements collectifs sont dominants dans les structures rigides (une molécule ne peut se déplacer sans entraîner ses voisines). Ces mouvements peuvent être décomposés en modes caractérisés par leur vecteur d'onde et l'amplitude du déplacement. Nous avons vu (**section 2.3.3**) que chaque mode était à l'origine de la diffusion inélastique du rayonnement dans des directions bien définies. Pour analyser ces modes collectifs, il faut explorer l'espace réciproque et mesurer l'énergie des neutrons diffusés en chaque point de l'espace réciproque.

Habituellement, on utilise un faisceau monochromatique obtenu par réflexion sur un cristal monochromateur. Ce faisceau traverse ensuite un échantillon orienté placé au centre d'un goniomètre (l'échantillon peut tourner autour d'un axe vertical), et on explore le plan réciproque perpendiculaire à cet axe. Le faisceau diffusé est ensuite diffracté par un second cristal appelé analyseur, puis l'intensité diffractée par celui-ci est mesurée par un détecteur. En déplaçant l'analyseur et le détecteur sur un cercle centré sur l'axe du goniomètre, on définit la direction du faisceau diffusé. Les plans réticulaires du cristal analyseur sont verticaux et parallèles à sa surface. En tournant le cristal sur lui-même autour d'un autre axe vertical, on sélectionne une fraction d'énergie définie par la loi de Bragg. Cet appareillage (**figure 2.31**) est appelé « spectromètre trois axes » (les trois axes parallèles passant par le monochromateur, l'échantillon et l'analyseur).

Cet outil, qui permet d'analyser les modes collectifs dans les cristaux, est

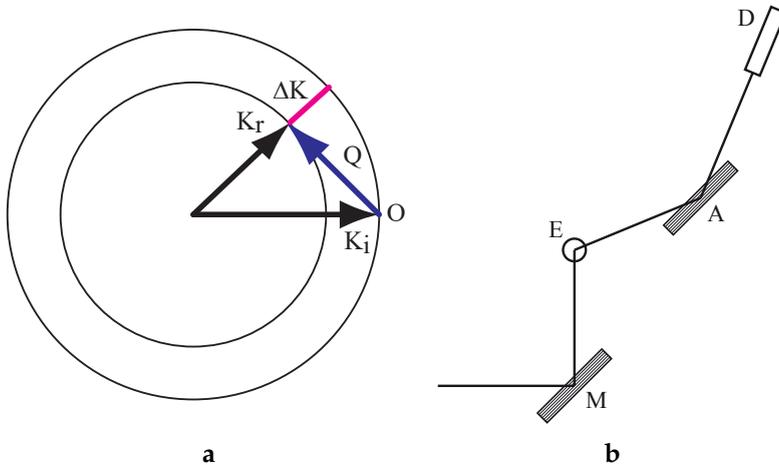


Figure 2.31 (en couleur dans la version numérique). La diffusion inélastique, le segment rouge/gris clair ΔK représente la variation du module du vecteur d'onde (a) Schéma du processus de diffusion inélastique ; (b) chemin des neutrons dans un spectromètre trois axes. M : cristal monochromateur (permet de sélectionner l'énergie incidente), E : échantillon, A : cristal analyseur (sélectionne l'énergie du faisceau diffusé) et D : détecteur. Il y a trois axes de rotation perpendiculaires au plan de la figure. Ainsi, M et le bras ME sont en rotation autour d'un axe centré sur M ; l'échantillon et le bras EA sont en rotation autour du second axe centré sur E ; l'analyseur et le bras AD tournent autour du troisième axe passant par A.

en fait mal adapté à l'analyse des modes collectifs dans les mésophases. En effet, les modes collectifs spécifiques aux mésophases sont de basse fréquence (le matériau est peu rigide) et le spectromètre trois axes ne permet pas de mesurer de si faibles transferts d'énergie. Il est alors préférable de mesurer la variation de la vitesse des neutrons résultant de leur interaction avec le matériau étudié. Les mesures les plus précises utilisent le fait que le neutron porte un spin. Lorsque le neutron se propage dans un champ magnétique parallèle au faisceau, le spin précesse autour de la direction de ce champ. Il suffit donc de comparer la vitesse de rotation du spin des neutrons dans le faisceau incident avec celle du spin des neutrons diffusés. Cette comparaison se fait par une méthode différentielle très précise en utilisant un spectromètre à écho de spin (Baruchel, 1994).

Lorsqu'on irradie un cristal avec un faisceau de particules (par exemple des neutrons) de vecteur d'onde \vec{K}_i et d'énergie E_i , l'interaction avec les vibrations propres ou phonons du cristal entraîne un changement d'énergie et donc de longueur d'onde du faisceau diffusé (\vec{K}_r, E_r). Si \vec{k} est le vecteur d'onde du phonon, on a la relation $\vec{K}(h,k,l) + \vec{k} = \vec{K}_i - \vec{K}_r$, où $\vec{K}(h,k,l)$ est un vecteur du réseau réciproque du cristal. L'énergie du phonon est égale à $|E_i - E_r|$. Notons que le processus d'interaction peut engendrer la création de phonons ($E_i - E_r > 0$) ou l'annihilation de phonons ($E_i - E_r < 0$).

Une autre difficulté dans l'analyse des modes collectifs tient au rapport dé-

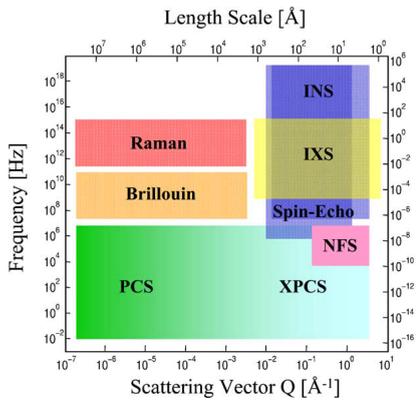
favorable entre sections efficaces de diffusion cohérentes et incohérentes. En effet, seule la première intervient dans un phénomène d'interférence collectif, alors que la diffusion incohérente contribue au signal mesuré sous la forme d'un « bruit » (quasi indépendant du vecteur d'onde et de l'énergie) qui risque de masquer le signal intéressant. En particulier, il faut disposer d'échantillons contenant très peu, voire pas du tout, d'hydrogène. Dans le cas des molécules mésogènes (essentiellement organiques), ceci nécessite un effort de synthèse important pour remplacer l'hydrogène par le deutérium.

Par contre, grâce à la grande section efficace de diffusion incohérente des atomes d'hydrogène, il est possible d'étudier les mouvements individuels des molécules. Lorsque la diffusion est incohérente, les ondes diffusées par deux noyaux différents ne peuvent interférer puisque leur différence de phase est aléatoire. En revanche, l'onde diffusée par un atome en mouvement est sensible aux caractéristiques du mouvement (direction et vitesse instantanée). La composante incohérente de la section efficace inélastique, qui dépend du vecteur de diffusion \vec{Q} et de la fréquence ω associée à la différence d'énergie entre l'onde incidente et l'onde diffusée, $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$, est liée par transformée de Fourier à la fonction d'autocorrélation spatio-temporelle de l'atom (Volino, Dianoux & Hervet, 1977). Dans le cas de substances hydrogénées, la contribution incohérente est très importante.

Comme chaque atome se déplace dans un volume restreint en un laps de temps court, l'intensité diffusée varie lentement avec le module du vecteur de diffusion. Il n'est donc pas nécessaire d'avoir un faisceau parfaitement monochromatique et d'avoir une bonne résolution angulaire. Il suffit d'utiliser des sélecteurs mécaniques pour séparer les neutrons de vitesses différentes (spectromètre à temps de vol). La mesure de $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega)$ permet de caractériser les mouvements individuels des atomes d'hydrogène, comme dans une expérience de résonance magnétique nucléaire. De plus, l'étude de la dépendance en fonction de \vec{Q} de la composante élastique de l'intensité diffusée permet de définir la trajectoire de l'atome. En particulier, si l'atome reste confiné dans un petit volume, la limite élastique $S_{\text{inc}}(\vec{Q}, \omega \rightarrow 0)$ est égale au carré du facteur de forme de la trajectoire de l'atome.

Grâce au développement de nouvelles techniques implantées sur les sources de neutrons et plus récemment sur les sources synchrotrons de troisième génération, il est devenu possible d'étudier les fluctuations temporelles par diffusion inélastique (**figure 2.32**) ou diffusion cohérente. Nous n'en parlerons pas dans la suite car ces méthodes, mises au point très récemment, sont encore en plein développement et leur application à l'étude

des mésophases reste pour l'instant très ponctuelle.



Grübel, G. & Zontone, F. (2004). Correlation spectroscopy with coherent X-rays. *Journal of Alloys and Compounds*, 362(1–2), 3–11. doi:10.1016/S0925-8388(03)00555-3 issn:0925-8388 (Proceedings of the Sixth International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS)) Figure reproduite avec l'autorisation d'Elsevier.

Figure 2.32 (en couleur dans la version numérique). Représentation dans l'espace (\vec{Q}, ω) des domaines explorés par différentes techniques de diffusion de rayonnement. PCS : *photon correlation spectroscopy* ; INS : *inelastic neutron scattering* ; IXS : *inelastic X-ray scattering* ; NFS : *nuclear forward scattering* ; XPCS : *X-ray photon correlation spectroscopy*.

Chapitre 3

Le polymorphisme des substances mésogènes : une première approche

3.1 Résumé de quelques notions importantes

Rappels : loi de Bragg, espace réciproque ; cristaux, lamelles et cylindres, liquides anisotropes ; désordre, ordre limité.

Pour définir le caractère mésomorphe d'une substance thermotrope, il faut tout d'abord procéder à une étude calorimétrique qui permet de déterminer le nombre de phases. Il peut également être important de suivre l'évolution du polymorphisme en fonction de la concentration en mélange avec une seconde substance, laquelle peut n'être qu'un simple solvant. L'examen avec un microscope polarisant des substances pures et des mélanges permet parfois d'identifier les différentes phases grâce à leurs textures. Toutefois, il est indispensable de compléter cette étude par l'observation des figures de diffraction obtenues lorsqu'on les irradie avec un rayonnement approprié.

Ce chapitre a pour but, à l'aide de quelques exemples, de montrer l'évolution des clichés de diffraction lorsqu'on traverse les différentes étapes d'une séquence de mésophases. Avant de présenter les images correspondantes, reprenons les résultats de l'analyse théorique développée dans le chapitre précédent, en les simplifiant.

3.1.1 Réseau périodique et loi de Bragg

Lorsque la matière est répartie de manière périodique de façon à former un ensemble de strates identiques et équidistantes, le rayonnement est diffusé dans les conditions définies par la loi de Bragg : autrement dit, l'angle 2θ entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi est lié à la distance d qui sépare deux couches successives par la relation $2d \sin \theta = n\lambda$ où λ est la longueur d'onde des rayonnements incident et diffusé et n est un entier positif. En outre, le faisceau incident et le faisceau diffusé sont dans un même plan normal aux strates et font le même angle θ avec le plan des strates.

3.1.2 Loi de Bragg et espace réciproque

La loi de Bragg s'exprime en fonction des vecteurs d'ondes \vec{k}_i et \vec{k}_f qui sont

respectivement perpendiculaires aux plans des ondes incidente et diffusée et de même module $|\vec{k}_i| = |\vec{k}_f| = 2\pi/\lambda$. Soit le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$, alors la loi de Bragg a une traduction géométrique dans l'espace des vecteurs d'ondes ou espace réciproque : $\vec{Q} = n\vec{R}$ où \vec{R} est un vecteur de module $2\pi/d$, normal aux plans des strates. Ici, n est un entier positif ou négatif.

3.1.3 Cristaux, assemblées périodiques de lamelles et de cylindres

Dans un cristal, le réseau est triplement périodique. Ce réseau peut être découpé en une série de plans parallèles et équidistants mais il y a une infinité de partitions possibles. Une rangée de vecteurs $n\vec{R}_{hkl}$ peut être associée à chaque mode de découpage caractérisé par les nombres entiers h , k , et l . L'ensemble des rangées forment un réseau périodique dit réciproque. Il n'y aura un faisceau diffusé que si le vecteur de diffusion associé est égal en direction et en module à un vecteur du réseau réciproque.

Dans un milieu stratifié comme une phase smectique, il n'existe qu'une seule série de plans parallèles et équidistants. Par conséquent, le réseau réciproque associé se réduit à une seule rangée de vecteurs, tous multiples du vecteur \vec{R} normal aux plans des strates et de module $2\pi/d$. Dans le cas des mésophases constituées de cylindres parallèles et identiques, l'organisation est décrite par un réseau périodique construit sur deux vecteurs de base (le réseau plan). Il est possible de décrire de telles assemblées comme des milieux stratifiés : il y a ici, comme pour les cristaux, une infinité de modes de division en strates. À chaque mode de division, on peut associer une rangée de vecteurs $n\vec{R}_{hk}$. Les vecteurs \vec{R}_{hk} sont fonctions des deux vecteurs de base définissant le réseau plan et, puisque les couches de cylindres sont parallèles à l'axe des cylindres, ces vecteurs sont localisés dans le plan perpendiculaire à cet axe.

3.1.4 Liquide isotrope et liquide anisotrope

En l'absence de périodicité tridimensionnelle, le rayonnement n'est plus seulement diffusé dans un ensemble discret de directions : l'intensité diffusée varie continûment en fonction de la direction. Dans le cas d'un liquide isotrope, cette intensité ne dépend que de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Si le liquide est anisotrope, l'intensité diffusée dépend des angles de la direction de diffusion avec les axes de symétrie du système. Autrement dit, dans une phase nématique uniaxe, l'intensité diffusée dans une direction donnée dépend des angles de cette direction avec le faisceau

incident et avec l'axe de symétrie du système (le directeur).

3.1.5 Influence du désordre sur les diagrammes de diffraction

Nous parlons de désordre à l'échelle moléculaire. Ce désordre, s'il coexiste avec une structure périodique, influe sur l'intensité des pics de Bragg à travers un facteur d'atténuation de la forme $\exp[-\alpha \cdot (\sin \theta \langle u \rangle / \lambda)^2]$ où θ est l'angle de Bragg et $\langle u \rangle$ est une amplitude moyenne de déplacement autour de la position déterminée par la structure. Le coefficient numérique α est fonction de l'angle entre la direction du déplacement et celle du vecteur de diffusion. Plus l'amplitude des déplacements augmente, plus le nombre de pics observables diminue. Si l'amplitude moyenne des déplacements est particulièrement importante dans une direction donnée, l'atténuation est plus forte pour les vecteurs de diffusion parallèles à cette direction. Cette anisotropie se reflète également dans la distribution de l'intensité diffusée autour de chaque pic de Bragg. Lorsque l'amplitude des déplacements devient comparable aux distances entre molécules, il n'y a alors plus de réseau périodique et les pics étroits disparaissent en se fondant dans le halo diffus qui les entoure. En outre, lorsqu'il y a plusieurs maxima d'intensité, leurs positions ne sont régies par aucune règle de périodicité.

3.1.6 Ordre périodique d'extension limitée

L'organisation périodique peut être limitée à l'espace compris entre deux parois ou interfaces parallèles entre elles. L'exemple le plus simple est celui d'une seule couche cristalline très mince déposée sur un substrat solide ou liquide ou d'un film suspendu dans l'air. Plus généralement, il s'agit de couches organisées à deux dimensions séparées les unes des autres soit par des sous-couches fluides (c'est le cas de certaines phases lamellaires), soit par de simples plans de faute.* Alors, la relation de Bragg ne s'applique qu'aux composantes du vecteur de diffusion parallèles à ces interfaces ; dans la direction perpendiculaire, l'intensité diffusée est proportionnelle au carré du facteur de forme des objets constituant le réseau. Ce facteur de forme est lié à la forme globale de l'objet. Ainsi, pour un bâtonnet cylindrique, ce facteur de forme décroît lentement dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre passant par l'origine. De part et d'autre de ce plan, la décroissance est d'autant plus rapide que la longueur du bâtonnet est grande.

* Un plan de faute perpendiculaire à l'axe z (ou plan de glissement) introduit une décorrélation entre les coordonnées x et y des atomes situés de part et d'autre de ce plan. Dans la direction z , la portée de l'ordre cristallin est limitée à l'espace compris entre deux plans de fautes successifs.

Il est possible de procéder à une première analyse simple des clichés de diffraction, comme nous allons le montrer sur quelques exemples. Ceux-ci sont classés en trois catégories :

1. Tout d'abord, nous nous intéresserons au polymorphisme des molécules assimilables à des **bâtonnets** car l'apparition du désordre γ est très progressive, en particulier dans le cas des mésogènes thermotropes. Cela nous permettra d'explorer le domaine des phases lamellaires.
2. Ensuite, nous suivrons les transformations des **interfaces** entre couches moléculaires ; ces interfaces, planes dans une assemblée de lamelles, peuvent se courber et former des réseaux périodiques bidimensionnels et tridimensionnels.
3. Enfin, nous terminerons par un bref aperçu de la grande **diversité de la nature** des objets susceptibles de former des mésophases.

3.2 L'apparition progressive du désordre, diversité des phases smectiques

Phases smectiques : classification, diagrammes de poudre.

3.2.1 Classification des phases smectiques

Jusqu'en 1979, l'étude du polymorphisme des cristaux liquides thermotropes s'est presque exclusivement restreinte au cas de molécules de forme allongée. Avec la synthèse de nouvelles molécules mésogènes, la première classification de G. Friedel (1922) en nématique et smectique est apparue insuffisante puisqu'une seule substance pouvait se trouver dans plusieurs états smectiques. La classification de ces phases smectiques s'est faite sur des critères alliant l'observation des textures et l'étude par analyse enthalpique différentielle des corps purs et de mélanges binaires. Le plus souvent, les diagrammes de phases de mélanges binaires sont établis de manière qualitative par la méthode du « contact ». Sur une plaque de verre, on dispose une goutte de chacun des corps purs de manière à ce que ces gouttes entrent en contact dans la phase liquide isotrope. Dans la zone de contact, on obtient alors toute la gamme de composition du mélange à observer. En refroidissant lentement une telle préparation, l'observation au microscope polarisant permet de déterminer l'apparition de nouvelles phases et de suivre le déplacement des frontières séparant deux textures différentes. Dans cette classification de phases smectiques, chacune se distingue par

l'adjonction d'une lettre A, B, C, D, E... attribuée au fur et à mesure de leur découverte.

Cette méthode d'analyse du polymorphisme s'est avérée globalement très efficace, cependant il est nécessaire de compléter l'examen des textures au microscope polarisant par des expériences de diffraction des rayons X qui permettent d'approfondir la compréhension de l'organisation des mésophases à l'échelle moléculaire.

Notons que deux de ces mésophases, les smectiques D et Q, n'ont en fait pas de structure lamellaire. Un cliché de diffraction de la phase smectique D sera présenté dans un paragraphe ultérieur consacré aux réseaux périodiques formés par des interfaces courbes.

Les premières expériences de diffraction sur une mésophase smectique thermotrope ont été faites en 1925 (Friedel, 1925). Les seuls anneaux de diffraction fins (caractérisant un ordre périodique) sont localisés dans la zone des petits angles de diffraction. Ceci montre que, dans cette phase, les molécules sont disposées en couches superposées dont l'épaisseur est comparable à la longueur moléculaire. Puis, entre 1930 et 1935, K. Herrmann a étudié, par diffraction des rayons X, plusieurs substances mésogènes, ce qui lui permet de distinguer trois types de clichés de diffraction (Glamann, Herrmann & Krummacher, 1930 ; Herrmann, 1935 ; Herrmann & Krummacher, 1931, 1932) :

1. il n'y a pas de pic fin dans la phase nématique N ;
2. certaines substances ne présentent qu'une seule phase smectique (smectique A) et le cliché de diffraction comporte un anneau fin aux petits angles et un halo aux grands angles, confirmant ainsi les observations de E. Friedel ;
3. trois composés présentent un polymorphisme smectique : la phase smectique fluide (smectique A) se transforme à plus basse température en une seconde phase (smectique B). Le cliché de diffraction ne comporte alors plus que des anneaux fins, un second pic fin remplaçant le halo. Herrmann en a déduit un empilement hexagonal de molécules à l'intérieur des couches (Herrmann, 1935 ; Herrmann & Krummacher, 1932).

Des expériences de diffraction sur monodomains (Levelut & Lambert, 1971) ont confirmé les observations de Herrmann (Herrmann, 1935 ; Herrmann & Krummacher, 1932). Dans un composé étudié par Herrmann, l'éthoxybenzal p-aminocinnamate d'éthyle (EBAC), on retrouve une symé-

trie hexagonale mais il existe des corrélations de position entre molécules appartenant à des couches différentes : le réseau est tridimensionnel mais les fluctuations de position sont de grande amplitude. Ainsi, cette phase s'apparente à un cristal « mou » ou plastique. Dans ce même article, l'examen dans un second composé, le TB4A, d'une phase identifiée alors comme smectique B montre qu'elle est en fait de symétrie différente : smectique G (Levelut & Lambert, 1971).

De ces toutes premières expériences, il est possible de tirer les conclusions suivantes :

- certaines mésophases identifiées comme smectiques conservent en fait une organisation tridimensionnelle et peuvent être considérées comme des cristaux plastiques de type ODIC ;
- au cours de la décennie 1970–1980, on a constaté que les mêmes mailles se retrouvaient d'un composé à l'autre : il y a seulement six symétries différentes et, pour chaque réseau, les paramètres sont très voisins dans le plan perpendiculaire au directeur et presque identiques d'un composé à l'autre. Seule l'épaisseur de la couche smectique varie en fonction de la longueur de la molécule, ce qui n'empêche pas la miscibilité totale entre les phases de deux molécules de longueurs très différentes ;
- pour différencier ces phases, il faut au moins disposer de diagrammes d'échantillons non orientés de bonne qualité, bonne résolution angulaire et grand rapport signal sur bruit. De plus, la comparaison avec des échantillons orientés (si possible monodomaines) est souvent nécessaire.

La nomenclature de ces phases est restée flottante pendant plusieurs années avant d'être définitivement fixée (Gray & Goodby, 1984).

La direction moyenne des axes moléculaires (ou directeur) est unique pour toutes les phases 3D et 2D du **tableau 3.1**, elle est perpendiculaire aux plans des couches pour les phases de la première colonne et inclinée pour les autres phases. Les molécules parallèles forment un assemblage hexagonal peu déformé et la distance moyenne D entre deux molécules voisines reste toujours proche de 0,5 nm. La différence entre les deux colonnes de droite réside dans les orientations respectives des côtés du réseau pseudo-hexagonal et de la projection du directeur sur le plan des couches.* Pour la deuxième colonne, cette projection est perpendiculaire à un des côtés de

* NNN : *Next Nearest Neighbor* (deuxième voisin) ; NN : *Nearest Neighbor* (premier voisin).

Tableau 3.1 Nomenclature des phases smectiques 3D et 2D.

directeur	\perp	NNN	NN
2 molécules par maille primitive	smectique E orthorhombique $P \frac{2_1}{a} \frac{2_1}{b} \frac{2}{m}$	smectique H monoclinique $P \frac{2}{a}$	smectique K monoclinique $P \frac{2_1}{b}$
1 molécule par maille primitive	smectique B hexagonale $P \frac{6}{m} mm$	smectique G monoclinique $C \frac{2}{m}$	smectique J monoclinique $C \frac{2}{m}$
pas de corrélations entre couches, phases 2D	smectique B _{hex} hexatique D_{6h} (lyotrope L _β)	smectique F hexatique C_{2h} (lyotrope L' _β)	smectique I hexatique C_{2h} (lyotrope L' _β)

l'hexagone, donc l'axe binaire est parallèle à ce côté et le paramètre b le long de cet axe est comparable à D . Dans la troisième colonne, le directeur se projette dans une direction parallèle à un des côtés de l'hexagone, le paramètre b (le long de l'axe binaire) est comparable à $D\sqrt{3}$. Les angles d'inclinaison des smectiques tridimensionnels sont présentés dans le **tableau 6.1** et ceux des smectiques bidimensionnels dans le **tableau 7.1 (Tome II)**.

Les autres phases smectiques identifiées par les lettres A, C et O sont des phases lamellaires fluides (1D), c'est-à-dire que chaque couche est un liquide bidimensionnel. Dans la phase smectique C, le directeur moléculaire est incliné par rapport à la normale aux plans smectiques et il conserve la même orientation dans toutes les couches (sauf si la molécule est chirale). La structure de la phase smectique O est plus complexe et une expérience classique de diffraction de rayons X ne suffit pas pour déterminer cette structure. En fait, au fil des années, le nombre de phases smectiques fluides distinctes s'est encore accru et nous en discuterons dans le **chapitre 9 (Tome II)**.

Dans ce chapitre, nous nous contenterons de donner des clés permettant d'identifier les différentes mésophases de molécules en forme de bâtonnet.

3.2.2 Diagrammes de poudre

Un simple diagramme de poudre permet de se faire une idée du degré d'organisation et des propriétés de symétrie de chaque mésophase. Tous les diagrammes de poudre présentés dans ce chapitre ont été obtenus avec un montage focalisant du type chambre de Guinier équipée d'un dispositif

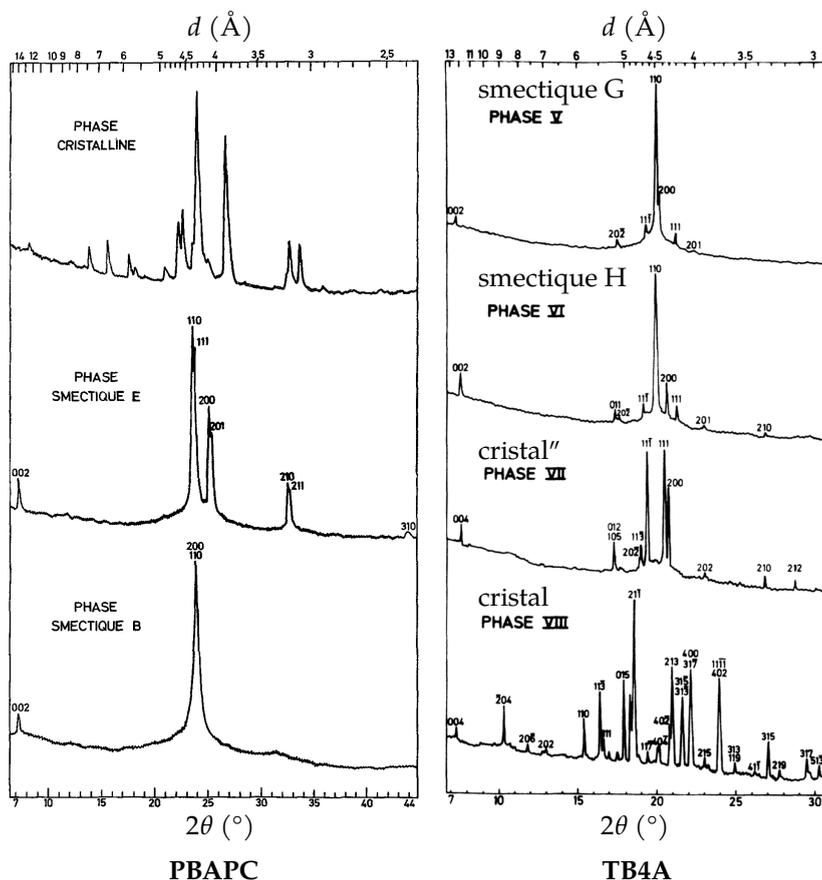
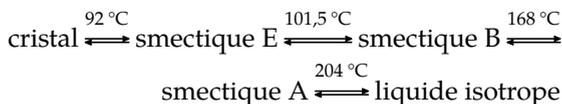


Figure 3.1 Diagrammes de poudre du PBAPC et du TB4A.

Adaptés de Doucet, J., Levelut, A.-M., Lambert, M., Liebert, L. & Strzelecki, L. (1975). Nature de la phase smectique E. *Journal de Physique Colloques, France*, 36, C1-13-C1-19. doi:10.1051/jphyscol:1975102 ©EDP Sciences) et Doucet, J., Levelut, A.-M. & Lambert, M. (1974). Polymorphism of the mesomorphic compound terephthal-bis-butylaniline (TBBA). *Physical Review Letters*, 32(6), 301-303. doi:10.1103/PhysRevLett.32.301 Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

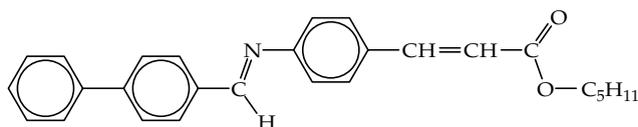
chauffant. Le rayonnement monochromatique est, selon les cas, celui de la raie K_{α_1} du cuivre ou du cobalt.

La **figure 3.1a** permet de comparer les diagrammes de poudre de la phase cristalline et des mésophases smectique E et smectique B dans le composé p-phénylbenzylidène-p-amino-*n*-pentyl-cinnamate (PBAPC)



Séquence 3.1 Séquence des mésophases du composé PBAPC.

dont la formule chimique est donnée dans la **figure 3.2** (Doucet, Levelut, Lambert, Liebert & Strzelecki, 1975).



PBAPC

Figure 3.2 p-phénylbenzylidène-p-amino-*n*-pentyl-cinnamate

Lorsqu'on compare le spectre de la phase smectique E à celui de la phase cristalline (**figure 3.1a**), on constate que le nombre de pics s'est réduit : on observe seulement six pics principaux en plus de la réflexion (002) caractéristique de l'organisation en couches. Les mêmes six raies à des positions quasi identiques se retrouvent dans la phase smectique E d'autres composés, preuve que la disposition des molécules est indépendante de leur structure chimique. Le spectre de diffraction de la phase smectique B ne montre qu'un seul pic fin et intense, caractéristique d'un réseau hexagonal. Dans ce cas, on ne voit pas de signe évident de la présence d'un réseau tridimensionnel.

Les **figures 3.1b** (spectres) et **3.3** (clichés) représentent les diagrammes de poudre de quatre phases du TB4A (dont la structure chimique est présentée dans la **figure 3.4**). Ce composé a un polymorphisme particulièrement complexe puisque la phase cristalline stable à température ambiante se transforme à 113 °C en une phase smectique G. De plus, deux nouvelles phases métastables sont observées au cours du refroidissement : la phase smectique H et une autre phase cristalline. Notons qu'il y a encore, à -42 °C, une transition réversible entre deux phases cristallines (Doucet, Levelut & Lambert, 1974).

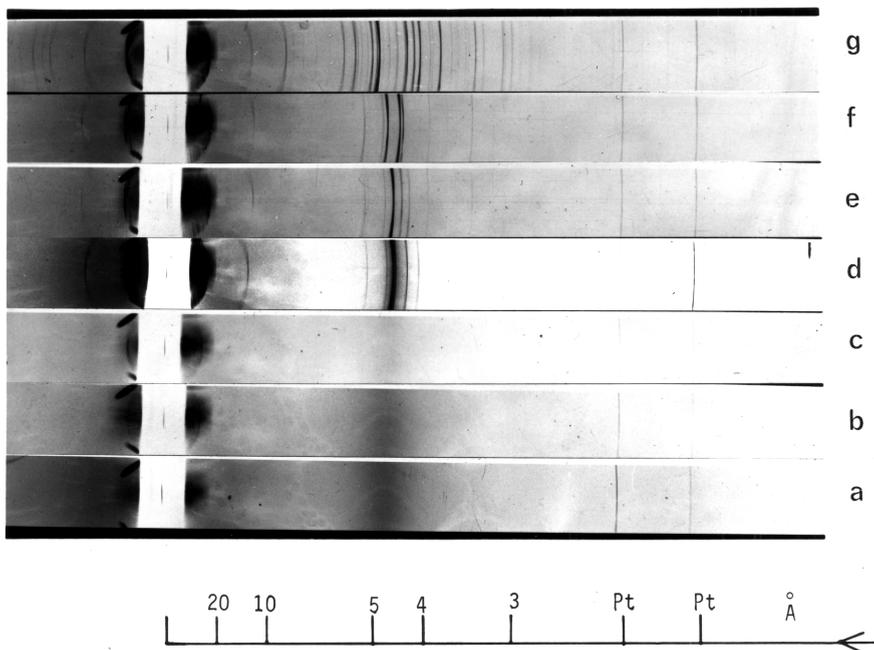
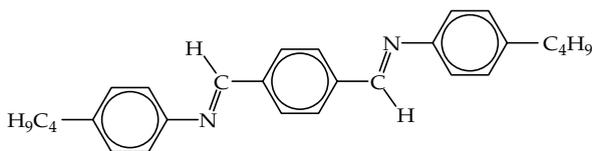
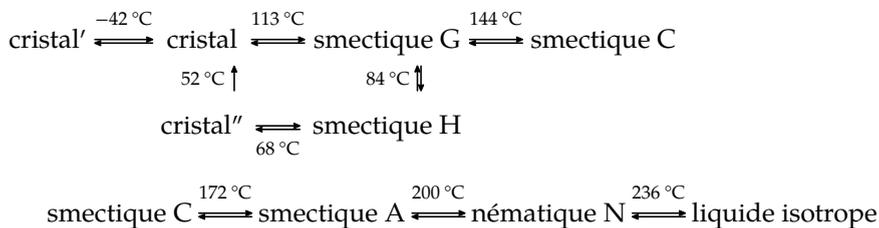


Figure 3.3 Diagrammes de poudre de la phase cristalline et des cinq mésophases du TB4A. Successivement, de haut en bas : cristal, cristal métastable, smectique H, smectique G, smectique C, smectique A et nématique N. Doucet, J. (1978, juin). *Étude structurale des phases smectiques orientées* (Thèse de Doctorat d'État). Université de Paris-Sud, Orsay, France. Figure reproduite avec permission de l'auteur.



TB4A

Figure 3.4 théraphthal-bis-butylaniline



Séquence 3.2 Séquence des mésophases du composé TB4A

En comparant les deux spectres des mésophases à celui de la phase cristalline, on remarque que pour un vecteur de diffusion $q > 20 \text{ nm}^{-1}$, l'intensité diffractée est négligeable dans les mésophases alors que, dans cette zone, les pics intenses sont nombreux pour la phase cristalline. La forte atténuation des pics de grand vecteur de diffusion est un effet de la grande amplitude des fluctuations de position présentes dans les mésophases. La diminution de l'intensité des pics de diffraction est compensée par l'apparition d'un halo diffus présent sous les pics fins. Remarquons que ces deux caractères se retrouvent aussi dans le diagramme de diffraction de la phase cristalline métastable.

Il est également intéressant de suivre l'évolution du diagramme de poudre pour des séquences de phases impliquant des mésophases de la troisième ligne du **tableau 3.1** (phases 2D, sans corrélations entre couches). La **figure 3.5** donne un exemple des diagrammes de poudre pour une séquence smectique G, smectique F, smectique C (Doucet, 1978). Nous avons dans la littérature deux autres exemples de cette évolution pour la séquence smectique G, smectique F, smectique C (Benattar, Doucet, Lambert & Levelut, 1979) et pour une séquence smectique J, smectique I*, smectique C*, smectique A (Doucet, Keller, Levelut & Porquet, 1978). Dans tous les cas, aux petits angles, dans la zone de vecteur de diffusion $Q < 4 \text{ nm}^{-1}$ ($\frac{2\pi}{15 \text{ \AA}}$), on observe une raie très intense qui traduit la présence des plans smectiques. L'évolution des spectres de diffraction est sensible dans la zone de vecteur de diffusion $Q \approx 12 \text{ nm}^{-1}$ ($\frac{2\pi}{5 \text{ \AA}}$). En effet, dans les phases smectique G ou J, on observe un petit groupe de plusieurs pics fins que l'on peut attribuer à un réseau périodique à trois dimensions. Ce groupe de pics se transforme

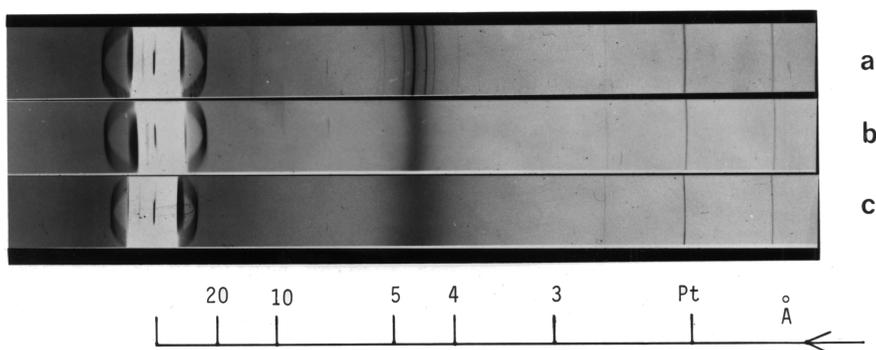


Figure 3.5 Diagrammes de poudre des mésophases (a) smectique G, (b) smectique F et (c) smectique C d'un dérivé de la pyrimidine. Doucet, J. (1978, juin). *Étude structurale des phases smectiques orientées* (Thèse de Doctorat d'État). Université de Paris-Sud, Orsay, France. Figure reproduite avec permission de l'auteur.

dans les phases smectique F ou I en un seul pic fin, signature d'une organisation bidimensionnelle de la couche smectique.

Revenons au TB4A. Dans les phases smectique C et A, il n'y a plus qu'un pic large vers $Q \approx 12 \text{ nm}^{-1}$, preuve d'une distribution non périodique des molécules à l'intérieur des couches.

3.3 Quelques exemples de l'apparition progressive du désordre dans les mésogènes calamitiques

Smectiques A et C non orientés, phases nématique N, smectique A, smectique B, smectique C et lyotrope L_α alignées, échantillons monodomains de mésophases organisées à 2 et 3 dimensions.

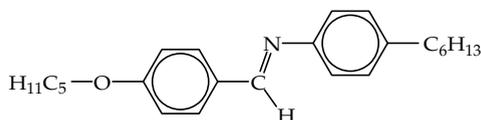
3.3.1 Cas des échantillons non orientés

Il y a deux phases qui ne diffèrent que par la position du pic fin (et de ses éventuels harmoniques) et leurs diagrammes de poudre sont caractéristiques d'un empilement de plans parallèles et équidistants : des couches smectiques. L'anneau diffus traduit l'absence de périodicité dans une direction autre que la normale aux plans smectiques. En fait, ces deux diagrammes correspondent aux phases smectique C et smectique A qu'on distingue par leurs propriétés optiques. La phase smectique A de haute température est uniaxe et se transforme en abaissant la température en une phase biaxe : la phase smectique C. À température encore plus élevée, le diagramme de poudre montre uniquement deux anneaux larges. Il s'agit d'une phase où ne subsiste aucune périodicité, la phase nématique N. Néanmoins, son diagramme de poudre ne permet pas de la différencier d'une phase fluide isotrope.*

3.3.2 Cas des échantillons alignés

Nous pouvons remarquer que l'analyse des diagrammes de poudre s'avère plus complexe qu'il n'y paraît ; par conséquent, il peut être avantageux d'aligner les mésophases pour obtenir des figures de diffraction dont l'interprétation est moins ambiguë. Pour illustrer ce point, nous présentons dans la

* En revanche, en orientant la phase nématique N, elle se distingue de la phase isotrope en diffusion de rayons X par l'anisotropie de son cliché de diffraction.



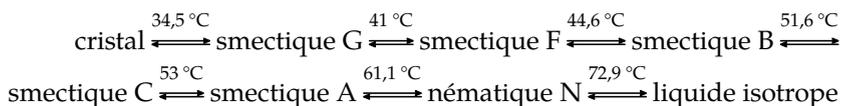
5O.6

Figure 3.7 pentyloxybenzylidènehexylaniline (5O.6) (Klose, Grande, Franck, Grossmann & Möbius, 1987 ; Wiegeleben, Richter, Deresch & Demus, 1980)

suite quelques exemples de diagrammes de diffraction d'échantillons alignés par diverses méthodes.

Une des techniques usuelles pour aligner un échantillon en phase nématique N, bien adaptée aux études de diffraction des rayons X, consiste à introduire la substance à étudier dans un tube de verre aux parois fines (un capillaire) et à le placer entre les deux pièces polaires d'un aimant. Lorsque la partie centrale du mésogène (cœur) comporte une succession de plusieurs noyaux aromatiques dans la direction d'allongement de la molécule, ce qui est généralement le cas, les bâtonnets ont tendance à s'aligner parallèlement au champ magnétique. Deux exemples montrent l'évolution des diagrammes de diffraction obtenus en baissant progressivement la température et en maintenant un champ magnétique dans une direction perpendiculaire au faisceau incident :

La **figure 3.6** montre l'évolution du diagramme de diffraction du composé 5O.6 dont la formule chimique est donnée dans la **figure 3.7**).



Séquence 3.3 Séquence de phases du 5O.6.

À une température de 85 °C, dans la phase fluide isotrope, le cliché de diffraction est constitué de deux anneaux. Pour un angle de diffusion fixé, l'intensité diffractée est répartie de manière uniforme autour du faisceau incident. Lorsqu'on entre dans la phase nématique N, à 71 °C, les deux angles de diffusion pour lesquels l'intensité diffractée atteint une valeur maximale sont sensiblement les mêmes que pour la phase isotrope mais la symétrie circulaire du diagramme est brisée : aux petits angles, l'intensité diffusée devient maximale dans une direction parallèle au champ magnétique (axe méridien), tandis qu'aux grands angles, l'intensité est maximale dans le plan perpendiculaire au champ magnétique (plan équatorial). Lorsqu'on abaisse la température, l'intensité diffractée aux petits angles se concentre

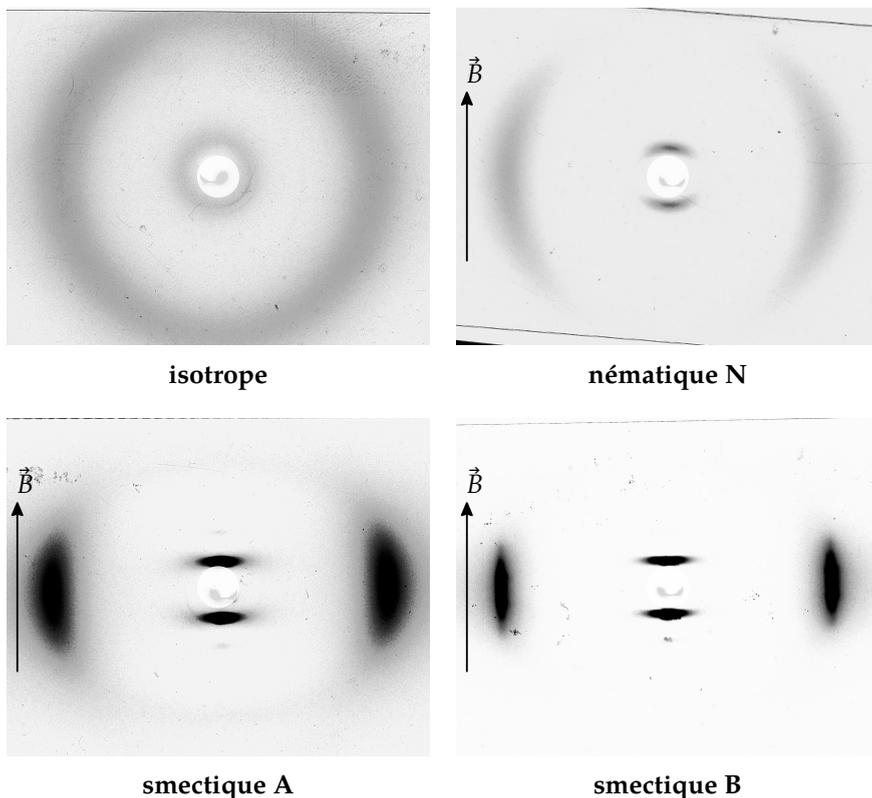


Figure 3.6 Diagrammes de diffraction d'un échantillon de 5O.6 placé dans l'entrefer d'un électroaimant. L'échantillon est d'abord chauffé dans la phase isotrope, puis refroidi pour atteindre successivement les phases nématique N, smectique A, et enfin smectique B. La direction du champ magnétique est indiquée par une flèche.

autour du méridien, tandis qu'aux grands angles, l'intensité se resserre autour du plan équatorial. À 55 °C, l'échantillon est en phase smectique A. Les deux arcs équatoriaux conservent le même aspect, alors que la structure lamellaire périodique est attestée par l'apparition aux petits angles, sur le méridien, de deux taches fines situées de part et d'autre et à égale distance du point d'impact du faisceau incident. (Sur ce cliché un peu surexposé, la finesse de la raie peut être appréciée sur le deuxième ordre de réflexion.) La période lamellaire est comparable à la longueur des bâtonnets et les plans parallèles de cette structure sont perpendiculaires à la direction du champ magnétique, donc à la direction moyenne des grands axes des molécules (ou directeur). Sur le dernier cliché de la **figure 3.6**, les deux arcs équatoriaux ont disparu et sont remplacés par deux rangées de taches fines, alignées sur deux axes parallèles au méridien et symétriques par rapport à

celui-ci. Ce cliché est typique d'un échantillon en phase smectique B aligné, obtenu à partir d'un monodomaine de phase smectique A. En effet, dans ce cas, l'échantillon contient un ensemble de « cristallites » de structure hexagonale 3D, d'axes sénaires parallèles au méridien. Ainsi, les pics de Bragg observés peuvent provenir de cristallites distincts. Ce diagramme, appelé diagramme de fibre, est équivalent à celui qu'on obtiendrait en faisant tourner un cristal unique autour de l'axe sénaire. Enfin, on remarque que pour les deux phases smectiques, les pics de Bragg observés sont en très petit nombre et qu'ils sont tous accompagnés de traînées diffuses fortement anisotropes. Ceci est la signature de la présence d'un désordre, lui aussi anisotrope.

Les deux clichés de la **figure 3.8** sont obtenus avec un mélange binaire de TB10A* avec un composé mésogène « bifurqué »[†] (Destrade, Tinh, Roubineau & Levelut, 1988, "série II" ; Levelut, Fang & Destrade, 1989, composé I), **figure 3.9**, échantillon aligné sous l'effet d'un champ magnétique.



Séquence 3.4 Séquence de phases du polycaténaire

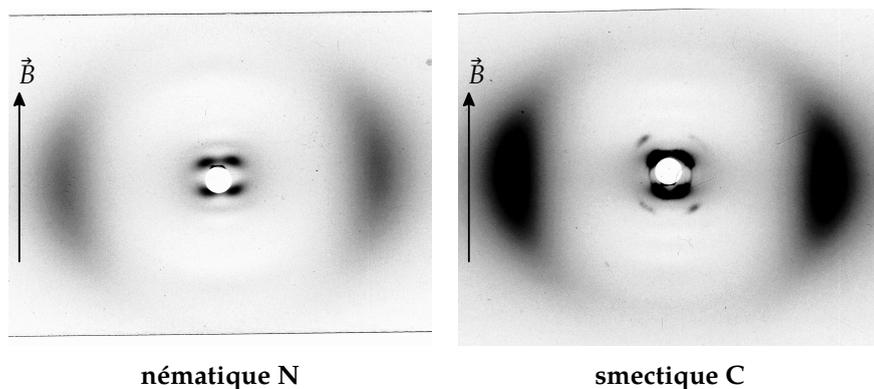


Figure 3.8 Diagrammes de diffraction d'un échantillon d'un mélange de molécule polycaténaire et de TB10A (voir Levelut, Fang & Destrade, 1989), aligné sous champ magnétique en phase nématique N (à gauche) et en phase smectique C (à droite). La direction du champ magnétique est indiquée par une flèche.

* La TB10A est un composé homologue (voir le **chapitre 6, Tome II**) au TB4A (**figure 3.4**) ayant des chaînes $-\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, plus longues.

[†] mélange I :

0,23 mol parabenzylidène-di-*n*-méthyl-4-aniline +

0,77 mol parabenzylidène-di-*n*-(3,4-diheptyloxybenzoyloxyphényl)-4-aniline.

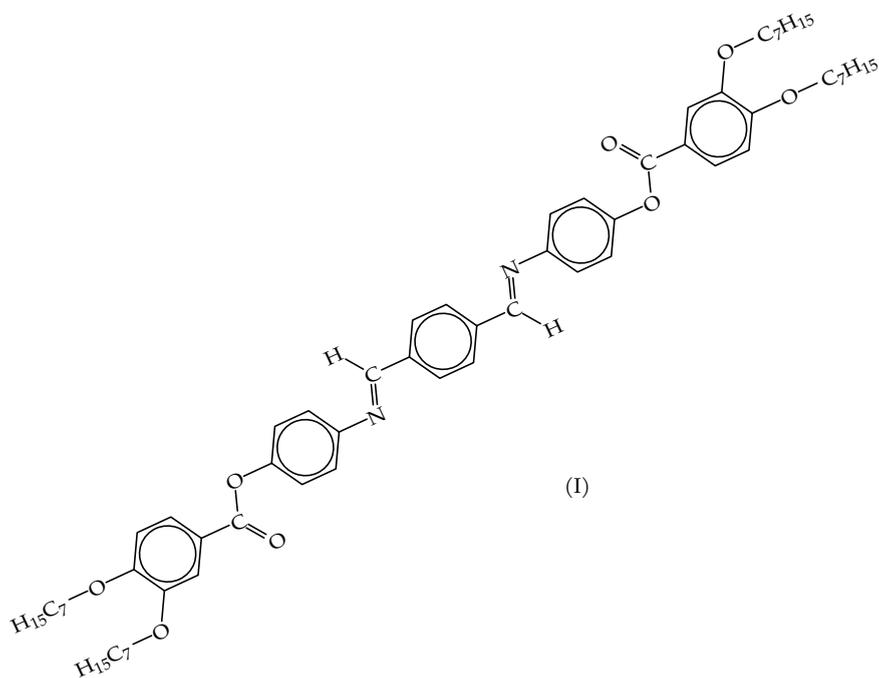


Figure 3.9 Composé I (Levelut, Fang & Destrade, 1989), « série II » (Destrade, Tinh, Roubi-
neau & Levelut, 1988)

La phase de haute température est nématique N (voir aussi le **chapitre 5**), le cliché de diffraction ressemble à celui obtenu avec la phase nématique N du 5O.6 ; il y a cependant une répartition différente de l'intensité diffusée autour de l'axe méridien. Ce contraste est à relier à la différence de polymorphisme des deux substances. En effet, la phase nématique N de ce mélange se transforme à plus basse température en smectique C et non en smectique A comme le 5O.6. Le second cliché de la **figure 3.8** correspond à la phase smectique C. Les arcs équatoriaux sont disposés de manière identique dans les deux phases : le directeur reste orienté parallèlement au méridien. Les réflexions de Bragg dues aux plans smectiques sont localisées sur des axes à $\pm 43^\circ$ du méridien. Compte tenu de la différence d'intensité et de forme des quatre taches correspondant au même angle de Bragg, il est facile de voir que l'ensemble de la figure de diffraction résulte de la superposition de la diffraction par des domaines différents. Toutefois, l'angle entre la normale aux plans smectiques et le directeur est le même (43°) pour tous les domaines.

Notons au passage que la technique d'alignement sous champ magnétique

ne produit pas de monodomaine pour les mésophases biaxes mais plutôt une texture de fibre, comme remarqué précédemment.

Dans certaines conditions,* il est possible d'obtenir un échantillon aligné de la phase lamellaire lyotrope de même symétrie que la phase smectique A (cette mésophase est désignée par le nom de lyotrope L_α).

La **figure 3.10** montre le cliché de diffraction d'un mélange de chlorure de décylammonium (DACl) et d'eau, en phase lamellaire.† L'aspect de ce cliché est assez semblable à celui de la phase smectique A du 5O.6. Cependant, s'il existe bien un anneau diffus avec un maximum d'intensité vers $Q = 2\pi/(0,5 \text{ nm})$, il est beaucoup moins anisotrope que dans le cas du smectique thermotrope. En outre, sur un cliché surexposé, cet anneau serait doublé à l'extérieur d'un second anneau complètement isotrope d'intensité très faible, provenant de la diffraction par la composante aqueuse du mélange. On remarque également que la distribution de l'intensité diffusée autour des pics de Bragg de la structure lamellaire est très différente de celle de la phase thermotrope, bien que les structures soient semblables. En fait, les propriétés élastiques qui gouvernent les fluctuations thermiques sont également très différentes.

Pour conclure sur cette catégorie de clichés, nous pouvons faire deux remarques :

1. Il existe de grandes similitudes entre les fonctions de distribution atomique sphérique des phases fluide isotrope et nématique N puisque la distribution de l'intensité en fonction du module de \vec{Q} est sensiblement

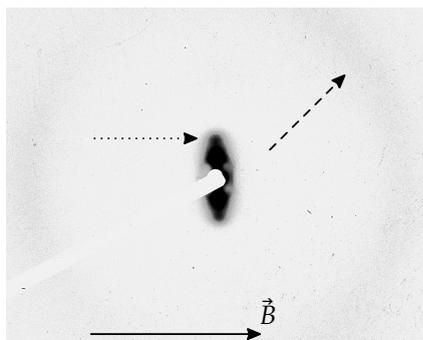


Figure 3.10 Diagramme de diffraction d'un échantillon d'un mélange DACl/H₂O dans la phase lamellaire lyotrope L_α aligné sous champ magnétique (voir Hendrixx & Levlut, 1988). La flèche pleine représente la direction du champ magnétique \vec{B} , la flèche tiretée pointe vers l'anneau diffus aux grands angles et la flèche pointillée pointe vers les pics de Bragg.

* Par traitement de surfaces, par utilisation de capillaires plats ou par application d'un champ magnétique, suivant les cas.

† Ce mélange est aligné dans la phase nématique N par rotation de l'échantillon autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique (pour plus de détails, voir le **chapitre 5**). La viscosité du mélange est telle que l'alignement persiste un certain temps; ainsi il est possible de le conserver lors de la transition vers la phase lamellaire.

la même pour ces deux phases.

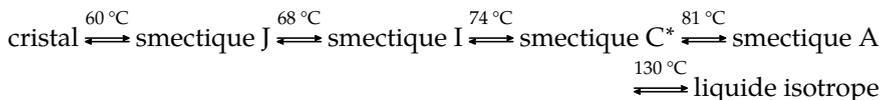
2. La fonction de distribution cylindrique des atomes dans un plan perpendiculaire au directeur n'est presque pas modifiée lors de la transition entre nématique N et smectique A ou smectique C.

L'analyse des fonctions de distributions sera développée dans les deux chapitres suivants consacrés à l'étude des liquides classiques isotropes (**chapitre 4**) et à celle de la phase nématique N (**chapitre 5**). Le **chapitre 8 (Tome II)** est consacré aux phases smectique A, L_α (son équivalent lyotrope), et smectique C.

Les autres phases smectiques, c'est-à-dire avec réseau périodique tridimensionnel ou bidimensionnel, sont décrites dans le **chapitre 6** pour les premières et le **chapitre 7** pour les secondes (**Tome II**). Nous avons constaté ci-dessus que la méthode d'alignement par champ magnétique ne permettait pas, en général, d'obtenir des monodomains de ces phases. On obtient parfois une meilleure compréhension de la structure en étudiant les transformations de la phase cristalline si l'on dispose de monocristaux. En effet, lorsque les molécules sont organisées sur des réseaux périodiques, les positions de leurs centres de gravité sont définies en fonction de ces réseaux. Par conséquent, la diffusion moléculaire reste limitée.

3.3.3 Cas des monodomains

Avant d'aborder le cas des monodomains de mésophases smectiques ordonnées sur des réseaux à deux ou trois dimensions, nous allons évoquer le cas particulier du composé décrit à la **figure 3.11** ayant la séquence de phases suivante :



Séquence 3.5 Séquence des mésophases du composé

((R⁻)-chloro-2-propyl-p-hexyloxybenzylidène-p'-aminocinnamate (HOBACPC))

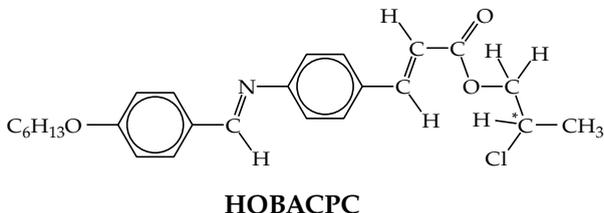


Figure 3.11 ((R⁻)-chloro-2-propyl-p-hexyloxybenzylidène-p'-aminocinnamate

La molécule est chirale et la symétrie des phases smectiques C et I est compatible avec la présence d'un dipôle électrique (Meyer, Liebert, Strzelecki & Keller, 1975). Il est donc possible d'agir sur l'orientation du directeur en appliquant un champ électrique. Ceci a été réalisé en introduisant une goutte de ce composé dans une cellule adaptée. Le faisceau de rayons X est perpendiculaire aux parois de la cellule et à la direction du champ électrique (Doucet, Keller, Levelut & Porquet, 1978). Si on n'obtient pas vraiment de monodomaine, on peut cependant orienter le directeur dans un plan perpendiculaire au champ, que ce soit dans la phase smectique C ou dans la phase smectique I. Dans cette deuxième phase, on observe sur les clichés de diffraction l'apparition de six arcs de cercle formant un hexagone presque régulier (**figure 3.12**). Connaissant la direction moyenne du directeur et l'orientation de cet hexagone, on peut en déduire que la phase est de type smectique I. Après refroidissement, on obtient une phase avec un réseau tridimensionnel, les orientations respectives des pics de Bragg et du directeur étant conservées. Cela permet d'identifier cette phase comme smectique J.

Dans le cas de mésophases smectiques avec réseaux périodiques à deux ou trois dimensions, il est intéressant d'étudier des monodomaines possédant une orientation uniforme des éléments de symétrie de la mésophase. On

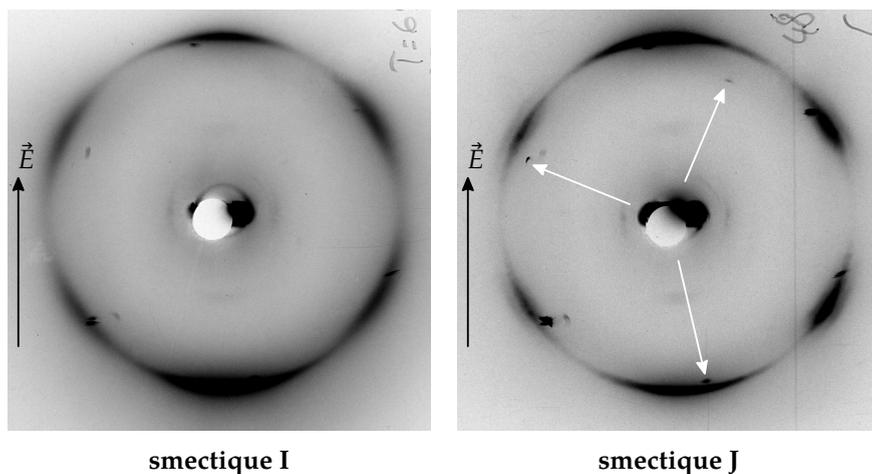


Figure 3.12 Clichés de diffraction des deux phases smectiques basse température du HO-BACPC. L'échantillon est soumis à un champ électrique dans la phase smectique C^* , ce qui crée un ensemble de domaines dont le directeur est dans un plan perpendiculaire au champ électrique (dans la direction verticale). Sur le cliché de gauche, il apparaît six arcs de diffraction caractéristiques d'un réseau plan pseudo hexagonal ; la symétrie est celle d'une phase smectique I (C_{2h}). Sur le cliché de droite obtenu à plus basse température, des taches supplémentaires de plus faible intensité (repérées par les flèches blanches) apparaissent : le réseau devient tridimensionnel, caractérisant une phase smectique J.

peut obtenir ces monodomains soit par germination et croissance à partir d'une phase fluide, soit par transformation d'un monocristal de la phase solide. Cette seconde méthode est particulièrement indiquée dans le cas des phases avec réseaux tridimensionnels puisque la ou les premières phases obtenues par fusion du monocristal sont des cristaux plastiques. Les échantillons ainsi produits peuvent être mous, ce qui contraint les conditions de l'expérience : temps d'exposition réduit ou maintien entre deux parois (par exemple, cristal de mica ou ruban d'aluminium). Moyennant ces restrictions, il est possible d'explorer les réseaux réciproques des phases les plus ordonnées par les méthodes de diffraction utilisées pour les matériaux solides usuels. Généralement, on fixe l'orientation de l'échantillon par rapport au faisceau, puis on obtient différentes images dans les directions caractéristiques.

La **figure 3.13** montre des clichés de diffraction des phases smectiques B et E du composé correspondant à la **figure 3.2** (PBAPC). En fait, pour ce composé, il n'a pas été possible de suivre la transformation d'un seul monocristal. L'échantillon de départ est un assemblage de plaquettes et l'axe [001] est commun à tous les cristallites alors que la largeur de la mosaïque est de $\pm 20^\circ$ dans le plan perpendiculaire. Notons que si la transition entre la phase smectique E orthorhombique et la phase smectique B hexagonale est facile à visualiser, le caractère tridimensionnel des réseaux est plus difficile à mettre en évidence.

La **figure 3.14** montre les clichés de diffraction obtenus en chauffant des monocristaux de la série TB n A. Les images de la colonne du centre correspondent à un monocristal de TB4A chauffé à 115°C en phase smectique G avec le faisceau de rayons X parallèle aux couches (Doucet, Lambert & Levelut, 1971) et après rotation de $\pi/2$ autour de l'axe vertical. L'échantillon est ensuite refroidi dans la phase smectique H (colonne de gauche) en faisant osciller le cristal de 10° autour de sa position moyenne avec le faisceau perpendiculaire au plan des couches (Levelut, 1976). On remarque l'apparition de pics de Bragg supplémentaires caractérisant le changement de symétrie lié à la transition smectique G-smectique H. La colonne de droite correspond à un monocristal de TB10A maintenu entre deux feuilles d'aluminium et chauffé pour atteindre la phase smectique F. Ces clichés font apparaître la symétrie pseudo-hexagonale du réseau bidimensionnel. Cette symétrie persiste dans la phase smectique G de symétrie monoclinique.

La disposition des molécules dans le plan smectique est très similaire dans les phases smectiques B et G. La différence est liée à la direction des molécules par rapport aux plans smectiques : cette direction est normale dans le

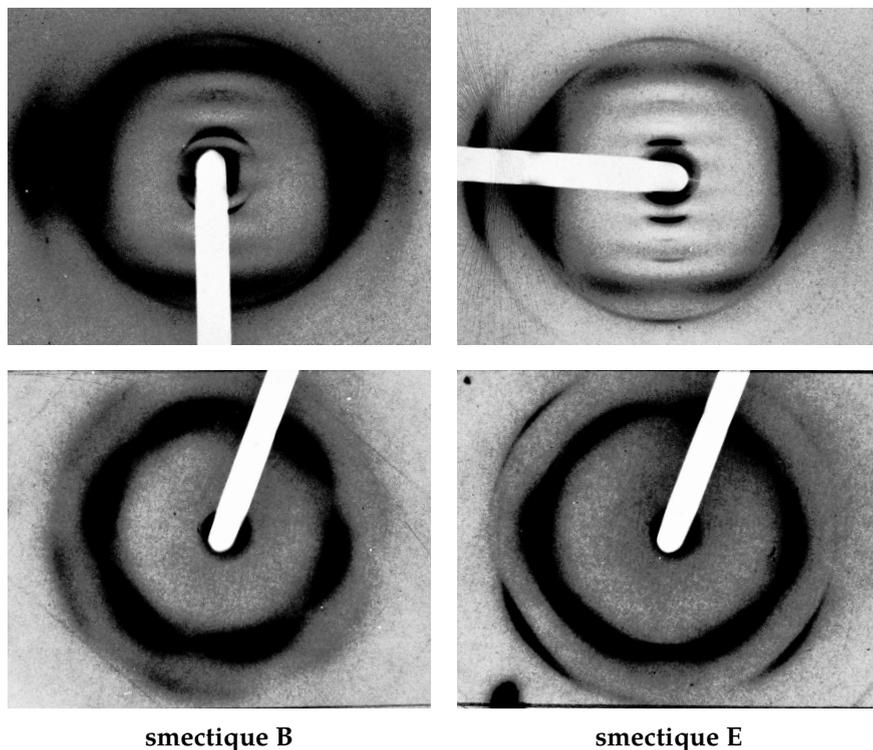


Figure 3.13 Diagrammes de diffraction des mésophases smectique B et smectique E, obtenus en chauffant un échantillon de PBAPC. Les échantillons sont fixes et le faisceau incident est soit parallèle aux plans smectiques (rangée du haut), soit perpendiculaire à ces plans (rangée du bas). Clichés originaux des figures reproduite avec permission : Doucet, J., Levelut, A.-M., Lambert, M., Liebert, L. & Strzelecki, L. (1975). Nature de la phase smectique E. *Journal de Physique Colloques, France*, 36, C1-13–C1-19. doi:10.1051/jphyscol:1975102 ; Levelut, A.-M. (1975). Croissance épitaxiale de phases smectiques ordonnées sur du mica. *Journal de Physique, France*, 36(10), 1029–1032. doi:10.1051/jphys:0197500360100102900 ©EDP Sciences.

cas du smectique B et inclinée pour le smectique G ainsi que pour le smectique F. On peut remarquer que les monodomaines obtenus à partir de monocristaux de TB4A sont de très bonne qualité.* Ainsi, on peut aisément observer la distribution de l'intensité diffusée lors de la transition vers la phase smectique K.

Il est également intéressant de comparer les plans réciproques ($hk0$) des phases smectiques B et E. En phase smectique E apparaissent des pics de

* En particulier, il a été possible d'effectuer des expériences de diffusion inélastique des neutrons dans la phase smectique G en partant d'un monocristal de TB4A perdeutéié (Doucet, Lambert, Levelut, Porquet & Dorner, 1978).

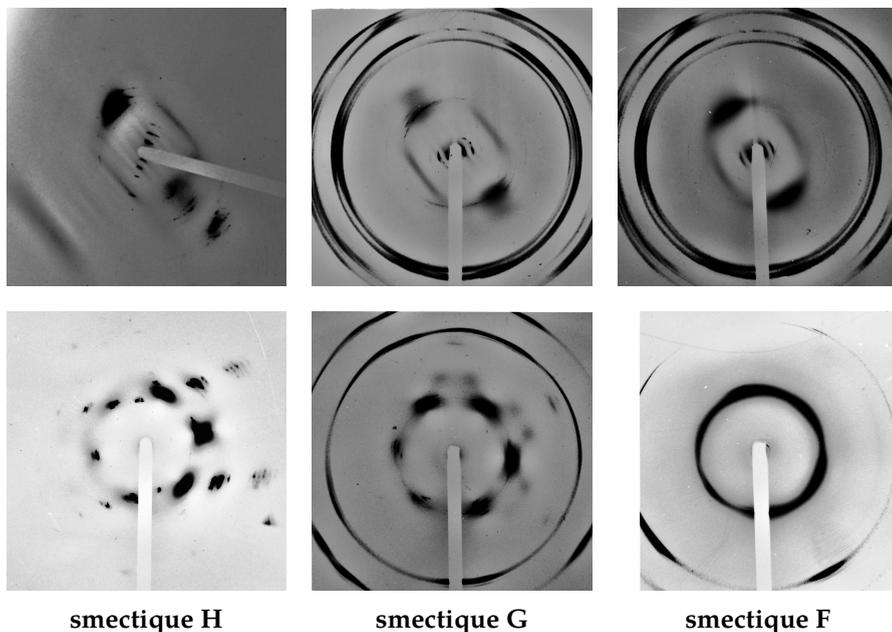


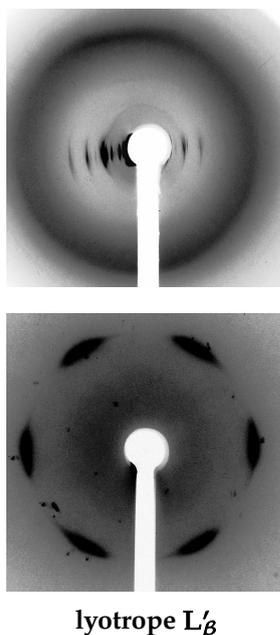
Figure 3.14 Diagrammes de diffraction de la mésophase smectique H du TB4A (à gauche) et des mésophases smectiques G (au milieu) et F (à droite) obtenus en chauffant un monocristal de TB10A. Les échantillons sont fixes et le faisceau incident est soit parallèle aux plans smectiques (en haut), soit perpendiculaires à ces plans (en bas).

Clichés originaux des figures reproduits avec permission : smectique H : Levelut, A.-M. (1976). Étude de l'ordre local lié à la rotation des molécules dans la phase smectique B. *Journal de Physique Colloques, France*, 37(C3), C3-51–C3-54. doi:10.1051/jphyscol:1976307 ©EDP Sciences ; smectique G : Doucet, J., Lambert, M. & Levelut, A.-M. (1971). Structure des cristaux liquides smectiques B. *Journal de Physique Colloques, France*, 32(C5), C5a-247–C5a-248. doi:10.1051/jphyscol:1971539 ©EDP Sciences ; smectique F : Benattar, J.-J. (1983, oct). *Analyse, dans les phases smectiques F et I, de l'ordre bidimensionnel par diffusion des rayons X et de la dynamique moléculaire par résonance magnétique nucléaire* (Thèse de Doctorat d'État). Université Paris-Sud, Orsay, France. (Orsay N° 2774) avec permission de l'auteur. Des clichés analogues d'un autre composé (TB5A) ont été publiés dans Benattar, Doucet, Lambert et Levelut (1979).

diffraction aux points (0 ± 10) qui n'existent pas dans la phase smectique B parce que cette dernière est de symétrie hexagonale.

La **figure 3.15** montre un autre exemple de diagrammes de diffraction d'une mésophase obtenue par transformation d'un monocristal. Il s'agit d'un cristal de dipalmitoyl phosphatidylcholine (DPPC) laissé quelques jours en présence de vapeur d'eau. Dans ces conditions, des molécules d'eau pénètrent dans le cristal et viennent s'intercaler entre deux couches de la molécule amphiphile, au niveau des extrémités hydrophiles disposées en vis-à-vis.

On obtient alors une mésophase lamellaire, comme le montre le cliché du haut obtenu avec un faisceau de rayons X parallèle aux plans des couches. Le directeur] est légèrement incliné par rapport à la normale aux couches. Lorsque le faisceau est dirigé perpendiculairement aux lamelles (cliché du bas), on observe six taches fines formant un hexagone à peu près régulier. Cela signifie qu'il y a des cylindres parallèles (des chaînes paraffiniques) assemblés dans un réseau pseudo-hexagonal à l'intérieur des couches. Il n'y a pas d'évidence sur cette figure de l'existence de corrélations de positions entre couches différentes, ce qui est confirmé par un diagramme de poudre. La section de l'espace réciproque contenant la direction normale aux couches (cliché du haut) ne permet pas de repérer la direction des chaînes paraffiniques. Cette direction peut être déterminée par l'examen des propriétés optiques. Il s'agit de la mésophase smectique I connue aussi sous le nom lyotrope L'_β .



lyotrope L'_β

Figure 3.15 Diagrammes de diffraction d'un monocristal de dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC) hydraté de manière à obtenir un échantillon orienté de la mésophase connue sous le nom de lyotrope L'_β (voir **chapitre 7, Tome II**) à la température ambiante. L'échantillon est fixe et le faisceau incident est soit parallèle aux plans des bicouches (en haut sur la figure), soit perpendiculaire à ces plans (en bas). Clichés non publiés.

3.4 Méso-morphisme et courbure des interfaces

Phases nématiques, lamellaires, colonnaires et cubiques lyotropes ; molécules discotiques ; cristaux d'interfaces.

Remarquons que la mise en place progressive du désordre, telle qu'elle apparaît au travers des clichés présentés dans le **section 3.3**, est spécifique du polymorphisme des mésogènes thermotropes calamitiques, ou plus exac-

tement de systèmes restant structurés en lamelles.

On a pu pendant un temps opposer ce type d'évolution au polymorphisme des mélanges lyotropes. Ce dernier résulte d'une évolution de la courbure de la surface de séparation entre les deux composantes antagonistes (hydrophile et hydrophobe) du composé sous l'influence d'un paramètre (par exemple la concentration en eau ou la température) qui gouverne la **forme du volume moyen** (cylindre ou cône) occupé par chaque molécule. L'étude systématique par diffraction des rayons X de ce polymorphisme de l'organisation des interfaces a commencé par l'examen des différentes mésophases des sels d'acides gras (ou savons). Par la suite, les mêmes mésophases ont été identifiées pour d'autres tensioactifs.

3.4.1 Mésophases nématiques lyotropes de molécules tensioactives

Les solutions de composés tensioactifs présentent parfois des phases nématiques constituées de micelles anisotropes. Les interfaces entre les deux milieux antagonistes sont toujours présentes. Leur courbure est inhomogène et elles ne forment pas de réseau périodique. Il est facile d'en obtenir un monodomaine grâce à l'application d'un champ magnétique. Sur la **figure 3.16**, nous montrons les diagrammes de diffraction des deux phases nématiques uniaxiales d'un mélange ternaire. Sur ces clichés, la répartition de l'intensité diffusée est analogue à celle observée sur la **figure 3.6** relative à la phase nématique N thermotrope, mais les deux zones de diffusion, tore et disque, sont toutes deux localisées à petits angles. Il s'y ajoute aux grands angles les anneaux diffus caractéristiques de l'état fluide des deux composantes aqueuse et hydrocarbonée.

En mesurant les positions des maxima d'intensité aux petits angles dans le plan équatorial et sur le méridien, on peut déterminer les distances caractéristiques entre micelles, parallèlement et perpendiculairement au directeur, et en déduire leurs dimensions moyennes. L'une des phases est constituée de disques ayant l'épaisseur de la sous-couche hydrophobe et de diamètre d'environ deux à trois fois cette épaisseur. L'autre phase renferme des cylindres de diamètre comparable à l'épaisseur de la bicouche mais de hauteur deux à trois fois plus grande. On note que les deux phases nématiques ont sensiblement la même composition et qu'elles occupent une zone restreinte du diagramme de phases (composition, température).

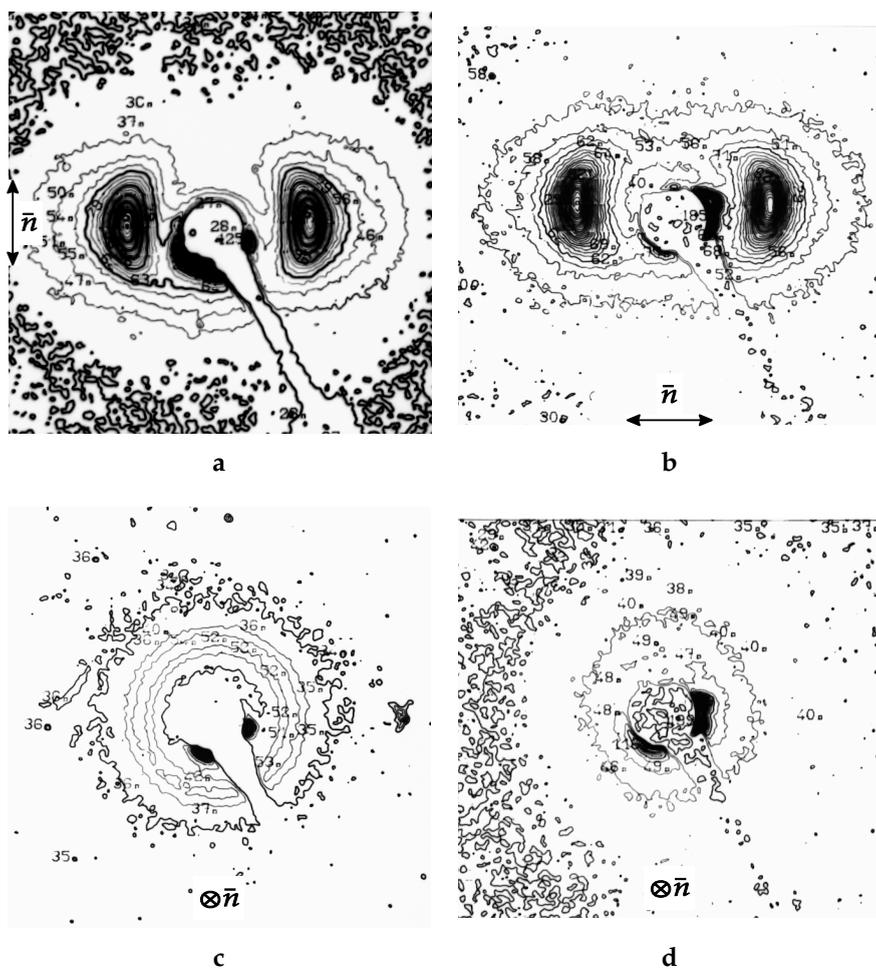


Figure 3.16 Analyse au microdensitomètre des clichés de diffusion des rayons X aux petits angles de deux phases nématiques uniaxes constituées de micelles en forme de bâtonnets (à gauche) et de disques (à droite) dans deux types d'orientation du directeur \vec{n} par rapport au faisceau incident (\perp en haut et \parallel en bas).

Charvolin, J., Levelut, A.-M. & Samulski, E. T. (1979). Lyotropic nematics — molecular aggregation and susceptibilities. *Journal de Physique Lettres, France*, 40(22), L587-L592. doi:10.1051/jphyslet:019790040022058700 ©EDP Sciences.

3.4.2 Mésophases lyotropes avec réseau périodique

La **figure 3.17** illustre les transformations de phases liées à l'évolution de la courbure de l'interface. L'échantillon est un mélange binaire $C_{12}EO_6/D_2O$, à concentration fixée.* Dans cette expérience, la température varie linéairement en fonction du temps (1 K/min) et l'échantillon est mis en rotation. L'intensité diffractée est recueillie sur un détecteur linéaire à localisation, ce qui, en utilisant une source intense de type rayonnement synchrotron, permet d'obtenir des spectres de diffraction de poudre en quelques secondes, voire même plus rapidement. Ainsi, il est possible d'explorer tout le polymorphisme du mélange qui présente trois mésophases.

Sur la **figure 3.17**, les spectres successifs sont disposés dans une perspective tridimensionnelle ; ce diagramme illustre la transformation de la phase hexagonale stable à basse température, en phase cubique, puis en phase lamellaire. Dans cette expérience, seule la zone des petits angles est explorée car les anneaux diffus caractéristiques de l'état liquide des deux milieux hydrophobe et hydrophile, situés au-delà, n'évoluent pas sensiblement lorsqu'on passe d'une phase à l'autre. La disposition des pics fins, différente pour chaque phase, permet d'identifier chaque structure. Dans la phase basse température, il y a deux raies correspondant à des distances réticulaires dans les rapports $d_0, d_0/\sqrt{3}$, signature d'un réseau hexagonal bidimensionnel ($P \frac{6}{m} mm$). Ensuite, le spectre de diffraction évolue peu à peu et un groupe de quatre raies remplace progressivement les deux raies de la phase hexagonale. Les distances réticulaires sont dans les rapports $d_0/\sqrt{3}, d_0/2, d_0/\sqrt{8}, d_0/3$, ce qui correspond à une structure cubique ($Im\bar{3}m$).[†] Aux températures les plus hautes, les quatre raies de la phase cubique laissent place à deux pics, correspondant à d_0 et $d_0/2$, qui forment la signature de la phase lamellaire ($D_{\infty h}$). Dans ces trois phases, les tailles caractéristiques définies par la position des raies les plus intenses sont comparables et reflètent la distance entre deux surfaces médianes d'un même milieu. Cela nous conduit à la remarque qui suit : la distance entre surfaces équivalentes est de l'ordre de 4 à 5 nm, soit 8 à 10 fois les dimensions moléculaires. Par conséquent, une maille de la phase cubique renferme en moyenne plusieurs

* D_2O était utilisée ici dans la perspective d'effectuer des expériences de RMN et de diffusion des neutrons.

[†] Dans ce type d'expériences, les raies de faible intensité n'apparaissent pas ; avec un temps d'accumulation plus grand, les pics correspondant aux distances réticulaires $d_0/\sqrt{6}, d_0/\sqrt{7}$ apparaissent, ce qui permet d'en déduire que le réseau est cubique centré ($Im\bar{3}m$) et que l'arête du cube est égale à $d_0/\sqrt{2} = 11,6$ nm.

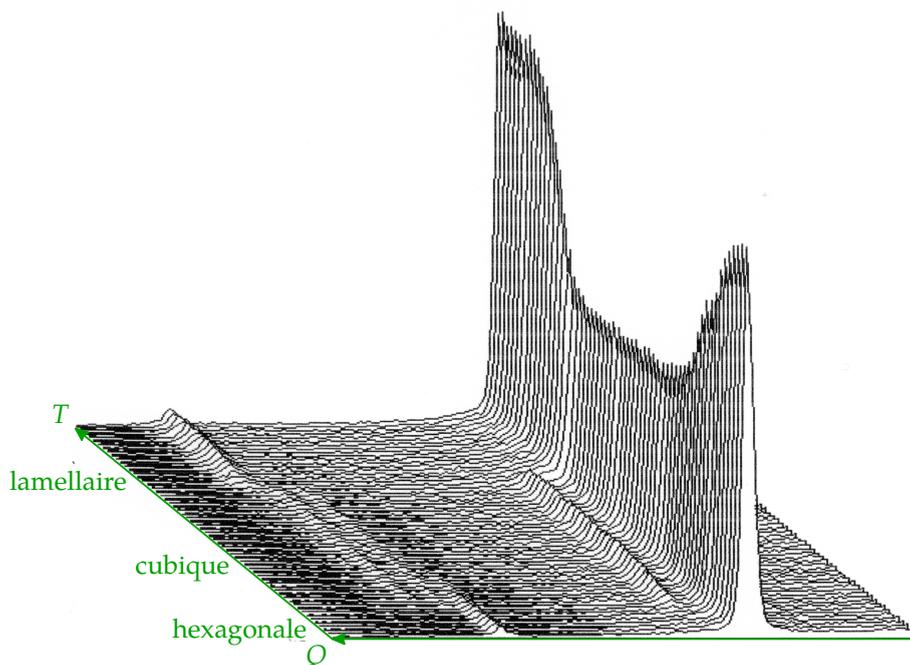


Figure 3.17 (en couleur dans la version numérique). Suivi en temps réel des transformations de phases du mélange lyotrope de composition : $C_{12}EO_6/D_2O$ (65% en masse de $C_{12}EO_6$). La température de l'échantillon varie linéairement (1 K/min) entre 16 °C et 37 °C. L'intensité diffractée est enregistrée grâce à un détecteur à localisation, chaque courbe correspond à 2 s d'enregistrement ; l'intervalle entre deux enregistrements successifs est de 30 s (voir Impéror-Clerc, Laggner, Levelut & Rapp, 1995).

centaines de molécules. Le réseau cubique apparaît donc comme une modulation d'un état fluide désordonné qui n'a rien à voir avec un ordre cristallin des molécules considérées individuellement.

3.4.3 Mésophases thermotropes

Des mésophases de structures comparables à celles des mésophases lyotropes peuvent également être obtenues avec des mésogènes thermotropes associant deux parties amphipathiques (par exemple, un noyau aromatique entouré de chaînes paraffiniques). En agissant sur la forme de la composante aromatique et sur l'emplacement et le nombre de chaînes aliphatiques greffées sur ce noyau, la courbure de la surface séparant les deux composants du milieu peut être ajustée. Les molécules constituées d'un noyau aromatique ayant la forme d'un disque plat sur lequel sont greffées généralement 6 à 8 chaînes aliphatiques en sont un exemple intéressant. Ces mo-

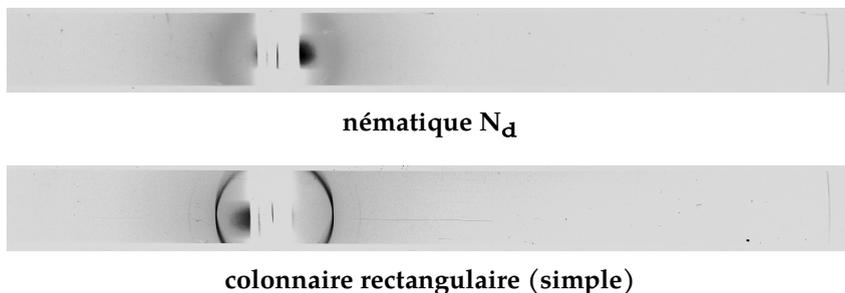


Figure 3.18 Diagrammes de poudre des mésophases nématique N_d (cliché du haut) et colonnaire rectangulaire (simple) (cliché du bas) du $C_{18}H_6(OCO-\phi-OC_6H_{13})_6$ (Levelut, Hardouin, Gasparoux, Destrade & Tinh, 1981) aux mêmes conditions expérimentales que pour la **figure 3.3**. Diagrammes de poudre non publiés.

lécules s'empilent les unes au-dessus des autres et les colonnes ainsi constituées sont placées aux nœuds d'un réseau plan. Certaines de ces molécules en forme de disque peuvent également s'organiser en un autre état fluide anisotrope, un nématique N_d de disques. Dans ce cas, il y a disparition de l'interface entre les composantes aromatique et aliphatique.

La **figure 3.18** montre deux diagrammes de poudre d'un dérivé du triphénylène : $C_{18}H_6(OCO-\phi-OC_6H_{13})_6$ (Levelut, Hardouin, Gasparoux, Destrade & Tinh, 1981) enregistrés à deux températures différentes. Celui de la phase nématique N_d (en haut) comporte deux anneaux diffus ; sur le diagramme de la seconde phase (en bas) l'anneau diffus intérieur est remplacé par des raies fines traduisant l'existence d'un réseau plan. Un anneau extérieur, attendu avec un maximum d'intensité vers $Q \approx 2\pi/0,5 \text{ nm}^{-1}$, est très difficilement visible sur ce type de diagramme ; son aspect reste le même dans les deux mésophases.

La phase nématique N_d est, en fait, peu présente dans le mésomorphisme des molécules discoïdes. Dans leur grande majorité, ces mésogènes s'empilent en colonnes, organisées en réseaux plans à base hexagonale, rectangulaire et parfois oblique.

Sur la **figure 3.19** sont représentés les diagrammes de poudre de la phase cristalline et des deux mésophases d'un autre ester de triphénylène de formule $C_{18}H_6(OCOC_{11}H_{23})_6$. La fusion se manifeste par la disparition de la plupart des raies fines aux grands angles présentes dans la phase cristalline. Si on compare ce diagramme à celui de la phase cristalline du TB4A, on note que le facteur d'atténuation Debye-Waller semble plus important pour le dérivé du triphénylène. De fait, l'étude structurale de cristaux de dérivés appartenant à la même série a fait apparaître un désordre significatif,

notamment au niveau des parties aliphatiques.

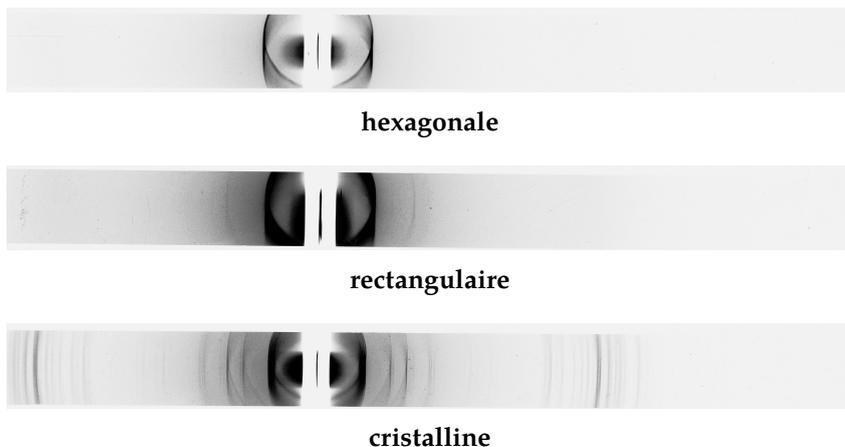


Figure 3.19 Diagrammes de poudre des phases cristalline (en bas), rectangulaire (au milieu) et hexagonale (en haut) du $C_{18}H_6(OCOC_{11}H_{23})_6$ (mêmes conditions expérimentales que pour les figures 3.3 et 3.18). Diagrammes de poudre non publiés.

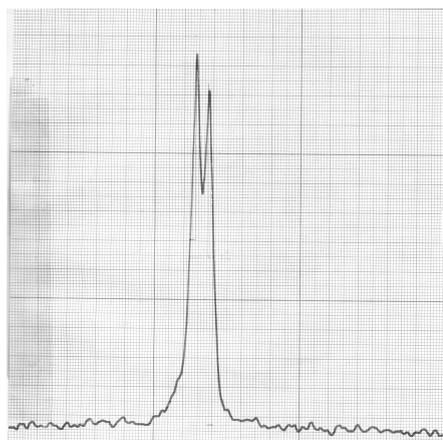


Figure 3.20 Tracé au microdensitomètre autour de la première raie du cliché de la figure 3.19 en phase rectangulaire.

Seul, un petit nombre de pics fins subsiste au centre du diagramme de poudre. Pour la phase haute température, la première réflexion intense est suivie de deux autres à peine visibles. Il s'agit des trois réflexions (10.0), (11.0), (20.0) d'un réseau hexagonal dont le paramètre est comparable au diamètre de la molécule. Dans la seconde mésophase obtenue à plus basse température, une raie supplémentaire s'intercale entre les deux premières raies, lesquelles sont en fait dédoublées (figure 3.20). Ce réseau est rectangulaire.

Le changement de symétrie vers la phase rectangulaire apparaît clairement sur la figure 3.21 obtenue avec un échantillon inséré entre deux fines feuilles de mica muscovite. Sur le premier cliché, on voit apparaître la symétrie hexagonale mais l'échantillon n'est pas parfaitement orienté et, dans ces conditions, on ne peut tirer de conclusions sur une éventuelle anisotropie de l'anneau extérieur. Le second

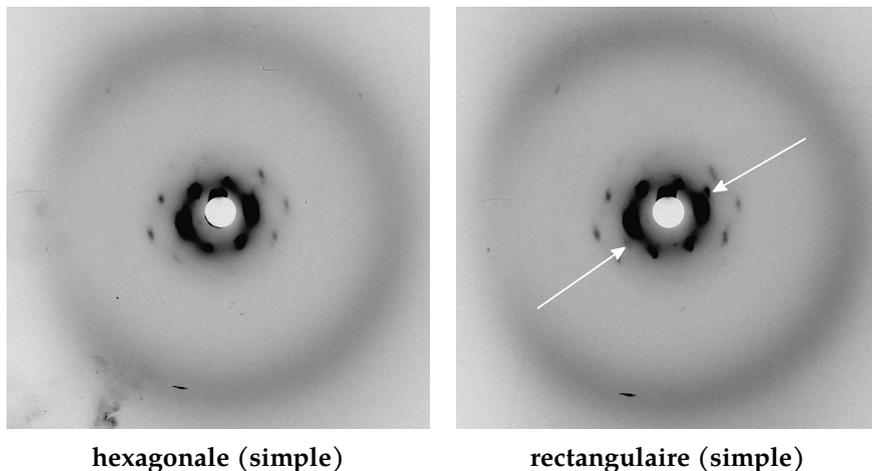


Figure 3.21 Diagrammes de diffraction d'échantillons du $C_{18}H_6(OCOC_{11}H_{23})_6$ en phases hexagonale (simple) (à gauche) et rectangulaire (simple) (à droite). Les réflexions aux petits angles permettent d'identifier les symétries du réseau plan des deux mésophases. En particulier, on remarque sur le cliché de droite des pics supplémentaires (repérés par des flèches blanches) caractéristiques du réseau rectangulaire.

cliché est celui de la mésophase de symétrie rectangulaire. On y remarque l'apparition de deux taches supplémentaires (repérées par les flèches).

La disposition des nœuds du réseau réciproque est identique à celle observée précédemment dans le plan $hk0$ de la phase smectique E (**figure 3.13**). Ainsi, le changement de la disposition des colonnes lors de la transition entre la phase hexagonale et la phase rectangulaire est identique* à celui qui affecte la disposition des molécules lors de la transition entre phases smectique B et smectique E. Ces deux réseaux sont ceux que l'on observe fréquemment dans les mésophases de molécules discoïdes. Cependant, il existe bien d'autres symétries dans les assemblages de colonnes et il est difficile de classifier ces différentes mésophases comme cela a pu être fait pour les phases smectiques.

En outre, il existe des mésogènes thermotropes construits sur le même schéma (associant une composante aromatique à un nombre de chaînes paraffiniques variant entre 2 et 6) qui possèdent une grande variété de mésophases, depuis la phase nématique N si la composante aromatique est majoritaire, jusqu'à la phase cylindrique hexagonale (simple), pour un contenu en composante paraffinique élevé. Ces composés présentent également

* Identique pour autant qu'on ne considère que les sections perpendiculaires à l'axe des colonnes.

des phases smectique A et smectique C ainsi que des mésophases intermédiaires. Parfois, ces mésophases sont constituées de rubans dont l'épaisseur est comparable à la période d'une phase smectique et dont la largeur varie avec la température et la composition du système ; ces rubans parallèles entre eux sont organisés sur des réseaux plans. Dans d'autres cas, la transition entre phases smectiques et assemblées de cylindres passe par des mésophases cubiques. Dans un cas comme dans l'autre, le comportement des mésogènes thermotropes est analogue à celui des mélanges lyotropes.

Le diagramme de diffraction de la phase cubique (**figure 3.22**) de l'acide p-hexadécyloxy-nitro-3-phényl-4-benzoïque illustre cette association d'un désordre à l'échelle moléculaire avec une organisation de type cristallin à une autre échelle, celle de la couche smectique. En effet, l'anneau diffus extérieur entoure un petit nombre de pics de Bragg appartenant à un cristal unique de symétrie cubique et de paramètre de maille de 10 nm.

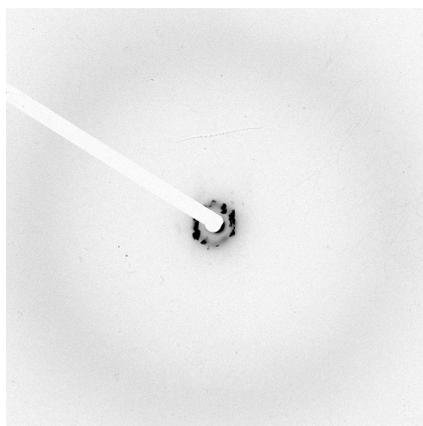


Figure 3.22 Cliché de diffraction de la phase cubique de l'acide p-hexadécyloxy-nitro-3-phényl-4-benzoïque.

Ces mésophases de réseau périodique à deux ou trois dimensions, qui seront discutées respectivement dans les **chapitres 10** et **11**

(**Tome II**), ne couvrent pas totalement le champ des mésophases. D'une part, les chimistes ont cherché à diversifier les propriétés physiques des mésogènes, ce qui a engendré une augmentation du nombre des mésophases smectiques fluides (**chapitre 9, Tome II**). D'autre part, l'asymétrie de la molécule, engendrée par la présence d'un centre chiral, conduit à la formation de toute une nouvelle classe de mésophases avec ordre orientationnel périodique, de période supérieure à une centaine de nanomètres. La compréhension de la nature de ce type de périodicité a nécessité la mise en œuvre de nouvelles techniques d'investigation structurale ; l'étude de ces phases fera l'objet du **chapitre 12 (Tome II)**.

3.5 Diversité des composés mésogènes

Mésophase carbonée ; systèmes organométalliques ; suspensions colloïdales en phase nématique, lamellaire et colonnaire.

L'état mésomorphe n'est pas restreint aux seules molécules thermotropes ou lyotropes qui constituent toutefois la grande majorité des matériaux mésogènes. Cet état met parfois en jeu des objets d'une toute autre nature, allant du domaine du pur minéral jusqu'à celui des édifices complexes de la biologie. Pour illustrer cette diversité, nous présentons ici quelques diagrammes de diffraction qui reflètent l'organisation de ces substances.

Auparavant, nous allons donner deux exemples d'une transformation chimique induisant un état mésomorphe. Tout d'abord, considérons la phase connue sous le nom de « mésophase carbonée » (Brooks & Taylor, 1965 ; Gasparoux, 1981, 1984). Lorsqu'on transforme des matériaux biologiques riches en hydrogène en graphite (le système s'enrichit peu à peu en carbone), il est possible de passer par un état intermédiaire fluide et anisotrope. La composition chimique de cette phase est complexe car elle est constituée d'un mélange de diverses molécules plates polyaromatiques. La mésophase carbonée est, en quelque sorte, un état précurseur dans le processus conduisant à la formation de plans graphitiques. Cette phase est à classer avec les nématiques discotiques (N_d). En fait, il s'agit même du premier exemple observé de cette catégorie de nématiques.

Dans un second exemple, la transformation vers une mésophase engendre la destruction d'un réseau plan analogue à celui du graphite. Il s'agit de composés de formule chimique : $AgSC_nH_{2n+1}$ avec $8 \leq n \leq 18$. Dans la phase cristalline, ce composé est sous une forme réticulée puisque les atomes de soufre et d'argent forment un réseau ordonné d'hexagones accolés, de structure similaire à celle d'un plan graphitique. Les chaînes paraffiniques sont liées aux atomes de soufre et s'étendent perpendiculairement, de part et d'autre du plan AgS. Par ailleurs, en solution dans certains solvants, ce système est sous la forme d'oligomères annulaires de formule $(AgSC_nH_{2n+1})_m$, avec $m \geq 4$. Ces composés sont cristallins à température ambiante et se décomposent lorsqu'on les porte à haute température. Toutefois, ils passent par des états mésomorphes intermédiaires dont la nature varie avec la température et la longueur des chaînes paraffiniques. À longueur de chaînes et température croissantes, la séquence de phases est la suivante :

une phase smectique A \rightarrow une phase micellaire isotrope \rightarrow
une phase hexagonale (simple) bidimensionnelle

(figure 3.23). La transformation de la phase cristalline en smectique A s'accompagne d'une diminution importante de l'épaisseur des couches, preuve que les chaînes passent de la configuration trans-trans à une configuration désordonnée. Il semble que la fusion des chaînes induise des tensions dans le feuillet AgS, entraînant la formation d'agrégats de taille limitée. Dans un premier temps, le système est un mélange d'objets de tailles très différentes, ce qui explique la formation d'une phase isotrope désordonnée. Puis, la taille des agrégats diminue et ils s'assemblent pour former des cylindres lorsqu'il ne subsiste que des oligomères ayant tous sensiblement les mêmes dimensions.

3.5.1 Mésophases nématiques des suspensions colloïdales de particules anisotropes

Les suspensions colloïdales de particules anisotropes, en forme de bâtonnets, disques ou rubans, fournissent de nombreux exemples de mésophases. Bien que peu représentatives des composés mésogènes habituels (petites molécules thermotropes ou tensioactives), ces suspensions sont néanmoins d'excellents systèmes modèles pour tester les théories de physique statistique décrivant l'apparition des différentes mésophases lyotropes. Certains de ces systèmes, tels les suspensions de pentoxyde de vanadium ou les gels d'argiles, sont connus depuis fort longtemps (Zo-

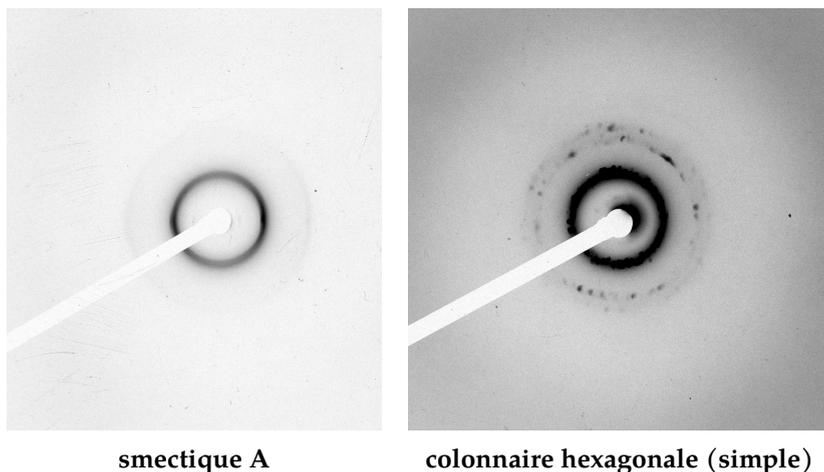


Figure 3.23 Diagrammes de diffraction des phases lamellaire ($n = 6$) et hexagonale ($n = 18$) du $(\text{AgSC}_n\text{H}_{2n+1})_m$ (voir Baena, Espinet, Lequerica & Levelut, 1992).

cher, 1969a, 1969b ; Zocher & Török, 1967). Des objets d'origine biologique, comme l'ADN ou des virus filiformes, conduisent également à la formation de mésophases. Dans ce qui suit, nous allons présenter quelques clichés de diffraction des rayons X par diverses phases cristal-liquides de cette nature.

Les virus, en forme de bâtonnets, de la mosaïque du tabac (TMV) peuvent être dispersés dans de l'eau et forment alors, dans une certaine gamme de concentration, une phase nématique N.* C'est l'un des premiers exemples de phase nématique N lyotrope de bâtonnets rigides (Bernal & Fankuchen, 1941a ; Fraden, Maret, Caspar & Meyer, 1989 ; Oldenbourg, Wen, Meyer & Caspar, 1988) qui a inspiré de nombreux travaux ultérieurs. Ainsi, sur la base de ces observations, Onsager (1949) a mis au point un modèle, devenu très classique, de l'apparition de l'ordre nématique. La mésophase de virus de TMV peut être alignée par application d'un champ magnétique et il est donc possible d'en obtenir un cliché orienté de diffusion des rayons X (**figure 3.24**). On observe essentiellement deux taches diffuses dans la direction de l'équateur (perpendiculaire au champ magnétique et donc au

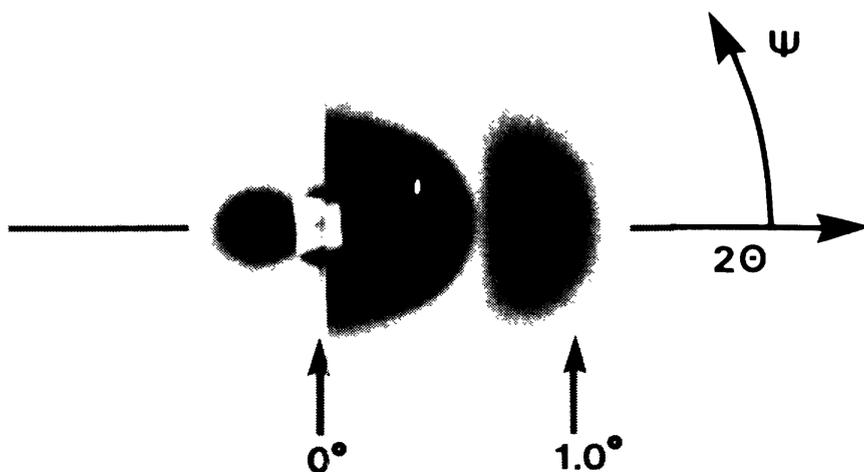


Figure 3.24 Clichés de diffusion des rayons X aux petits angles de la phase nématique N d'une suspension de bâtonnets de TMV alignée sous champ magnétique. Le cliché est composé de deux parties. À gauche de l'origine : temps d'exposition court, à droite : temps d'exposition vingt fois plus long.

Oldenbourg, R., Wen, X., Meyer, R. B. & Caspar, D. L. D. (1988). Orientational distribution function in nematic Tobacco-Mosaic-Virus liquid crystals measured by X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 61, 1851–1854. doi:10.1103/PhysRevLett.61.1851 Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

* Compte tenu de la chiralité du virus, il s'agit en fait d'une phase cholestérique.

directeur) qui sont l'intersection d'un tore diffus avec la sphère d'Ewald. Ce tore diffus se voit bien dans la partie gauche de la **figure 3.24**, surexposé sur la partie droite qui en montre un second ordre. L'anisotropie du cliché et l'absence de raies fines de diffraction, due à l'absence d'ordre de position à longue portée, sont typiques de la phase nématique N. Le tore diffus est dû à l'existence d'un ordre local de type liquide des centres de gravité des bâtonnets et sa position dans l'espace réciproque permet d'en déduire la distance typique entre les objets dans le plan perpendiculaire au directeur. Par ailleurs, l'extension angulaire de l'anneau permet d'estimer le paramètre d'ordre nématique, S , à l'aide d'une procédure simple et relativement fiable (voir **chapitre 5**).

Les suspensions aqueuses de feuillets d'argile de type « beïdellite » $((\text{Na}_{0,5}\text{Ca})_{0,3}\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O})$ présentent une phase nématique discotique (N_d) dans une gamme donnée de concentration et de force ionique (Paineau et al., 2009). Il est possible d'obtenir un monodomaine de cette phase en lui appliquant un champ magnétique assez intense (environ 8 T) car les feuillets orientent leur normale parallèlement au champ magnétique. La concentration de cette phase étant très faible (de l'ordre de 10 mg/cm^3), les distances typiques entre feuillets sont très grandes (de l'ordre de la centaine de nanomètres) bien que les feuillets d'argile soient eux-mêmes très fins (environ 1 nm d'épaisseur). Il faut donc utiliser la technique de diffusion des rayons X « aux petits angles » pour pouvoir détecter le signal de diffusion. Toutefois, la plupart des arguments développés jusqu'à présent dans ce livre peuvent s'appliquer à cette échelle.

La **figure 3.25** présente le cliché de diffusion des rayons X par une telle phase nématique N orientée (Paineau et al., 2009). On y observe des taches larges et très anisotropes qui représentent l'intersection de petites calottes sphériques avec la sphère d'Ewald. Ici aussi, l'anisotropie du cliché et la largeur des taches diffuses démontrent la nature nématique de la mésophase. Les positions

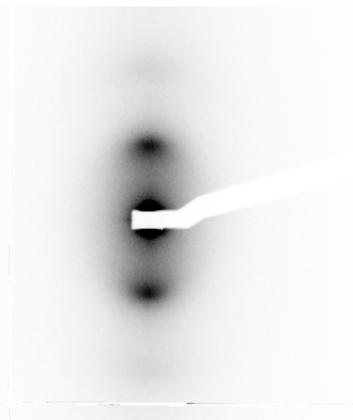
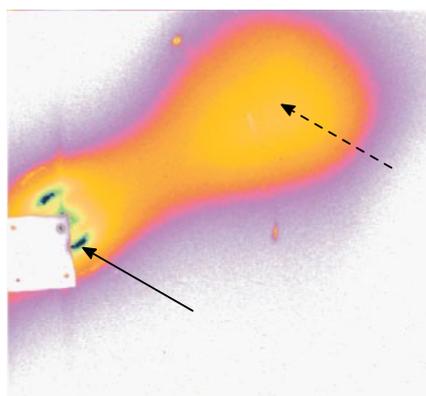


Figure 3.25 Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles de la phase nématique N d'une suspension de feuillets d'argile naturelle (beïdellite) alignée sous champ magnétique (voir Paineau et al., 2009).

des taches diffuses (grossièrement dans un rapport 1 : 2 : 3...) suggèrent l'existence d'un ordre local lamellaire de position des feuillets en phase nématique N. De plus, une modélisation de l'extension angulaire des taches diffuses permet également d'estimer la valeur du paramètre d'ordre nématique.

3.5.2 Mésophases lamellaires et colonnaires des suspensions colloïdales de particules anisotropes

Les dispersions de bâtonnets de goethite (α -FeOOH), en dépit de leur polydispersité intrinsèque, fournissent aussi des exemples de mésophase lamellaire lyotrope. Un cliché de diffraction de cette phase lamellaire est présenté à la **figure 3.26a**. On y remarque une série de quatre taches de Bragg (1^{er} et 2^{e} ordres), parallèle au directeur, qui est la signature d'un ordre de position à longue distance dans une direction de l'espace et donc d'un empilement lamellaire. La période smectique est comparable à la longueur moyenne des bâtonnets. La présence d'un anneau diffus dans le plan perpendiculaire au



goethite



$\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$

Figure 3.26 (en couleur dans la version numérique). (a) Cliché de diffusion des rayons X de la phase lamellaire d'une suspension colloïdale de bâtonnets de goethite. La flèche pleine désigne les réflexions lamellaires, la flèche pointillée désigne l'anneau diffus dû à l'ordre liquide dans les couches ; (b) Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles de la phase lamellaire d'une suspension de feuillets de $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ alignée sous cisaillement.

goethite : Vroege, G. J., Thies-Weesie, D. M. E., Petukhov, A. V., Lemaire, B. J. & Davidson, P. (2006). Smectic liquid-crystalline order in suspensions of highly polydisperse Goethite nanorods. *Advanced Materials*, 18, 2565–2568. doi:10.1002/adma.200601112 ©WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ; $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$: Gabriel, J.-C. P., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, P. & Batail, P. (2001). Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, 413(6855), 504–508. doi:10.1038/35097046.

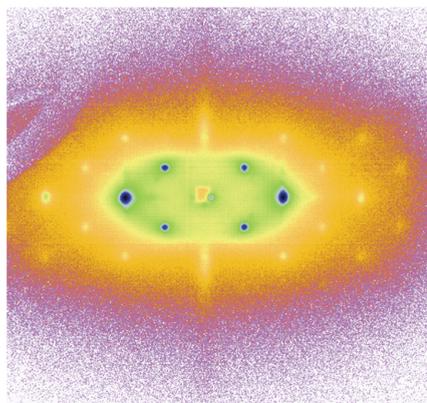
directeur, à plus grand angle de diffusion, montre que l'ordre de position au sein des couches reste de type liquide.

Une mésophase lamellaire (de type discotique) a également été observée dans des suspensions de minces feuillets inorganiques (d'épaisseur environ 1 nm) obtenus par exfoliation dans l'eau d'un composé synthétique de formule $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ (Gabriel et al., 2001). Cette phase peut être très bien orientée en lui appliquant une contrainte mécanique de cisaillement et l'on obtient ainsi le cliché de diffusion des rayons X aux petits angles présenté à la **figure 3.26b**. La rangée de taches de Bragg traduit ici aussi un empilement unidimensionnel lamellaire dont la période varie entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres en fonction du degré de dilution.* Toutefois, l'ordre des atomes à l'intérieur des feuillets reste cristallin et donne lieu à des raies fines aux grands angles. Cette situation est donc assez différente des mésophases lamellaires classiques, de type lyotrope L_α ou smectique A, et se rapproche de celles des phases smectiques de type hexatique, voire même de type cristallin. L'observation d'un très grand nombre de réflexions lamellaires et leurs intensités illustrent le caractère très marqué de l'ordre lamellaire bien que la période puisse être plus de deux ordres de grandeur supérieure à l'épaisseur des feuillets. Ceci est probablement dû à la force des interactions électrostatiques entre ces objets chargés dans l'eau.

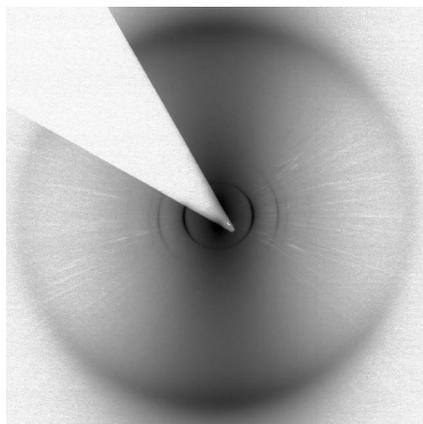
Les gels hydratés d'ADN constituent un exemple historique de mésophase colonnaire d'objets colloïdaux filiformes.† En effet, c'est sur la base des clichés de diffraction d'échantillons orientés de cette phase, obtenus par R. Franklin (Franklin & Gosling, 1953), que Crick et Watson ont proposé leur célèbre modèle de structure de l'ADN en double hélice (Watson & Crick, 1953). Nous n'en parlerons pas plus ici car cet exemple sera analysé très en détail au **chapitre 10 (Tome II)**. Toutefois, d'autres objets en forme de bâtonnets présentent en suspension des mésophases colonnaires (Vroege, Thies-Weesie, Petukhov, Lemaire & Davidson, 2006). Par exemple, la **figure 3.27a** montre le cliché de diffraction aux petits angles de dispersions de goethite, déjà mentionnées ci-dessus, à forte concentration (Vroege, Thies-Weesie, Petukhov, Lemaire & Davidson, 2006). De nombreux pics de Bragg sont observés et peuvent s'interpréter comme prove-

* Aux plus fortes dilutions, la période lamellaire devient comparable à la longueur d'onde de la lumière visible, ce qui rend les échantillons iridescents.

† À notre connaissance, le premier exemple de mésophase colonnaire a été identifié dans les suspensions de virus de plantes (Bawden, Pirie, Bernal & Fankuchen, 1936 ; Bernal & Fankuchen, 1941a, 1941b).



goethite



gibbsite

Figure 3.27 (en couleur dans la version numérique). Cliché de diffusion des rayons X aux petits angles (a) de la phase lyotrope rectangulaire centré d'une suspension de bâtonnets de goethite alignée sous champ magnétique. Le cliché met en évidence le réseau rectangulaire bi-dimensionnel ($c2mm$) ; (b) de la phase colonnaire hexagonale (simple) d'une suspension de petits disques de gibbsite. Les réflexions fines aux petits angles proviennent du réseau hexagonal bidimensionnel ($P\frac{6}{m}mm$) tandis que le halo diffus aux grands angles est dû à l'empilement des disques au sein de chaque colonne.

goethite : Vroege, G. J., Thies-Weesie, D. M. E., Petukhov, A. V., Lemaire, B. J. & Davidson, P. (2006). Smectic liquid-crystalline order in suspensions of highly polydisperse Goethite nanorods. *Advanced Materials*, 18, 2565–2568. doi:10.1002/adma.200601112 ©WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim ; gibbsite : Mourad, M. C. D., Byelov, D. V., Petukhov, A. V., Matthijs de Winter, D. A., Verkleij, A. J. & Lekkerkerker, H. N. W. (2009). Sol–Gel Transitions and Liquid Crystal Phase Transitions in Concentrated Aqueous Suspensions of Colloidal Gibbsite Platelets. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(34), 11604–11613. doi:10.1021/jp903783b Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Chemical Society.

nant de l'organisation des bâtonnets sur un réseau bidimensionnel de symétrie rectangulaire centré ; en effet, la section droite des bâtonnets est rectangulaire et non circulaire. En revanche, les bâtonnets sont libres de diffuser suivant le directeur. Les suspensions de bactériophage *fd* possèdent également une mésophase colonnaire hexagonale (simple) de ce type mais de symétrie hexagonale (Grelet, 2008).

Il existe un véritable analogue colloïdal de la mésophase colonnaire hexagonale (simple) des mésogènes thermotropes discotiques. Il s'agit des dispersions de particules de gibbsite ($Al(OH)_3$) en forme de disques (d'épaisseur environ 20 nm et de diamètre environ 300 nm) dont un cliché de diffusion des rayons X aux petits angles est représenté à la **figure 3.27b** (Mourad et al., 2009). On y distingue une rangée de réflexions fines aux tout petits angles qui sont la signature d'un réseau hexagonal bidimensionnel et on observe

des anneaux diffus aux grands angles dans la direction perpendiculaire.

Ce cliché s'interprète en considérant que les disques de gibbsite s'empilent pour former des colonnes, lesquelles s'assemblent sur un réseau bidimensionnel hexagonal. La phase reste fluide car les positions des disques le long du directeur ne sont pas fixées. Cette organisation est tout à fait similaire à celle décrite plus haut pour les mésophases colonnaires thermotropes (cf. **chapitre 10, Tome II**) à ceci près que les dimensions des constituants de la phase ainsi que l'échelle à laquelle a lieu la mise en ordre sont environ cent fois plus grandes.

Enfin, pour être complet, notons que les reflets irisés des opales proviennent de la diffusion de la lumière visible par un réseau tridimensionnel de petites billes de silice de dimensions inférieures au micromètre. Ainsi, ces matériaux s'apparentent plutôt à la famille des « cristaux colloïdaux ».

3.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons insisté sur les caractères communs aux structures des mésophases et nous les avons mis en évidence à travers quelques diagrammes de diffraction représentatifs de ces structures. Ainsi, l'analyse des diagrammes de poudre (Luzzati, 1968) a permis de dresser un panorama général du polymorphisme des mélanges lyotropes. Les structures des mésophases se décrivent généralement à partir de la forme de l'interface entre les deux composantes hydrophile et hydrophobe du mélange.

Dans le cas des substances mésogènes thermotropes, il est également possible de classer les mésophases par la forme des interfaces entre les deux composantes essentielles de la molécule (un cœur aromatique de forme anisotrope sur lequel sont greffées une ou plusieurs chaînes paraffiniques de longueur variable). Cette description très simplifiée est loin de rendre compte de la complexité des structures des mésophases. Cette complexité est liée à l'architecture de la molécule : des atomes ou groupes d'atomes spécifiques peuvent avoir un impact sur le désordre conformationnel des molécules, sur les interactions entre molécules voisines et donc sur les propriétés de symétrie des phases. Par exemple, une variation d'architecture moléculaire peut induire une transition smectique A-smectique C. C'est ainsi que la symétrie de la mésophase peut être inférieure à celle du réseau d'interfaces (planes ou cylindriques). De plus, l'introduction d'un centre asymétrique sur la molécule peut engendrer des mésophases spécifiques des molécules chirales.

Enfin, il est possible de généraliser le concept de mésophase à des objets de tailles et de natures très différentes mis en présence de solvants appropriés. C'est le cas des suspensions colloïdales et des copolymères à blocs.

Bibliographie de la partie I

- Agarwal, B. K. (1979). *X-ray spectroscopy*. Berlin Heidelberg : Springer-Verlag. isbn:978-0-387-09268-3 (p. 127)
- Alexander, E. & Herrmann, K. (1929). Die 80 zweidimensionalen Raumgruppen [Les 80 groupes d'espace à deux dimensions]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 70(1), 328–345. doi:10.1524/zkri.1929.70.1.328 (p. 52)
- Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. (2011). *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley. (p. 70, p. 127 et p. 130)
- Bacon, G. E. (1975). *Neutron Diffraction* (3^e édition). Oxford : Clarendon Press. isbn:19-851353-4 (p. 75, p. 100 et p. 141)
- Baena, M. J., Espinet, P., Lequerica, M. C. & Levelut, A.-M. (1992). Mesogenic behavior of silver thiolates with layered structure in the solid state: covalent soaps. *Journal of the American Chemical Society*, 114(11), 4182–4185. doi:10.1021/ja00037a021 (p. 71 et p. 181)
- Baruchel, J. (1993). *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies. Vol. 1: Theory, Instruments and Methods*. Springer-Verlag. doi:10.1007/978-3-662-22223-2 (p. 75, p. 100, p. 124, p. 135 et p. 144)
- (1994). *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies: Applications to soft condensed matter and biology*. Springer-Verlag. isbn:9782868832122 (pp. 144–145)
- Bawden, F. C., Pirie, N. W., Bernal, J. D. & Fankuchen, I. (1936). Liquid crystalline substances from virus-infected plants. *Nature*, 138, 1051–1052. doi:10.1038/1381051a0 (p. 185)
- Belamie, E., Davidson, P. & Giraud-Guille, M. M. (2004). Structure and chirality of the nematic phase in α -chitin suspensions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(39), 14991–15000. doi:10.1021/jp048152u (p. 63)
- Benattar, J.-J. (1983, oct). *Analyse, dans les phases smectiques F et I, de l'ordre bidimensionnel par diffusion des rayons X et de la dynamique moléculaire*

- par résonance magnétique nucléaire* (Thèse de Doctorat d'État). Université Paris-Sud, Orsay, France. (Orsay N° 2774) (p. 170)
- Benattar, J.-J., Doucet, J., Lambert, M. & Levelut, A.-M. (1979). Nature of the smectic F phase. *Physical Review A*, 20(6), 2505–2509. doi:10.1103/PhysRevA.20.2505 (p. 159 et p. 170)
- Bernal, J. D. & Fankuchen, I. (1941a). X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations I. Introduction and preparation of specimens II. Modes of aggregation of the virus particles. *The Journal of General Physiology*, 25(1), 111–146. doi:10.1085/jgp.25.1.111 (p. 182 et p. 185)
- (1941b). X-ray and crystallographic studies of plant virus preparations III. *The Journal of General Physiology*, 25(1), 147–165. doi:10.1085/jgp.25.1.147 (p. 185)
- Born, M. & Wolf, E. (1999). *Principles of Optics* (7^e édition). Cambridge : Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781139644181 isbn: 9780521642224 (reprinted with corrections 2002) (p. 65 et p. 73)
- Brooks, J. D. & Taylor, G. H. (1965). Formation of graphitizing carbons from the liquid phase. *Nature*, 206(4985), 697–699. doi:10.1038/206697a0 (p. 180)
- Charvolin, J., Levelut, A.-M. & Samulski, E. T. (1979). Lyotropic nematics — molecular aggregation and susceptibilities. *Journal de Physique Lettres, France*, 40(22), L587-L592. doi:10.1051/jphyslet:019790040022058700 (p. 173)
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*. Reading, Massachusetts : Addison Wesley. isbn:978-0201610918 (p. 128)
- Dartyge, E., Lambert, M., Leroux, G. & Levelut, A.-M. (1972). Étude de l'état de dispersion du soluté dans les solutions solides d'aluminium diluées. *Acta Metallurgica*, 20(2), 233–240. doi:10.1016/0001-6160(72)90185-x (p. 126)
- Davidson, P. & Gabriel, J.-C. P. (2005). Mineral liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(6), 377-383. doi:10.1016/j.cocis.2004.12.001 (p. 63)
- Destrade, C., Tinh, H. N., Roubineau, A. & Levelut, A.-M. (1988). On some

- new series of biforked mesogens. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 159, 163–171. doi:10.1080/00268948808075269 (pp. 163–164)
- Dierking, I. (2006). *Textures of liquid crystals*. Hoboken, NJ : John Wiley & Sons. isbn:978-3-527-60527-9 (p. 65 et p. 74)
- Dogic, Z. & Fraden, S. (2006). Ordered phases of filamentous viruses. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 11(1), 47–55. doi:10.1016/j.cocis.2005.10.004 (p. 63)
- Doucet, J. (1978, juin). *Étude structurale des phases smectiques orientées* (Thèse de Doctorat d'État). Université de Paris-Sud, Orsay, France. (p. 33, p. 49 et pp. 158–159)
- Doucet, J., Keller, P., Levelut, A.-M. & Porquet, P. (1978). Evidence of 2 new ordered smectic phases in ferroelectric liquid-crystals. *Journal de Physique, France*, 39(5), 548–553. doi:10.1051/jphys:01978003905054800 (p. 159 et p. 167)
- Doucet, J., Lambert, M. & Levelut, A.-M. (1971). Structure des cristaux liquides smectiques B. *Journal de Physique Colloques, France*, 32(C5), C5a-247–C5a-248. doi:10.1051/jphyscol:1971539 (p. 168 et p. 170)
- Doucet, J., Lambert, M., Levelut, A.-M., Porquet, P. & Dorner, B. (1978). Inelastic coherent neutron scattering on TBBA in the low temperature phases. *Journal de Physique, France*, 39(2), 173–179. doi:10.1051/jphys:01978003902017300 (p. 169)
- Doucet, J., Levelut, A.-M. & Lambert, M. (1974). Polymorphism of the mesomorphic compound terephthal-bis-butylaniline (TBBA). *Physical Review Letters*, 32(6), 301–303. doi:10.1103/PhysRevLett.32.301 (pp. 156–157)
- Doucet, J., Levelut, A.-M., Lambert, M., Liebert, L. & Strzelecki, L. (1975). Nature de la phase smectique E. *Journal de Physique Colloques, France*, 36, C1-13–C1-19. doi:10.1051/jphyscol:1975102 (pp. 156–157 et p. 169)
- Ferguson, J. L. (1964). Liquid crystals. *Scientific American*, 211, 76–85. doi:10.1038/scientificamerican0864-76 (p. 46 et p. 49)
- Fraden, S., Maret, G., Caspar, D. L. D. & Meyer, R. B. (1989). Isotropic-nematic phase-transition and angular-correlations in isotropic sus-

- pensions of tobacco mosaic-virus. *Physical Review Letters*, 63(19), 2068–2071. doi:10.1103/PhysRevLett.63.2068 (p. 182)
- Franklin, R. E. & Gosling, R. G. (1953). Molecular configuration in sodium thymonucleate. *Nature*, 171, 740–741. doi:10.1038/171740a0 (p. 185)
- Friedel, E. (1925). Corps smectiques et rayons X. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 180, 269–271. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k3133k/f269.item> (p. 153)
- Friedel, G. (1922). Les états mésomorphes de la matière. *Annales de Physique*, 18, 273–474. doi:10.1051/anphys/192209180273 (p. 18, pp. 41–42 et p. 152)
- Friedel, J. (1956). *Les dislocations*. Gauthier-Villars. (p. 66)
- Gabriel, J.-C. P., Camerel, F., Lemaire, B. J., Desvaux, H., Davidson, P. & Batail, P. (2001). Swollen liquid-crystalline lamellar phase based on extended solid-like sheets. *Nature*, 413(6855), 504–508. doi:10.1038/35097046 (pp. 184–185)
- Gasparoux, H. (1981). Carbonaceous mesophase and disc-like nematic liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 63, 231–248. doi:10.1080/00268948108071998 (p. 180)
- (1984). Cristaux liquides et mésophase carbonée. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 81, 759–767. doi:10.1051/jcp/1984810759 (p. 180)
- Gingrich, N. S. & Heaton, L. (1961). Structure of alkali metals in liquid state. *Journal of Chemical Physics*, 34(3), 873–878. doi:10.1063/1.1731688 (p. 33)
- Gingrich, N. S. & Hughel, T. J. (1965). X-ray and neutron diffraction studies of liquid structure. Dans T. J. Hughel (Éditeur), *Liquids: structure, properties, solid interactions*. Amsterdam : Elsevier. (p. 33)
- Gingrich, N. S. & Tompson, C. W. (1962). Atomic distribution in liquid argon near triple point. *Journal of Chemical Physics*, 36(9), 2398–2400. doi:10.1063/1.1732896 (p. 33)
- Glamann, P. W., Herrmann, K. & Krummacher, A. H. (1930). Röntgenuntersuchungen an kristallin-flüssigen Substanzen. I. Para-Azoxyani-

- sol [Études aux rayons X sur les cristaux liquides. I. para-azoxyanisole]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 74, 73–94. doi:10.1524/zkri.1930.74.1.73 (p. 153)
- Goodby, J. W., Collings, P. J., Kato, T., Tschierske, C., Gleeson, H. F. & Raynes, P. (Éditeurs) (2014). Fundamentals of Liquid Crystals. Dans *Handbook of Liquid Crystals* (Volume 1, 2^e édition). Weinheim, Germany : Wiley-VCH. doi:10.1002/9783527671403 isbn:978-3-527-32773-7 (p. 56)
- Gray, G. W. & Goodby, J. W. (1984). *Smectic liquid crystals: textures and structures*. Glasgow-London : L. Hill. isbn:9780249441680 (p. 154)
- Grelet, E. (2008). Hexagonal order in crystalline and columnar phases of hard rods. *Physical Review Letters*, 100(16), 168301. doi:10.1103/PhysRevLett.100.168301 (p. 186)
- (2014). Hard-rod behavior in dense mesophases of semiflexible and rigid charged viruses. *Physical Review X*, 4(2). doi:10.1103/PhysRevX.4.021053 (p. 63)
- Grübel, G. & Zontone, F. (2004). Correlation spectroscopy with coherent X-rays. *Journal of Alloys and Compounds*, 362(1–2), 3–11. doi:10.1016/S0925-8388(03)00555-3 issn:0925-8388 (Proceedings of the Sixth International School and Symposium on Synchrotron Radiation in Natural Science (ISSRNS)) (p. 147)
- Guillon, D., Levelut, A.-M. & Sadoc, A. (s.d.). Auteur. (non publié) (p. 71)
- Guinier, A. (1956). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (2^e édition). Paris : Dunod. (p. 66, p. 87, p. 89, p. 98, p. 112, p. 127 et p. 132)
- (1994). *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*. New York : Dover Publications. isbn:9780486680118 (p. 21 et p. 117)
- Guinier, A. & Fournet, G. (1955). *Small-angle scattering of X-rays*. Wiley. isbn:9780598669933 (p. 117 et p. 137)
- Hahn, Th. (Éditeur) (2006). Space-group symmetry [Symétrie de groupes d'espace]. Dans *International Tables for Crystallography [Tables Internationales de Cristallographie]* (Volume A, 5^e édition). West Sussex,

- UK : Wiley. doi:10.1107/97809553602060000100 isbn:978-0-7923-6590-7
(p. 21, p. 28 et p. 52)
- Hamley, I. W. (1998). *The physics of block copolymers* (Volume 19). Oxford University Press New York. isbn:9780198502180 (p. 61)
- Hansen, J.-P. & McDonald, I.-R. (2013). *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. Elsevier Science. isbn:9780123870322
(p. 33 et p. 111)
- Hart, M. (1971). Bragg reflection X-ray optics. *Reports on Progress in Physics*, 34(2), 435. doi:10.1088/0034-4885/34/2/302 (p. 127)
- Haüy, R.-J. (1784). *Essai d'une théorie sur la structure des cristaux, appliquée à plusieurs genres de substances cristallisées*. Paris : Gougué et Née de La Rochelle. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k1060890.texteImage> (p. 66)
- Hendrikx, Y. & Levelut, A.-M. (1988). Respective roles of molecular shape and chemical-structure on the symmetries of mesophases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 165, 233–263. doi:10.1080/00268948808082203 (p. 53 et p. 165)
- Herrmann, K. (1935). Röntgenuntersuchungen an kristallinen Flüssigkeiten. V [Études aux rayons X sur les cristaux liquides. V]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 92(1), 49–81. doi:10.1524/zkri.1935.92.1.49 (p. 153)
- Herrmann, K. & Krummacher, A. H. (1931). Röntgenuntersuchungen an kristallin-flüssigen Substanzen. II. Phenetolazoxybenzoesäureallyl-ester [Études aux rayons X sur les cristaux liquides. II]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 79(1), 134–145. doi:10.1524/zkri.1931.79.1.134 (p. 153)
- (1932). Röntgenuntersuchungen an kristallinischen Flüssigkeiten. IV [Études aux rayons X sur les cristaux liquides. IV]. *Zeitschrift für Kristallographie*, 81(1), 317–332. doi:10.1524/zkri.1932.81.1.317 (p. 153)
- Hippert, F. (2006). *Neutron and X-ray Spectroscopy*. Springer. isbn:978-1-4020-3337-7 (p. 70)
- Hosemann, R. (1951). Die parakristalline Feinstruktur natürlicher und synthetischer Eiweisse. Visuelles Näherungsverfahren zur Bestim-

- mung der Schwankungstensenoren von Gitterzellen. *Acta Crystallographica*, 4(6), 520–530. doi:10.1107/S0365110X51001744 (p. 109)
- Hosemann, R. & Bagchi, S. N. (1962). *Direct Analysis of Diffraction by Matter*. North-Holland Publishing Company. isbn:9780598418869 (p. 109)
- Impéror-Clerc, M., Laggner, P., Levelut, A.-M. & Rapp, G. (1995). Rates of phase transformations between mesophases formed by a non-ionic surfactant in water: a time-resolved X-ray diffraction study. *Journal de Physique II, France*, 5(7), 901–917. doi:10.1051/jp2:1995219 (p. 175)
- Israelachvili, J. N. (2011). *Intermolecular and surface forces* (3^e édition). Amsterdam : Elsevier Science. doi:10.1016/C2011-0-05119-0 (p. 39)
- Jackson, J. D. (1975). *Classical Electrodynamics* (seconde édition). New York : John Wiley & Sons. isbn:978-0-471-43132-9 (p. 130)
- Kittel, C. & McEuen, P. (2005). *Introduction to Solid State Physics* (8^e édition). Hoboken, NJ : Wiley. isbn:978-0-471-41526-8 (p. 21, p. 66, p. 89, p. 98 et p. 125)
- _____ (2007). *Physique de l'état solide : cours et problèmes*. Paris : Dunod. isbn: 9782100806645 (p. 21, p. 66, p. 89, p. 98 et p. 125)
- Kléman, M. (1977). *Points, lignes, parois : dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*. Orsay, France : Les Éditions de Physique. (p. 66 et p. 74)
- Klose, G., Grande, S., Franck, U., Grossmann, S. & Möbius, G. (1987). Orientational behaviour of phosphonic acid dialkyl esters in nematic and smectic phases of pentoxy-benzylidene-hexylaniline studied by ¹H, ²H, and ³¹P NMR. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 150(1), 201–219. doi:10.1080/00268948708074797 (p. 161)
- Klug, H. P. & Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials* (2^e édition). New York : John Wiley & Sons. isbn:978-0-471-49369-3 (pp. 138–139)
- Kossel, W., Loeck, V. & Voges, H. (1935). The direction of the resulting distribution in a crystal characteristic X-rays. *Zeitschrift Für Physik*, 94(1-2), 139–144. doi:10.1007/bf01330803 (p. 140)

- Kwolek, S. L., Morgan, P. W., Schaeffgen, J. R. & Gulrich, L. W. (1977). Synthesis, anisotropic solutions, and fibers of poly(1,4-benzamide). *Macromolecules*, 10(6), 1390–1396. doi:10.1021/ma60060a041 (p. 63)
- Landau, L. & Lifchitz, E. (1967). *Physique statistique*. Moscou : Éditions mir. (p. 110)
- Lehmann, O. (1889). Über fließende Krystalle. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 4, 462–477. doi:10.1515/zpch-1889-0434 (p. 18 et p. 39)
- (1904). *Flüssige Kristalle: sowie plastizität von kristallen im allgemeinen, molekulare umlagerungen und aggregatzustandsänderungen*. Leipzig : W. Engelmann. Téléchargé de https://archive.org/details/bub_gb_OfZaAAAQAAJ (p. 18 et p. 39)
- (1906). Stoffe mit drei flüssigen Zuständen, einem isotrop und zwei kristallinisch-flüssigen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 56, 750. doi:10.1515/zpch-1906-5651 (p. 39)
- Lekkerkerker, H. N. W. & Vroege, G. J. (2013). Liquid crystal phase transitions in suspensions of mineral colloids: new life from old roots. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 371(1988). doi:10.1098/rsta.2012.0263 (p. 63)
- Levelut, A.-M. (1968). *Étude des défauts ponctuels par diffusion des rayons X aux petits angles* (Thèse de Doctorat d'État). Université de Paris - Faculté des Sciences d'Orsay, Paris. (p. 126)
- (1975). Croissance épitaxiale de phases smectiques ordonnées sur du mica. *Journal de Physique, France*, 36(10), 1029–1032. doi:10.1051/jphys:0197500360100102900 (p. 169)
- (1976). Étude de l'ordre local lié à la rotation des molécules dans la phase smectique B. *Journal de Physique Colloques, France*, 37(C3), C3-51–C3-54. doi:10.1051/jphyscol:1976307 (p. 168 et p. 170)
- Levelut, A.-M., Fang, Y. & Destrade, C. (1989). X-ray diffraction studies of binary-mixtures of rod-like and biforked mesogenic molecules. *Liquid Crystals*, 4(4), 441–448. doi:10.1080/02678298908035491 (pp. 163–164)
- Levelut, A.-M. & Guinier, A. (1967). Diffusion des rayons X aux petits angles

- par des substances homogènes. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 90(4), 445-451. doi:10.3406/bulmi.1967.6028 (p. 126)
- Levelut, A.-M., Hardouin, F., Gasparoux, H., Destrade, C. & Tinh, H. N. (1981). X-ray investigations and magnetic field effect on a nematic phase of disc-like molecules. *Journal de Physique, France*, 42(1), 147-52. doi:10.1051/jphys:01981004201014700 (composé 2d) (p. 176)
- Levelut, A.-M. & Lambert, M. (1971). Structure des cristaux liquides smectiques B. *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences, série B*, 272(17), 1018. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k480293k/f1032.item.r=T272%20T272> (pp. 153-154)
- _____ (1973). Orientational correlations in hexasubstituted benzene derivatives. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 23(1-2), 111-126. doi:10.1080/15421407308083365 (p. 96)
- Livolant, F. & Leforestier, A. (1996). Condensed phases of DNA: Structures and phase transitions. *Progress in Polymer Science*, 21(6), 1115-1164. doi:10.1016/s0079-6700(96)00016-0 (p. 63)
- Lucas, C. A., Gartstein, E. & Cowley, R. A. (1989). The resolution function of an X-ray triple-crystal diffractometer - comparison of experiment and theory. *Acta Crystallographica Section A*, 45, 416-422. doi:10.1107/s010876738900108x (p. 88)
- Luzzati, V. (1968). X-ray diffraction studies of lipid-water systems. Dans D. Chapman (Éditeur), *Biological Membranes* (Volume 1, pp. 71-123). London and New York : Academic Press. (p. 187)
- Lyndenbell, R. M. & Michel, K. H. (1994). Translation-rotation coupling, phase-transitions, and elastic phenomena in orientationally disordered crystals. *Reviews of Modern Physics*, 66(3), 721-762. doi:10.1103/RevModPhys.66.721 (p. 37)
- Malgrange, C., Ricolleau, C. & Lefaucheur, F. (2012). *Symétrie et propriétés physiques des cristaux*. EDP Sciences. isbn:9782759809271 (p. 21)
- Malthête, J., Collet, A. & Levelut, A.-M. (1989). Mesogens containing the DOBOB group. *Liquid Crystals*, 5(1), 123-131. doi:10.1080/02678298908026355 (composés 9g, 10g et 12h) (p. 59)

- McWeeny, R. (1954). X-ray scattering by aggregates of bonded atoms. IV. Applications to the carbon atom. *Acta Crystallographica*, 7, 180–186. doi:10.1107/S0365110X54000515 (p. 69)
- Meyer, R. B., Liebert, L., Strzelecki, L. & Keller, P. (1975). Ferroelectric liquid-crystals. *Journal de Physique Lettres, France*, 36(3), L69–L71. doi:10.1051/jphyslet:0197500360306900 (p. 167)
- Mourad, M. C. D., Byelov, D. V., Petukhov, A. V., Matthijs de Winter, D. A., Verkleij, A. J. & Lekkerkerker, H. N. W. (2009). Sol–Gel Transitions and Liquid Crystal Phase Transitions in Concentrated Aqueous Suspensions of Colloidal Gibbsite Platelets. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(34), 11604–11613. doi:10.1021/jp903783b (p. 186)
- Nabarro, F. R. N. (1987). *Theory of crystal dislocations*. Dover Publications. isbn:9780486654881 (p. 66)
- Narten, A. H. & Levy, H. A. (1971). Liquid water: molecular correlation functions from X-ray diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 55(5), 2263–2269. doi:10.1063/1.1676403 (p. 126)
- Nishikawa, S. & Kikuchi, S. (1928). Diffraction of cathode rays by mica. *Nature*, 121, 1019–1020. doi:10.1038/1211019a0 (p. 140)
- Oldenbourg, R., Wen, X., Meyer, R. B. & Caspar, D. L. D. (1988). Orientational distribution function in nematic Tobacco-Mosaic-Virus liquid crystals measured by X-ray diffraction. *Physical Review Letters*, 61, 1851–1854. doi:10.1103/PhysRevLett.61.1851 (p. 182)
- Onsager, L. (1949). The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4), 627–659. doi:10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x issn:0077-8923 (p. 182)
- Paineau, E., Antonova, K., Baravian, Ch., Bihannic, I., Davidson, P., Dozov, I... Michot, L. J. (2009). Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(48), 15858–15869. doi:10.1021/jp908326y (p. 183)
- Prince, E. (Éditeur) (2006). Mathematical, physical and chemical tables [Tables mathématiques, physiques et chimiques]. Dans *International Tables for Crystallography* [Tables Internationales de Cristallogra-

- phie*] (Volume C, 3^e édition). West Sussex, UK : Wiley. doi:10.1107/97809553602060000103 isbn:978-1-4020-1900-5 (p. 72 et p. 131)
- Reinitzer, F. (1888). Beiträge zur Kenntniss des Cholesterins. *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly*, 9(1), 421–441. doi:10.1007/BF01516710 (p. 18, p. 21 et p. 39)
- Robinson, C. (1961). Liquid-crystalline structures in polypeptide solutions. *Tetrahedron*, 13(1–3), 219–234. doi:10.1016/s0040-4020(01)92215-x (p. 63)
- Rousseau, J.-J. & Gibaud, A. (2007). *Cristallographie géométrique et radiocristallographie* (3^e édition). Dunod. isbn:9782100527847 (p. 21)
- Shuai, M., Klitnick, A., Shen, Y., Smith, G. P., Tuchband, M. R., Zhu, C... Clark, N. A. (2016). Spontaneous liquid crystal and ferromagnetic ordering of colloidal magnetic nanoplates. *Nature Communications*, 7(1), 10394. doi:10.1038/ncomms10394 (p. 45)
- Tarasov, L. P. & Warren, B. E. (1936). X-ray diffraction study of liquid sodium. *Journal of Chemical Physics*, 4, 236–238. doi:10.1063/1.1749828 (p. 34)
- Taylor, A. (1945). *An Introduction to X-ray Metallography*. London : Chapman & Hall. (p. 128)
- Volino, F., Dianoux, A. J. & Hervet, H. (1977). Incoherent neutron quasi-elastic scattering (NQES) as a tool to study molecular ordering in liquid crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 38(1), 125–140. doi:10.1080/15421407708084380 (p. 144 et p. 146)
- Vorländer, D. (1906). Ueber krystallinisch-flüssige Substanzen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 39(1), 803–810. doi:10.1002/cber.190603901126 issn:1099-0682 (p. 18)
- (1907a). Substanzen mit mehreren festen und mehreren flüssigen phasen. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(2), 1415–1432. doi:10.1002/cber.19070400225 issn:1099-0682 (p. 18)
- (1907b). Über polymorphie der flüssigkeiten. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 40(4), 4527–4537. doi:10.1002/cber.19070400496 issn:1099-0682 (p. 18)
- Vorländer, D. & Gahren, A. (1907). Entstehung krystallinischer Flüssigkeiten durch Mischung von Substanzen. *Berichte der deutschen chemi-*

- schen Gesellschaft*, 40(2), 1966–1969. doi:10.1002/cber.190704002100
issn:1099-0682 (p. 18)
- Vroege, G. J., Thies-Weesie, D. M. E., Petukhov, A. V., Lemaire, B. J. & Davidson, P. (2006). Smectic liquid-crystalline order in suspensions of highly polydisperse Goethite nanorods. *Advanced Materials*, 18, 2565–2568. doi:10.1002/adma.200601112 (pp. 184–186)
- Warren, B. E. (1969). *X-ray diffraction*. Redding, MA : Addison-Wesley. isbn: 9780201085242 (p. 21, p. 66 et p. 87)
- (1990). *X-ray diffraction*. New York : Dover Publications. isbn: 9780486663173 (p. 21, p. 66 et p. 87)
- Watson, J. D. & Crick, F. H. C. (1953). Molecular structure of nucleic acids. *Nature*, 171(4356), 737–738. doi:10.1038/171737a0 (p. 185)
- Wiegeleben, A., Richter, L., Deresch, J. & Demus, D. (1980). Calorimetric Investigation of some Homologous Series with a High Degree of Smectic Polymorphism. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 59(3–4), 329–339. doi:10.1080/00268948008071432 (p. 161)
- Yoneda, Y. (1963). Anomalous Surface Reflection of X Rays. *Physical Review*, 131, 2010–2013. doi:10.1103/PhysRev.131.2010 (p. 127)
- Zocher, H. (1969a). I. Some topics of liquid crystals yet to be discussed. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7(1), 165–175. doi:10.1080/15421406908084870 (p. 182)
- (1969b). II. Nematic and smectic phases of higher order. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 7(1), 177–180. doi:10.1080/15421406908084871 (p. 182)
- Zocher, H. & Török, C. (1967). Crystals of higher order and their relation to other superphases. *Acta Crystallographica*, 22(6), 751–755. doi:10.1107/S0365110X67001495 (p. 182)

Partie II

L'état liquide

Introduction	1
Chapitre 4 Le fluide isotrope : quelques exemples	203
Chapitre 5 Les phases nématiques et cholestérique	219
Bibliographie de la partie II	287

Dans un corps pur à l'état liquide, le volume moyen occupé par chaque élément (atome ou molécule) reste comparable à celui du même élément en phase cristalline, mais ces objets élémentaires sont susceptibles de se déplacer : ils sont libres de diffuser. Dans le liquide monoatomique, la distance moyenne entre deux atomes proches voisins et le nombre de premiers voisins varient autour de valeurs moyennes caractéristiques d'un système particulier. S'il s'agit d'un liquide moléculaire, aux variations de position des centres de gravité de chaque molécule s'ajoutent des modifications de l'orientation des molécules ainsi que d'éventuels changements de conformations.

Le liquide est un état désordonné constitué d'objets tous identiques et indiscernables. Sa structure est décrite par la fonction de distribution de ces objets autour de l'un d'eux pris comme origine. Pour obtenir cette information, il faut illuminer un échantillon de la phase à étudier avec un rayonnement de longueur d'onde appropriée et analyser la répartition de l'intensité diffusée en fonction de la direction de diffusion. Cette procédure est la même, que le fluide soit isotrope ou anisotrope.

Dans le cas du liquide isotrope, la connaissance de la structure se résume à la détermination de la fonction de distribution de la densité de longueur de diffusion. Le **chapitre 4** donnera quelques exemples d'analyse des liquides purs. Nous verrons qu'il devient difficile de décrire les structures de liquides moléculaires lorsque les molécules sont de masses comparables à celles des molécules mésogènes usuelles.

Dans le chapitre suivant, nous aborderons le cas des fluides anisotropes en se restreignant à la phase nématique. Il faut distinguer les phases thermotropes, qui sont des liquides anisotropes moléculaires, des suspensions colloïdales anisotropes. Dans le premier cas, la connaissance de la structure se résume à la connaissance de la fonction de distribution de la matière dans les directions de symétrie de la phase et à la statistique de répartition des axes de symétrie de la molécule (degré d'ordre orientationnel).

Dans le cas des suspensions colloïdales, on cherche à déterminer la fonction de distribution des centres de gravité des agrégats ainsi que la fonction de distribution d'axes privilégiés. La concentration des objets est un facteur important jouant sur ces fonctions de distribution. Un autre élément important peut être la détermination de la forme et des dimensions des objets.

Chapitre 4

Le fluide isotrope : quelques exemples

Les constituants des mésophases sont des molécules complexes formées de plusieurs types d'atomes différents. De plus, ces molécules sont en général déformables. En conséquence, il est difficile de donner une image précise de la structure de leurs phases liquides. Cependant, ces molécules sont en grande majorité de nature organique et leur architecture répond à un schéma général. Ces similarités se retrouvent dans les caractères communs aux fonctions de diffraction de ces phases fluides. Avant de décrire la fonction de diffraction de la phase isotrope d'une molécule mésogène, nous allons faire un retour sur le problème des relations entre la distribution de l'intensité diffusée et la structure du liquide. Partant du cas simple du liquide monoatomique, nous allons passer en revue les caractéristiques de quelques fluides moléculaires constitués de molécules rigides ou déformables.

4.1 Quelques fluides simples

Fluides atomiques : métaux et gaz rares ; fluides moléculaires « simples » : l'eau et le benzène

Dans ce premier paragraphe, nous avons regroupé deux classes de liquides : monoatomiques et moléculaires, qui vont pouvoir être traitées de manières très semblables.

Le liquide monoatomique est bien évidemment le liquide le plus simple que l'on puisse concevoir : la fonction de distribution qui décrit la structure est celle des centres de gravité des atomes (Hansen & McDonald, 2013). Cette fonction de distribution est obtenue par une analyse des données expérimentales (mesure de la dépendance de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion). Pour cela, il est logique de normaliser l'intensité diffusée en prenant comme référence l'intensité diffusée par atome dans l'état gazeux (facteur de diffusion atomique). En effet, l'intégrale du pouvoir diffusant par atome, étendue à tout l'espace réciproque, ne dépend pas de l'état d'organisation du système (Guinier, 1956).

Le pouvoir diffusant total comporte une composante cohérente I_c et une composante incohérente I_i . La section efficace de diffusion incohérente

(Compton pour les rayons X ou due au désordre de spin nucléaire pour les neutrons) dépend uniquement de la composition atomique. Cette contribution est tabulée (Bacon, 1975 ; Prince, 2006). Il faut donc soustraire la composante incohérente puis considérer le rapport $A \times S(Q) = \frac{I_c(Q)}{f^2(Q)}$ où $f(Q)$ est le facteur de diffusion atomique, $S(Q)$ le pouvoir diffusant unitaire et A est une constante de normalisation. Lorsque le module du vecteur de diffusion est très grand, ce pouvoir de diffusion tend vers l'unité. Par conséquent,

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} \frac{I_c(Q)}{f^2(Q)} = A. \quad (4.1)$$

En inversant l'équation 2.59 (cf. chapitre 2), on obtient la relation de Zernike et Prins (1927) : (Guinier, 1956)

$$[g(r) - \langle g(r) \rangle] = \frac{1}{2\pi r} \int_0^\infty dQ Q \sin Qr [S(Q) - 1]. \quad (4.2)$$

Il est clair qu'une bonne évaluation des grandeurs A et $I_c(Q)$ dépend de la précision des mesures de l'intensité diffusée dans la région des grands angles, alors qu'en diffraction des rayons X, la contribution cohérente est faible dans ce domaine.

La probabilité $G(r) dr = g(r) 4\pi r^2 dr$, qui donne le nombre moyen d'atomes situés entre les sphères de rayon r et $r + dr$ centrées sur un atome origine, est obtenue par transformée de Fourier de la fonction $S(Q)$:

$$G(r) = \int dQ e^{iQr} S(Q). \quad (4.3)$$

Remarquons que la transformation de Fourier ne peut se faire que si la fonction $S(Q)$ est définie pour toute valeur de Q . Mais la détermination expérimentale de la fonction $I_c(Q)$ ne se fait que sur un intervalle limité ($0 \leq Q \leq Q_{\max}$), ce qui a pour conséquence d'introduire des oscillations de la fonction $G(r)$ sans signification physique. On est donc amené à extrapoler la fonction $S(Q)$ pour $Q > Q_{\max}$ mais ceci peut toutefois créer d'autres artefacts pour des valeurs de $r \leq 2\pi/Q_{\max}$. La figure 4.1 présente deux exemples d'étude structurale de liquides. Les profils d'intensité diffusée sont très similaires dans les deux cas présentés : l'argon à 84,5 K et 0,8 atm et le sodium à 373 K et 1 atm. La fonction $G(r)$ correspondante, figure 4.1 bas, montre un premier pic bien marqué qui rend compte de la distribution des atomes premiers voisins d'un atome pris pour centre. Dans l'argon, il y a environ 10,5 atomes premiers voisins situés à une distance moyenne de $r_1 = 0,38$ nm de l'atome central. Un second pic de la fonction

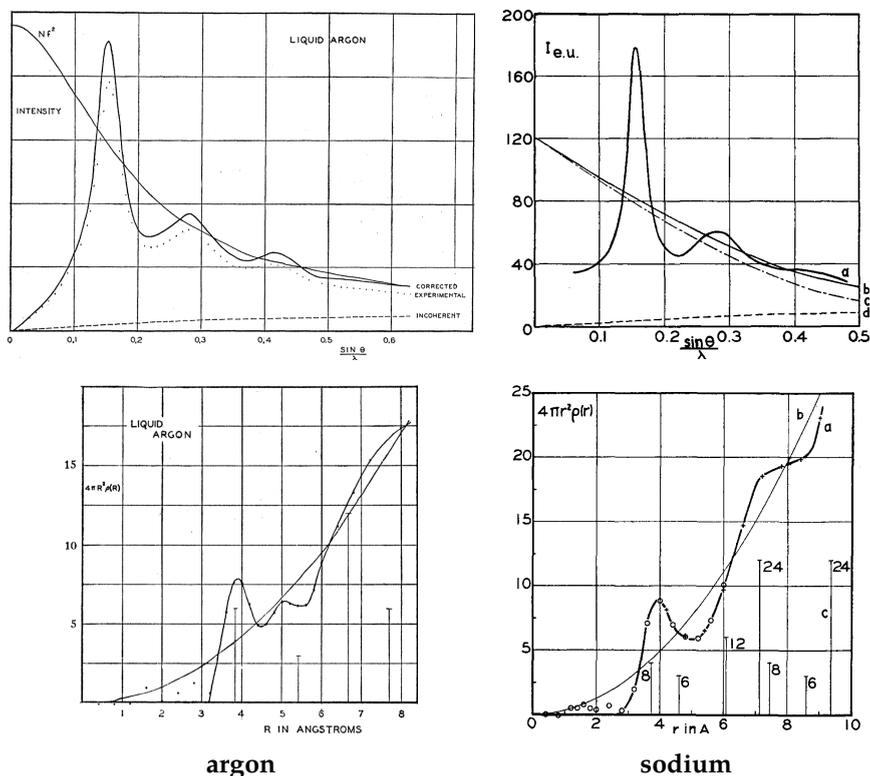


Figure 4.1 Facteur de structure (en haut) et fonction de distribution atomique (en bas) d'un liquide : argon (gauche) et sodium (droite).

Eisenstein, A. & Gingrich, N. S. (1940). The diffraction of X-rays by liquid argon. *Physical Review*, 58(4), 307–309. doi:10.1103/PhysRev.58.307 Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society ; Tarasov, L. P. & Warren, B. E. (1936). X-ray diffraction study of liquid sodium. *Journal of Chemical Physics*, 4, 236–238. doi:10.1063/1.1749828 Figure reproduite avec l'autorisation d'AIP Publishing.

$G(r)$ à $r_2 = 0,7$ nm montre que la couche de deuxièmes voisins est facilement identifiable. Pour le sodium, deux couches de proches voisins apparaissent distinctement à 0,4 et 0,73 nm. Le nombre de premiers voisins est légèrement inférieur à 10. Il est également intéressant de comparer la distance moyenne entre proches voisins r_1 à celle estimée par une application naïve de la relation de Bragg $r_B = 2\pi/Q_0$ où Q_0 est le vecteur de diffusion correspondant au premier maximum de l'intensité diffusée. Le rapport r_1/r_B n'est pas l'unité mais il est toujours légèrement inférieur et il varie entre le sodium et l'argon. Autrement dit, la relation qui lie la position du premier maximum de la fonction de diffraction et la distance entre proches voisins n'est qu'approximative. Une comparaison avec la fonction de distri-

bution des atomes dans la phase cristalline, reportée sur la **figure 4.1 bas**, montre des similitudes évidentes. Toutefois, on peut remarquer que la coordination 12 qui caractérise l'empilement compact de sphères n'est pas atteinte.

Considérons à présent un liquide constitué de molécules rigides. Puisque la molécule est indéformable, on peut connaître le facteur de structure de la molécule isolée à partir d'une analyse de la structure cristalline. Il est aussi possible de calculer le facteur de structure théorique à partir de la fonction de distribution des électrons. S'il n'y a pas de corrélations entre les orientations respectives de deux molécules proches, la structure du liquide est définie par la fonction de distribution des centres de gravité des molécules. L'analyse est alors similaire au cas du liquide monoatomique, le facteur de diffusion atomique étant remplacé par la moyenne isotrope du facteur de structure de la molécule isolée. Toutefois, l'hypothèse d'absence de corrélations orientationnelles est assez restrictive : il faut en effet que la molécule soit globulaire et n'interagisse pas de manière directionnelle avec ses voisines. Dans le cas général, la structure est décrite par une fonction de distribution qui dépend de la distance r séparant les centres des deux molécules et de leur orientation mutuelle Ω .

La fonction de répartition des électrons (pour la diffraction des rayons X) ou des noyaux (pour la diffraction des neutrons) sera plus ou moins sensible à l'anisotropie de la molécule. Ainsi, dans une molécule d'eau, la distribution des électrons autour du centre de gravité est, compte tenu du poids dominant de l'atome d'oxygène, peu anisotrope. Dans ce cas, l'analyse de la structure par rayons X n'apporte

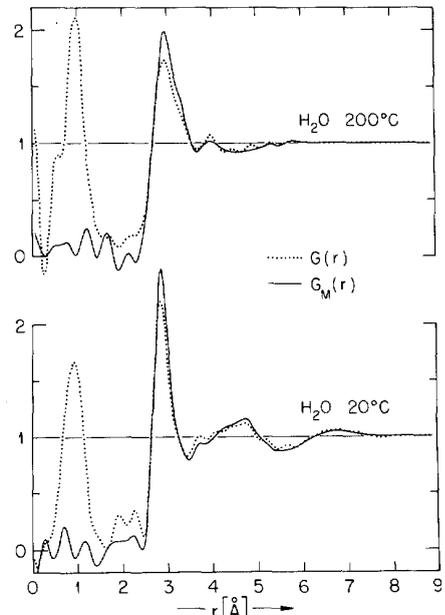


Figure 4.2 Fonctions de distribution dans l'eau à 20 °C et à 200 °C : en trait plein, fonction de distribution des paires O-O ; en trait pointillé, fonction de distribution totale modifiée. Narten, A. H. & Levy, H. A. (1971). Liquid water: molecular correlation functions from X-ray diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 55(5), 2263–2269. doi:10.1063/1.1676403 Figure reproduite avec l'autorisation d'AIP Publishing.

que peu d'information sur les corrélations d'orientation.*

On pourra donc assimiler la molécule à une sphère et, connaissant le facteur de structure moléculaire, calculer la fonction de distribution des centres des molécules, comme montré dans la **figure 4.2** (Narten & Levy, 1971). Cette fonction présente un pic marqué vers 0,28 nm. Pour la suite, il est important de noter la position du premier maximum de l'intensité diffusée puisque l'eau est l'un des composants habituels des phases lyotropes. Ce maximum correspond à un vecteur de diffusion de l'ordre de 20 nm^{-1} .

Nous allons maintenant discuter brièvement le cas du benzène liquide. En effet, ce liquide présente un double intérêt :

1. Tout d'abord, il s'agit d'une molécule rigide, d'anisotropie marquée mais de grande symétrie. Il se peut donc qu'il y ait un impact des corrélations d'orientation sur la structure du liquide.
2. De plus, les cycles phényles sont présents dans la plupart des molécules mésogènes thermotropes. Il est donc intéressant de connaître la structure du benzène liquide pour la comparer à celle du milieu aromatique dans la mésophase.

La **figure 2.23** (à la **page 126**) compare les profils d'intensité diffusée obtenus pour l'eau et pour le benzène liquide. Le contraste entre ces profils est frappant : trois maxima sont en fait observés pour l'eau aux valeurs de Q égales à 19,5, 35,7 et 54 nm^{-1} . Dans le cas du benzène, le premier pic observé à $Q = 13 \text{ nm}^{-1}$ est relativement fin et très intense. Ensuite, le profil général à Q plus grand est plus proche de celui des liquides monoatomiques (**figure 4.1**) que de celui de l'eau.

Les problèmes posés par l'analyse de la structure d'un liquide moléculaire, ici le benzène, sont résumés et illustrés par la **figure 4.3**. On voit sur la **partie 4.3a** que la fonction de distribution radiale $g(r)$, obtenue par transformée de Fourier du pouvoir diffusant, est particulièrement complexe au vu du nombre de pics et des aires de chacun d'entre eux. Remarquons toutefois que trois des quatre premiers pics de la fonction $g(r)$ (à 0,139, 0,242 et 0,280 nm) correspondent aux distances entre atomes de carbone appartenant à une même molécule. La **figure 4.3b** présente la fonction de distribution C-C aussi obtenue par Narten (1977) à partir des seules données de diffraction des rayons X. Cette distribution présente des maxima larges autour de 0,6, 1,15 et 1,6 nm ; la plus courte distance entre carbones de mo-

* L'étude par diffusion des neutrons serait alors beaucoup plus appropriée.

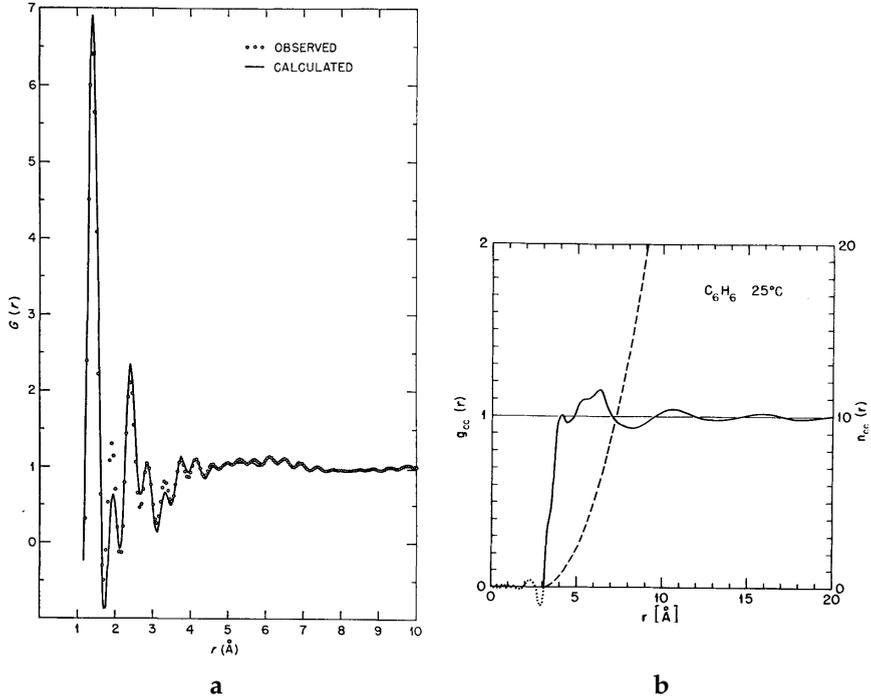


Figure 4.3 Fonction de distribution radiale dans le benzène : (a) fonction de distribution totale ; (b) fonction de distribution des paires C-C intermoléculaires. Narten, A. H. (1968). Diffraction Pattern and Structure of Liquid Benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4), 1630–1634. doi:10.1063/1.1668888 Figure reproduite avec l'autorisation d'AIP Publishing ; Narten, A. H. (1977). X-ray diffraction pattern and models of liquid benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 67(5), 2102–2108. doi:10.1063/1.435096 Figure reproduite avec l'autorisation d'AIP Publishing.

lécules proches voisines est de 0,4 nm. Pour décrire plus complètement la structure du liquide, il faudrait construire un modèle d'organisation, calculer l'intensité diffusée correspondante et la comparer au profil d'intensité obtenu expérimentalement.

Pour notre part, nous ne retiendrons de ce travail assez complexe que les deux points suivants :

1. Le maximum d'intensité observé pour $Q = 13 \text{ nm}^{-1}$ est essentiellement dû aux interférences intermoléculaires, et tout se passe comme si chaque molécule de benzène en rotation pouvait être assimilée à une sphère d'un diamètre d'environ 0,5 nm.
2. Le profil d'intensité se confond avec le facteur de structure moléculaire pour $Q \geq 80 \text{ nm}^{-1}$.

4.2 Les liquides de chaînes hydrocarbonées

Les paraffines et le polyéthylène ; les alcools et les acides gras

Les chaînes paraffiniques sont l'un des composants essentiels des phases liquides cristallines, thermotropes et lyotropes. Ces chaînes adoptent le plus souvent une configuration dite désordonnée, « fluide » ou « fondue ». Tout d'abord, nous allons essayer d'explicitier cette notion de désordre.

Considérons une paraffine linéaire C_nH_{2n+2} : la distance entre deux carbones voisins est de $0,1541 \pm 0,0003$ nm (Prince, 2006) et l'angle entre deux liaisons successives est de $111 \pm 1^\circ$ (Abrahamsson, Larson & von Sydow, 1960). À l'état cristallin, toutes les liaisons C-C sont dans un même plan et tous les enchaînements sont en configuration trans (figure 4.4b). Dans le cristal, les molécules sont disposées en couches* dont l'épaisseur croît linéairement avec le nombre de carbones n de la molécule. La disposition des groupes $-CH_2-$ est la même pour toutes les paraffines, c'est aussi celle du polyéthylène cristallin $(CH_2)_n$.

Pour les paraffines de plus de dix atomes de carbone, la phase cristalline stable à basse température se transforme en une seconde phase à plus haute température dans laquelle s'installe un désordre orientationnel des molécules autour de leur axe long. Le polymorphisme de ces phases rotatives est assez complexe car la nature et le nombre des phases observées dépendent de la longueur des paraffines et de la parité de n . La phase la plus simple est de symétrie hexagonale : la molécule est

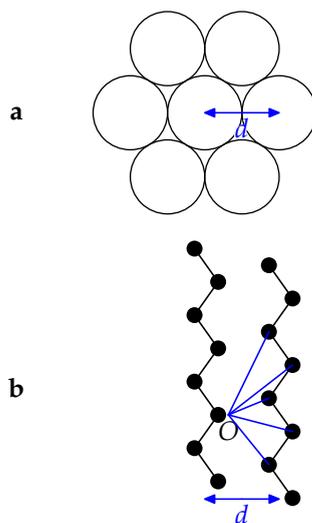


Figure 4.4 (en couleur dans la version numérique). Représentation schématique de l'organisation locale des chaînes dans les alcanes à longues chaînes : (a) chaînes parallèles en conformation trans-trans, inscrites dans des cylindres espacés de $d = 0,5$ nm, présentant eux-mêmes un ordre local hexagonal (vue de dessus) ; (b) les rayons X diffusés par un atome de carbone sur une chaîne à une position O interfèrent non seulement avec les rayons X diffusés par les atomes de carbone voisins sur la même chaîne mais aussi avec ceux diffusés par les atomes de carbone des chaînes proches voisines (voir aussi Warren, 1933).

* Notons que cette structure implique que les groupes méthyles terminaux se rassemblent, de par leur plus grand volume moléculaire, dans des plans équidistants.

alors assimilable à un cylindre de section circulaire d'un diamètre de 0,5 nm (voir **chapitre 6, Tome II**).

Le profil de diffraction des paraffines fondues est le même quelle que soit la longueur de la molécule (pour $n \geq 8$) : il présente un pic dont le maximum se situe à $2\pi/0,52 \text{ nm}^{-1}$ (**figure 4.5a**). Cela signifie que la fonction de diffraction reflète essentiellement les interférences entre groupes $-\text{CH}_2-$ voisins. Ainsi, Warren (1933) a montré qu'il est aisé de modéliser le profil de diffraction des paraffines. Pour cela, il considère (**figure 4.4a**) un agrégat hexagonal de sept molécules parallèles et distantes de 0,5 nm. Il en déduit la fonction de distribution des atomes de carbone proches voisins d'un des atomes de la chaîne centrale (**figure 4.4b**). De fait, le spectre de diffraction calculé à partir de cette fonction de distribution rend bien compte des résultats expérimentaux (**figure 4.6**).

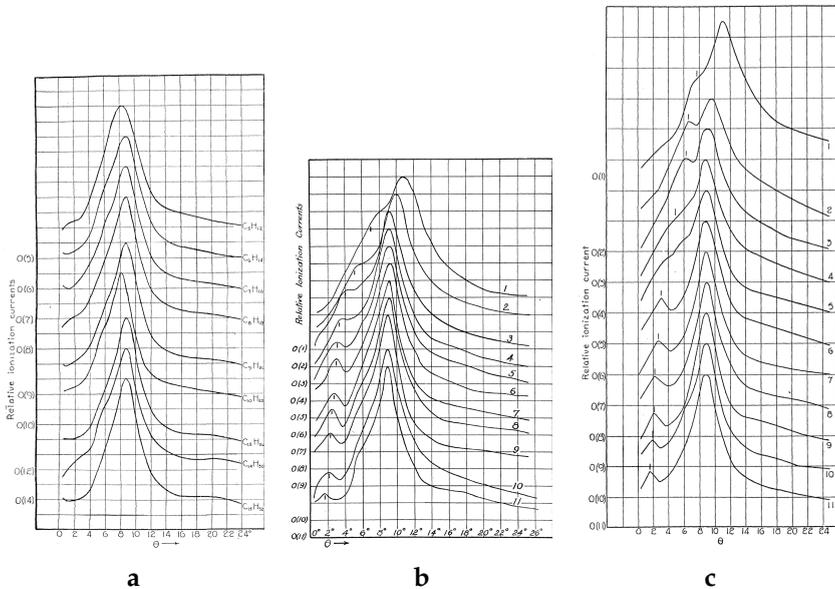


Figure 4.5 Profils d'intensité diffusée (a) des alcanes linéaires, (b) des alcools linéaires et (c) des acides gras linéaires.

Stewart, G. W. (1928). X-ray diffraction in liquid normal paraffins. *Physical Review*, 31(2), 174–179. doi:10.1103/PhysRev.31.174. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society ; Stewart, G. W. & Morrow, R. M. (1927). X-ray diffraction in liquids: primary normal alcohols. *Physical Review*, 30(3), 232–244. doi:10.1103/PhysRev.30.232. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society ; Morrow, R. M. (1928). The diffraction of X-rays in liquid normal monobasic fatty acids. *Physical Review*, 31(1), 10–15. doi:10.1103/PhysRev.31.10. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

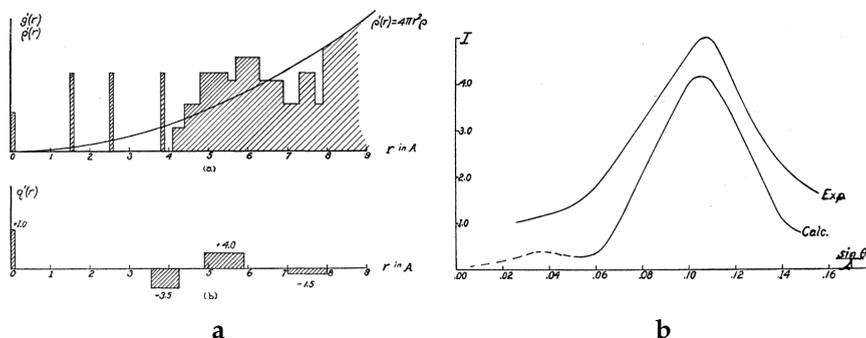


Figure 4.6 Modélisation du facteur de structure des alcanes liquides. (a) Distribution de la densité radiale autour d'un atome de carbone quelconque estimée d'après la **figure 4.4b** ; (b) comparaison entre le profil d'intensité mesuré et celui correspondant à la fonction de distribution calculée en (a).

Warren, B. E. (1933). X-ray diffraction in long chain liquids. *Physical Review*, 44(12), 969–973. doi:10.1103/PhysRev.44.969. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

Cette analyse appelle quelques remarques. Il est intéressant de considérer le premier et seul pic marqué de la quantité $G'(r) = G(r) - 4\pi r^2 \rho_0$ où $G(r)$ est la fonction de distribution radiale de la densité et ρ_0 la densité moyenne. Ce pic se situe à une distance entre 0,49 et 0,59 nm. Il suffit que les sept chaînes de l'agrégat soient parallèles sur une longueur de 0,5 nm environ pour que l'hypothèse faite par Warren (1933) soit valable, ce qui est le cas en général. En revanche, la distribution angulaire des segments joignant l'atome central à ses proches voisins s'avère assez large ($\pm 25^\circ$). Nous reviendrons sur ce dernier point dans les chapitres suivants.

Une dernière source de désordre pour origine les mouvements intramoléculaires. Une étude des énergies de configurations d'une chaîne paraffinique linéaire montre que si la conformation trans observée dans la phase cristalline est la plus stable, il existe néanmoins des conformations dites gauches d'énergies voisines qui s'écartent de la géométrie en zig-zag planaire. La proportion de ces conformations gauches augmente avec la température. Ceci a pour effet d'augmenter la flexibilité globale et de diminuer la longueur apparente de la chaîne (distance entre les deux méthyles terminaux). Pour caractériser la flexibilité de la chaîne, on étudie les corrélations entre les orientations de deux liaisons C_m-C_{m+1} et C_n-C_{n+1} appartenant à une même chaîne. Plus la distance $n - m$ est grande, moins les directions de ces liaisons sont corrélées et plus la distribution des longueurs C_m-C_n est large. Il est ainsi possible de définir une longueur de corrélation d'orientation dite longueur de persistance qui sera d'autant plus courte que la pro-

portion de conformations gauches sera élevée.

Nous avons vu que l'ordre local dans une paraffine linéaire liquide est le même que dans le polyéthylène, pourvu que cette paraffine soit de longueur suffisante. Il n'est donc pas possible d'extraire la fonction de distribution des groupes méthyles terminaux de la fonction de distribution globale. Ces groupes ont une densité inférieure à la densité moyenne mais sont répartis de manière homogène dans le liquide. Autrement dit, les énergies d'interaction ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), ($-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) et (CH_3-CH_3) sont comparables. Il n'en est pas de même si on remplace l'un des méthyles terminaux par un groupe polaire.

Ainsi, les spectres de diffraction des alcools ($\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}-\text{CH}_2\text{OH}$) et des acides gras linéaires ($\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}-\text{COOH}$) (**figure 4.5b et c**) se différencient nettement du spectre des paraffines. En effet, si l'on retrouve le pic de diffraction typique de la paraffine, celui-ci est flanqué d'un second pic situé à plus petits angles de diffraction. Ce second pic est même observé pour le méthanol ou l'acide formique. Le maximum d'intensité se déplace vers les petits angles lorsque la longueur de la molécule augmente ; simultanément, son intensité diminue en comparaison de celle du pic caractéristique

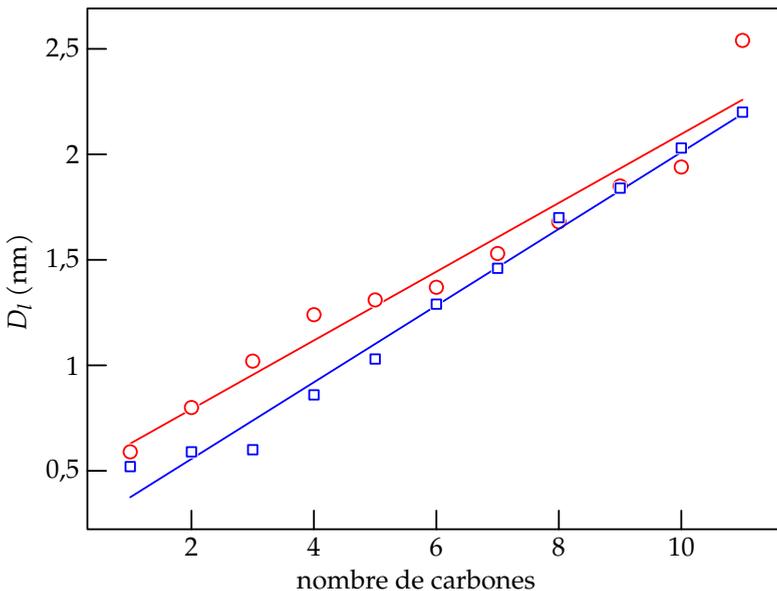


Figure 4.7 (en couleur dans la version numérique). Variation de la distance D_l en fonction du nombre l d'atomes de carbone de la molécule pour les alcools (cercles rouges/gris clair) et les acides gras (carrés bleus/gris foncé). $D_l^{-1} = 2 \sin \theta_m / \lambda$, où θ_m est l'angle de diffraction correspondant au maximum d'intensité diffusée observé à petits angles.

du milieu paraffinique. De plus, les spectres de diffraction des alcools et des acides gras de même nombre de carbones sont très semblables.

La **figure 4.7** représente la variation de la distance correspondant au second pic (calculée par la formule de Bragg) avec le nombre n de carbones (pour $n \leq 11$). On obtient une variation linéaire dans le cas des alcools comme dans celui des acides gras. La pente est de 0,2 nm par carbone pour les acides gras et de 0,18 nm par carbone pour les alcools. Ceci suggère que les groupes polaires forment des agrégats, séparés par une double épaisseur de chaînes paraffiniques en configuration étirée. Morrow (1928) ; Stewart et Morrow (1927) ont interprété leurs résultats en supposant un état « cybotactique », terme qui a ensuite été repris dans le cas de certaines mésophases.* De manière plus explicite, on peut dire que les molécules d'alcools ou d'acides gras sont assez organisées dans le liquide pur, formant ainsi, très localement, une bicouche, rappelant dans une certaine mesure le cas des détergents.

Les spectres de diffraction des alcools et des acides gras illustrent parfaitement la tendance à la ségrégation qui peut exister entre groupes hydrophobes et hydrophiles. Cette tendance va se retrouver dans les liquides isotropes de composés mésogènes.

4.3 Liquide isotrope de mésogènes thermotropes

La plupart des mésogènes thermotropes ont des spectres de diffraction analogues à ceux des acides ou des alcools à longues chaînes. En effet, ils présentent deux anneaux nettement séparés (**figure 4.8**). L'anneau extérieur (aux grands angles) est identique pour toutes les molécules appartenant à une série homologue. Pour la plupart des molécules, cet anneau extérieur a un rayon similaire à celui de l'anneau des liquides de paraffine ou du benzène (le maximum d'intensité se situe aux environs de $Q = 14 \text{ nm}^{-1}$). Le second anneau, observé aux petits angles, change de position avec la taille de la molécule (diamètre du disque ou longueur du bâtonnet). Sa largeur relative varie également. En fait, ce pic de diffraction aux petits angles est lié à une ségrégation locale de groupes spécifiques (en général les méthyles) sur des surfaces plus ou moins équidistantes.

* On note que cette notion de groupe « cybotactique » n'a pas de vrai sens physique car les agrégats sont très fluctuants et n'ont aucune frontière définie.

La portée de cette ségrégation reste limitée et la géométrie (courbure) de ces surfaces dépend de la forme de la molécule.

Néanmoins, le spectre de diffraction de certains liquides de molécules mésogènes s'écarte parfois de ce schéma général, par exemple si des interactions spécifiques (telles les interactions $\pi - \pi$ entre noyaux aromatiques) renforcent les interférences à courte distance ($< 0,4$ nm). La présence d'une composante inorganique, comme dans les polysiloxanes, entraîne aussi un profil d'intensité plus complexe.

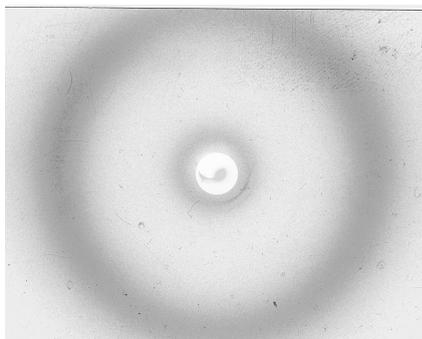


Figure 4.8 Diagramme de diffraction de la phase isotrope d'un échantillon de 5O.6 (même cliché que sur la **figure 3.6**).

Les raies fines à peine visibles, en bas à droite du piège, sont un artefact dû à la diffraction du faisceau direct par celui-ci.

4.4 La phase micellaire

La ségrégation entre les différentes composantes du système est encore plus évidente dans le cas des mélanges eau-tensioactif.

Les molécules de tensioactifs ne sont dispersées de manière homogène dans l'eau que lorsqu'elles sont très diluées. Au-delà d'un certain seuil, défini comme la concentration micellaire critique (CMC), les molécules ont tendance à se rassembler en micelles sphériques. La partie hydrophobe remplit l'intérieur de la micelle et les extrémités hydrophiles tapissent sa surface. Pour une concentration supérieure mais proche de la CMC, les micelles sont encore éloignées les unes des autres et elles sont donc distribuées au hasard. Dans ce cas, l'intensité diffusée aux petits angles ne dépend que de la structure interne de la micelle et de son environnement immédiat (c'est-à-dire, éventuellement le nuage de contre-ions qui l'entoure dans le cas de tensioactifs ioniques). On peut ainsi mesurer le diamètre de la micelle et affiner sa structure en utilisant des méthodes de marquage. En particulier, il est possible de connaître la fonction de distribution des contre-ions (Das et al., 2003). Cela a été fait avec des ions Br^- en enregistrant plusieurs courbes de diffusion avec différentes énergies de rayons X plus ou moins proches du seuil d'absorption du brome. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, le nombre de micelles croît et les distances entre micelles deviennent comparables à leurs dimensions. Le nombre moyen de molécules amphiphiles par micelle peut aussi croître avec la concentration, ce qui conduit

à une déformation de la micelle. Dans ce cas dit semi-dilué, le diagramme de diffraction ressemble au diagramme des alcools ou des acides. Il s'y superpose (en proportion du contenu en eau) le spectre de diffraction propre de l'eau. Pour décrire l'organisation des micelles, c'est-à-dire leur taille, leur forme et leur fonction de distribution, il faut analyser plus en détail le profil d'intensité diffusée aux petits angles. Le reste de la fonction de diffraction ($Q \gtrsim 5 \text{ nm}^{-1}$) correspond à l'organisation interne des milieux intra-micellaire et inter-micellaire.

Généralement, le profil de l'intensité diffusée ne présente qu'un seul pic dans la région des petits angles. Ce profil résulte du produit du facteur de forme des micelles par le facteur de structure de la solution micellaire. Dans les solutions micellaires concentrées, les micelles sont très proches les unes des autres. Autrement dit, la distance moyenne entre micelles (r_m) n'est que très légèrement supérieure au diamètre d'une micelle. La structure d'une telle solution concentrée de micelles est donc quelque peu comparable à celle d'un liquide monoatomique. Toutefois, la structure de la micelle peut se modifier au fur et à mesure qu'on augmente la proportion de tensioactif : le nombre moyen de molécules amphiphiles contenues dans une micelle peut varier ainsi que la répartition des contre-ions. Il est donc hasardeux de pousser plus loin l'analogie avec un liquide monoatomique.

Pour obtenir plus d'informations sur la forme des objets, on étudie le comportement asymptotique de l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion pour des valeurs $Q_0 \lesssim Q < 5 \text{ nm}^{-1}$ où $Q_0 = 2\pi/r_m$ (dans le domaine appelé « régime intermédiaire ») (Higgins & Benoît, 1997). Il est alors possible de discriminer entre des objets peu anisotropes et des cylindres infiniment longs (dont l'intensité diffusée présentera une simple dépendance en Q^{-1}). De plus, on peut mesurer la densité d'interfaces ou surface spécifique. Dans une première approche, on suppose que les micelles ont une forme sphérique. Il est alors facile de déterminer leur rayon à partir du rapport entre la fraction volumique de tensioactif et la surface spécifique. Cette valeur du rayon est comparée à la longueur d'une chaîne hydrophobe étirée. Lorsque cette valeur surpasse cette longueur, l'hypothèse de sphéricité des micelles n'est plus valable et il faut considérer des micelles cylindriques ou en forme de disque plat.* En ce cas, seuls le rayon du cylindre ou la demi-épaisseur du disque se comparent à la longueur des chaînes hydrophobes. Ainsi, il est possible de discriminer entre différentes

* Il existe parfois des agrégats n'ayant pas de symétrie de révolution (en forme de plaquettes ou de rubans). Cependant, ces formes sont beaucoup moins fréquentes, surtout dans les mélanges binaires tensioactifs : eau. Pour ces raisons, nous n'en parlerons plus ici.

formes d'agrégats (Bergstrom & Pedersen, 1999).

Les solutions de micelles anisotropes sont souvent observées pour des compositions et des températures proches de celles qui donnent des mésophases lyotropes. Ces mésophases peuvent être nématiques si les micelles restent de taille finie mais on peut aussi observer des empilements périodiques de lamelles ou de cylindres aux dimensions infinies. En ce cas, comme dans le cas des molécules thermotropes, les fonctions de diffraction de la phase isotrope et de la mésophase sont en fait assez semblables. Nous avons représenté un exemple de cette situation à la **figure 4.9**. Il s'agit ici d'un mélange $C_{12}EO_6:H_2O$. Lorsque la concentration en eau est de 50 %, à température ambiante, ce mélange forme une phase colonnaire hexagonale (simple) directe qui se transforme en phase micellaire isotrope vers 38 °C. Le diagramme de diffraction de cette phase isotrope présente encore deux anneaux, de largeur finie, situés aux positions des anneaux fins (100) et (110) de la phase hexagonale (simple).

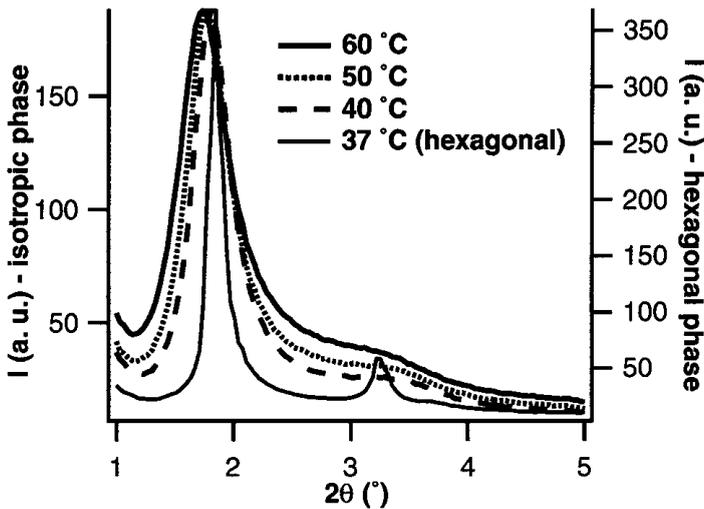


Figure 4.9 Diagramme de diffusion de la phase micellaire isotrope du mélange $C_{12}EO_6/H_2O$. Constantin, D., Oswald, P., Impéror-Clerc, M., Davidson, P. & Sotta, P. (2001). Connectivity of the hexagonal, cubic, and isotropic phases of the $C_{12}EO_6/H_2O$ lyotropic mixture investigated by tracer diffusion and X-ray scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3), 668–673. doi: 10.1021/jp002672h. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Chemical Society.

4.5 Conclusions

Cette revue succincte de la structure des liquides isotropes nous a permis de mettre en lumière quelques points qui se révéleront importants pour la compréhension de l'organisation moléculaire dans les mésophases.

L'analyse de la fonction de diffraction du liquide permet de définir une fonction de distribution atomique $g(r)$. Si nous nous limitons au spectre de diffraction des rayons X de liquides moléculaires composés essentiellement de carbone et d'hydrogène, cette fonction reflète surtout la distribution des atomes de carbone. Les deux particularités essentielles de cette fonction de distribution sont :

1. La fonction $G(r)$ est surtout caractéristique des distances inter-moléculaires. La structure intra-moléculaire a peu d'influence.
2. Les pics de la fonction $G(r)$ sont peu nombreux ; ils décrivent l'environnement immédiat d'une molécule. La distribution des atomes devient homogène lorsqu'on dépasse une ou deux distances intermoléculaires.

Le voisinage d'une molécule est régi par des forces à courte portée, essentiellement des forces stériques. La transition du liquide isotrope vers la phase nématique N modifie l'ordre à longue distance mais a peu d'effet sur l'environnement immédiat des molécules. Il y aura donc une très forte similitude entre les diagrammes de diffraction de ces deux phases. Nous insisterons davantage sur ce point dans le chapitre suivant.

Les suspensions isotropes de micelles ou de colloïdes présentent plusieurs échelles d'organisation : l'organisation interne à chaque sous-phase et celle qui gouverne la distribution des objets. Nous retrouverons aussi cette distinction dans la description des structures des mésophases lyotropes.

Chapitre 5

Les phases nématiques et cholestérique

Ce chapitre est consacré à l'analyse structurale des phases nématiques et cholestérique. En effet, à l'échelle moléculaire, ces deux phases ont des structures semblables. Elles sont le plus souvent thermotropes, les molécules de base étant soit des molécules simples de masse molaire comprise typiquement entre 100 et 1000 g/mol, soit des polymères. Mais il existe aussi quelques exemples de phases lyotropes nématiques et cholestérique. Parmi celles-ci, nous distinguerons le cas des micelles de dimensions finies de celui des solutions de polymères semi-rigides considérés, le plus souvent, comme infiniment longs. Les premières seront comparées aux petites molécules thermotropes et les seconds seront traités dans la dernière section de ce chapitre, consacrée aux phases nématiques de polymères (thermotropes et lyotropes).

5.1 Propriétés de symétrie de la phase nématique

Ordre orientationnel à longue portée et propriétés physiques.

Les propriétés de symétrie des phases nématiques décrites brièvement dans le **chapitre 1** sont définies pour une phase idéale. Pour les établir, il faut donc disposer d'échantillons sans défauts, appelés monodomains. Remarquons néanmoins qu'il n'est pas toujours aisé de déterminer complètement la symétrie de la phase même lorsqu'on dispose d'échantillons parfaitement alignés.

Toute phase nématique est définie par deux conditions :

- **Il n'y a pas de corrélations de position à grande distance dans quelque direction que ce soit (ordre liquide à 3 dimensions).**

Ce point se vérifie assez facilement par une expérience de diffraction. Il s'agit d'explorer tout l'espace réciproque en faisant varier l'orientation de l'échantillon dans le faisceau. Si on n'observe aucun pic fin analogue aux pics de Bragg observés dans une phase cristalline, il y a absence d'ordre de position à longue portée.* En cela, le diagramme de diffrac-

* Souvent, l'observation dans un microscope optique entre polariseurs croisés permet d'attester

tion du nématique est semblable à celui du fluide isotrope.

– **Il existe un ordre orientationnel à longue portée.**

Dans le cas d'un monodomaine nématique, cet ordre est le même en tout point. Dans la phase cholestérique, l'ordre orientationnel s'étend à longue portée, mais n'est pas uniforme.

L'ordre orientationnel de la phase nématique est décrit par un groupe de symétrie ponctuel. La détermination de tous ses éléments de symétrie s'appuie sur trois types d'observation :

1. *L'examen des propriétés physiques macroscopiques*

Il s'agit d'observer la réponse à une sollicitation physique car, en vertu d'un principe établi par Curie (1894), la symétrie de l'effet ne peut être inférieure à la symétrie de la cause.

Dans leur grande majorité, les matériaux mésomorphes sont transparents et peuvent donc être classés selon leurs propriétés optiques : les matériaux optiquement isotropes, les matériaux biréfringents uniaxes et les matériaux biréfringents biaxes. Les observations sous microscope polarisant d'une fine couche de la substance permettent aisément de distinguer les matériaux optiquement isotropes de ceux qui sont biréfringents. Pour savoir si l'on a affaire à une substance uniaxe ou biaxe, il faut pouvoir disposer d'un échantillon monodomaine (d'orientation homogène) assez épais (Born & Wolf, 1999).^{*} On utilise généralement une optique plus complexe (techniques dites conoscopiques). Il faut aussi tenir compte du fait que les phases fluides peuvent se déformer sous l'action d'une force extérieure ; en ce cas, la symétrie apparente pourra être inférieure à celle d'un échantillon libre de toute contrainte. La distinction entre isotrope, uniaxe et biaxe ne suffit pas à déterminer toutes les propriétés de symétrie. Elle définit seulement l'appartenance à une classe de groupes ponctuels. Pour lever l'ambiguïté, il faudra donc examiner d'autres propriétés.

2. *L'étude de la dynamique locale*

Elle permet de caractériser les mouvements de réorientation des molécules et, par conséquent, de déterminer la symétrie moyenne au niveau

de l'absence de tout ordre périodique positionnel grâce à l'aspect des défauts présents dans la préparation.

^{*} L'épaisseur doit être d'autant plus grande que la biréfringence est faible.

moléculaire. Ainsi, la plupart des molécules allongées se réorientent rapidement en phase nématique par rotation autour de leur axe d'allongement.

Cette dynamique locale a été largement examinée par résonance magnétique nucléaire (Dong, 1997 ; Emsley, 1985 ; Luckhurst & Gray, 1979 ; Luckhurst & Veracini, 1994). De plus, par diffusion inélastique incohérente des neutrons, on peut mesurer le facteur de structure incohérent quasi élastique (INQES) qui renseigne sur la trajectoire des atomes d'hydrogène (Hervet, Dianoux, Lechner & Volino, 1976). Il faut comparer le facteur de structure expérimental à celui calculé pour différents cas, ce qui permet de faire la distinction entre un atome qui occuperait successivement les deux extrémités d'un segment linéaire ou les sommets d'un polygone régulier (à trois, quatre ou six sommets — **figure 5.1**). Cependant, on ne pourra pas faire de différence entre ce dernier cas et un mouvement circulaire uniforme. Notons que les éléments de symétrie de la molécule en mouvement sont inclus dans le groupe de symétrie de la phase.*

3. *Les méthodes de diffraction*

Ces méthodes ont l'avantage de sonder la phase à des échelles allant de celle de la molécule à celle de l'échantillon et peuvent infirmer ou confirmer les hypothèses basées sur les techniques précédentes. Il est ainsi possible de déterminer si les symétries des fonctions de distribution reflètent bien la symétrie de l'échantillon supposé monodomaine, et aussi de vérifier si les molécules anisotropes (par exemple en forme de plaquettes) s'organisent bien de manière anisotrope. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion sur les nématiques de basse symétrie comme le nématique N_{bx} biaxe.

Enfin, il nous faut discuter aussi de l'éventuelle polarité des phases nématiques. Les observations optiques, comme les expériences de diffraction des rayons X, ne permettent pas de savoir si les phases sont polaires. Par ailleurs, les techniques qui décèlent les mouvements de réorientation des molécules ne détectent que les mouvements suffisamment rapides. La question est de savoir si des molécules dissymétriques (les deux extrémités du bâtonnet ou les deux faces du disque étant différentes) peuvent se retourner

* Il peut s'y ajouter d'autres éléments de symétrie liés à la répartition des molécules. Par exemple, lorsque les molécules en forme de plaquettes s'associent entre elles pour former des agrégats à symétrie ternaire ou quaternaire.

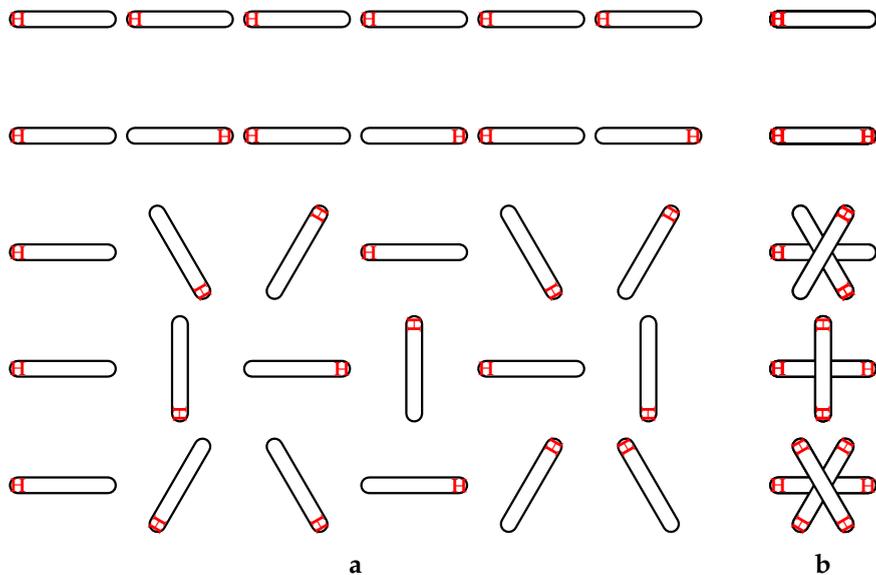


Figure 5.1 Représentation de différents types de désordres d'une section de molécule portant un atome d'hydrogène (H en rouge). (a) Sur chaque ligne sont représentées les orientations prises par la section au cours du temps ainsi que (b) la figure formée par l'ensemble des positions de l'atome d'hydrogène. Le facteur de structure quasi élastique incohérent est la traduction en diffraction de cette figure.

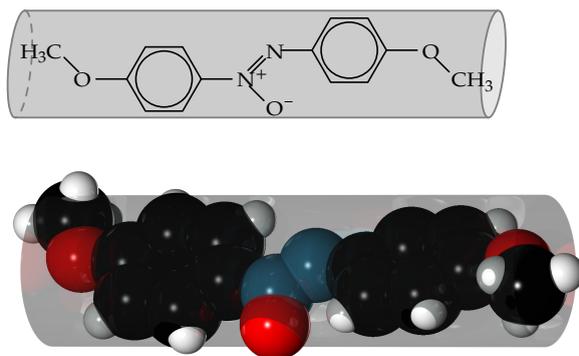


Figure 5.2 Para-azoxyanisole (PAA) ; $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ IUPAC : 1-méthoxy-4-[(Z)-(4-méthoxyphényl)-NNO-azoxy]benzène.

Formule chimique (haut) et modèle moléculaire (bas) obtenu à partir de la structure cristalline (Bernal & Crowfoot, 1933 ; Krigbaum, Chatani & Barber, 1970). La molécule en rotation autour de son axe principal peut être représentée par un cylindre de révolution (en grisé) de diamètre 0,47 nm (Delord & Malet, 1974) et de longueur 1,68 nm correspondant au volume moléculaire moyen dans la phase nématique N.

tête à queue ou face pour face. Autrement dit, existe-t-il une phase nématique ferroélectrique ?

Toute molécule dissymétrique porte un dipôle électrique si faible soit-il. Si les molécules ne se retournent pas, les dipôles de molécules voisines pointent à peu près dans la même direction, et les dipôles s'ajoutent les uns aux autres. Ainsi, un monodomaine porterait alors un dipôle électrique en l'absence de champ électrique. Or, il ne semble pas que de telles phases nématiques polaires aient été mises en évidence.* De plus, si l'on produisait un monodomaine nématique ferroélectrique constitué de molécules polaires, les fortes fluctuations présentes en phase nématique le détruiraient rapidement. La phase nématique est donc centrosymétrique.

La plupart des phases nématiques sont optiquement uniaxes et, en général, l'axe de plus grande symétrie est un axe de rotation d'ordre infini (symétrie $D_{\infty h}$). Il existe néanmoins quelques exemples de phase nématique biaxe (N_{bx}) de symétrie D_{2h} .

5.2 La phase nématique uniaxe de molécules allongées : un exemple d'analyse de structure

Ordre des centres de masse ; ordre d'orientation ; organisation parallèlement au directeur, fonctions de distribution ; diagramme de diffraction d'un monodomaine, fonction de distribution de densité perpendiculairement au directeur, fonction de distribution orientationnelle et paramètre d'ordre nématique, fonction de distribution de densité parallèlement au directeur.

Comme nous l'avons dit en introduction, la phase nématique N thermotrope est généralement constituée de molécules en forme de disque ou de bâtonnet. Les phases nématiques constituées de molécules plates sont peu nombreuses, d'une part, parce que les molécules en forme de disque ne constituent qu'une faible fraction des molécules mésogènes répertoriées, et d'autre part, parce que beaucoup d'entre elles ne sont pas nématogènes.†

Nous prendrons donc comme exemple la phase nématique N uniaxe constituée de molécules allongées. Après une description détaillée de cette phase, nous reviendrons sur les caractères qui permettent de distinguer les différentes sortes de nématiques.

* Toutefois, un contre-exemple a très récemment été décrit (Chen et al., 2021).

† Il en est de même pour les mélanges tensioactif/eau : les suspensions denses d'agrégats anisotropes formant une phase nématique sont rares.

5.2.1 Fonction de distribution sphérique

Considérons par exemple la molécule de para-azoxyanisole (PAA), **figure 5.2, p. 222**. Cette molécule présente une seule mésophase, nématique N, stable entre 118 °C et 135 °C.



Séquence 5.1 Séquence de phases du para-azoxyanisole (PAA)

On peut, dans une première approche, se poser la question de l'influence de la nature de l'organisation sur la fonction de distribution radiale $G(r)$ des positions des atomes. Pour cela, il suffit de comparer les diagrammes de diffraction du nématique N non orienté à celui du liquide isotrope : à première vue, les deux clichés de diffraction sont tout à fait semblables (**figure 5.3 haut et milieu**). Comparons les deux états de manière plus précise en examinant les oscillations de la fonction $w(r) = g(r)/\rho_0$, où ρ_0 est la densité atomique moyenne (**figure 5.4**).^{*} L'allure générale des courbes $w(r)$ est la même pour les deux phases ; toutefois, la structure du nématique N présente certains détails qui ne sont pas observés dans la phase isotrope. Ainsi, dans la phase nématique N, le pic le plus intense est situé à 0,38 nm, suivi de deux autres pics moins marqués à 0,47 et 0,52 nm. Dans la phase isotrope, ces trois pics se confondent en un seul pic triangulaire de forme asymétrique avec un maximum légèrement déplacé (0,4 nm). Cependant, ces différences pourraient être attribuées autant à l'effet de la température qu'à celui d'un changement de phase.

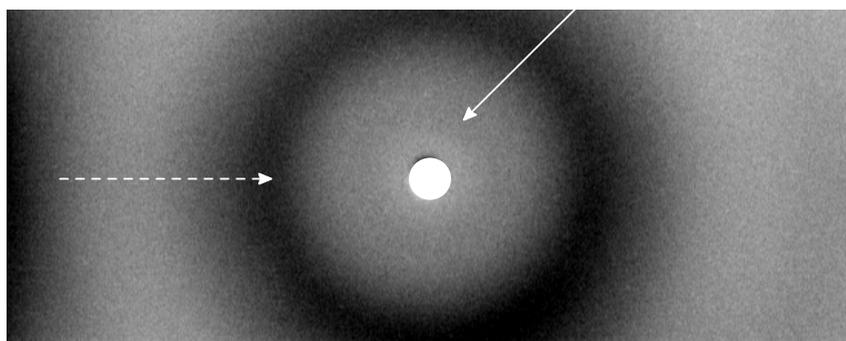
La comparaison avec la phase cristalline est aussi instructive. En effet, les trois courbes de la **figure 5.4** montrent un maximum important autour de 0,39 nm. Ainsi, le facteur de structure est maximal dans la région correspondante ($Q_{\max} \sim 2$) pour les trois phases.

5.2.2 Diagramme de diffraction d'un monodomaine : séparation des différentes fonctions de distribution

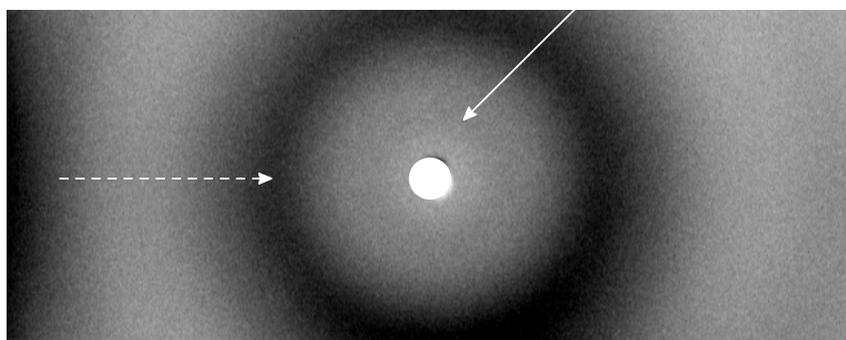
L'étude structurale de la phase nématique N ne peut donc se faire que si l'on dispose de monodomains orientés.[†] La **figure 5.3 bas** présente le diagramme de diffraction d'une phase nématique N soumise à un champ magnétique ; des arcs remplacent les anneaux complets observés en l'absence

^{*} Rappelons que les fonctions $G(r)$ et $g(r)$ sont reliées par la relation $G(r) = 4\pi r^2 g(r)$.

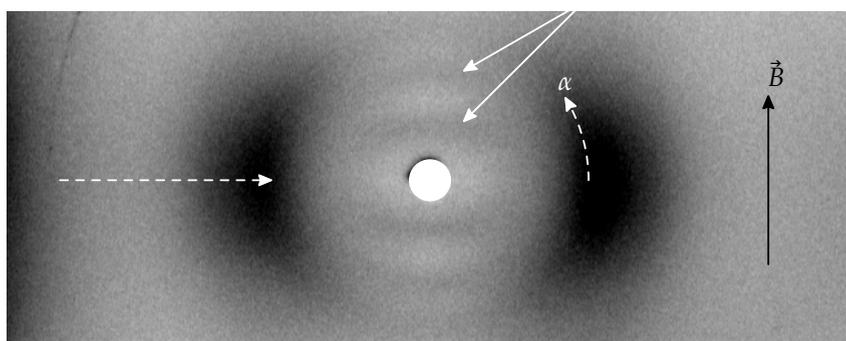
[†] Nous ne reviendrons pas ici sur les méthodes décrites dans le **chapitre 2** qui permettent d'obtenir et de contrôler la qualité du monodomaine.



isotrope



nématique N non orienté



nématique N orienté

Figure 5.3 Diagrammes de diffraction du PAA : en phase isotrope (haut), en phase nématique N non orientée (milieu), et en phase nématique N orientée par un champ magnétique \vec{B} (bas). Les flèches pleines indiquent les anneaux de diffusion aux petits angles (à peine visibles en phases isotrope et nématique N non orientée) et les flèches en pointillé indiquent la diffusion aux grands angles. La flèche noire (en bas) représente la direction du champ magnétique.

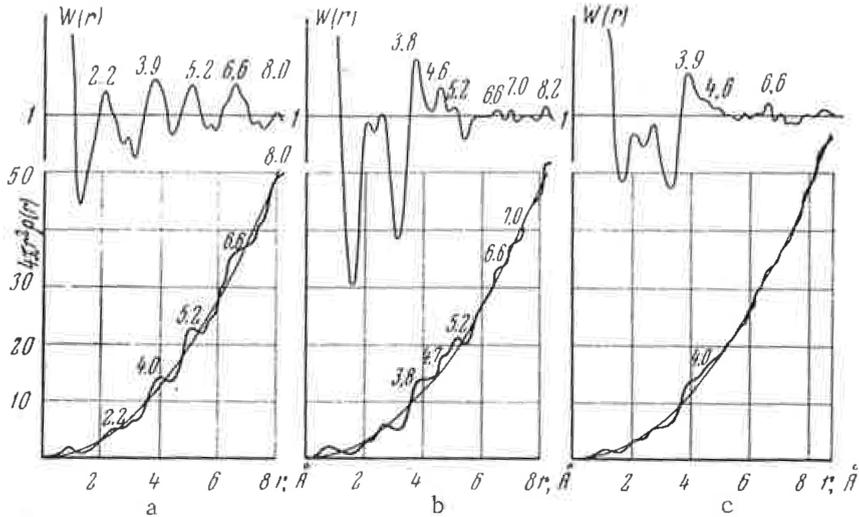


Figure 5.4 En bas, les fonctions de distribution sphérique $G(r) = 4\pi r^2 g(r)$ pour le PAA (a) à l'état cristallin, (b) en phase nématique N et (c) en phase liquide isotrope. En haut, les fonctions de probabilité $w(r) = g(r)/\rho_0$

Kosterin, E. A. & Chistyakov, I. G. (1968). Structure of liquid-crystal para-azoxyanisole in constant electric fields. *Soviet Physics Crystallography, USSR*, 13(2), 229–235.

de champ. Lorsque le faisceau incident est perpendiculaire au directeur, ces arcs forment des paires symétriques par rapport au point d'impact du faisceau sur le cliché (c'est-à-dire au centre de l'espace réciproque). On peut séparer ces arcs en deux catégories : si le maximum d'intensité est situé sur un axe parallèle au directeur, il s'agit d'arcs *méridiens*. Si le maximum d'intensité se trouve sur un axe perpendiculaire au directeur, ce sont des arcs *équatoriaux*.*

Le diagramme de diffraction est invariant par rotation de l'échantillon autour du directeur. Par conséquent, il est naturel d'utiliser un système de coordonnées cylindriques pour décrire la structure et le diagramme de diffraction correspondant. Pour se faire une image complète de la distribution de l'intensité dans l'espace réciproque, il faut mentalement faire tourner le cliché de la **figure 5.3 bas** autour de l'axe méridien. On observe généralement plusieurs paires d'arcs méridiens qui résultent donc de l'intersection de la sphère d'Ewald avec des calottes plus ou moins sphériques.

* Lorsque le faisceau incident est parallèle au directeur, les arcs méridiens ne sont pas observables et l'intensité diffractée sur les arcs équatoriaux est distribuée de manière uniforme sur des cercles centrés sur l'origine de l'espace réciproque, comme pour un échantillon non orienté.

Il n'y a en général qu'une paire d'arcs équatoriaux, ce qui correspond à un tore dans l'espace réciproque complet. La séparation est nette entre calottes méridiennes et tore équatorial. Grâce à cette séparation, il est possible de définir deux fonctions de distribution distinctes, respectivement parallèlement et perpendiculairement au directeur.

On peut utiliser un goniomètre pour faire une analyse plus précise de l'intensité diffractée. L'échantillon est placé au centre du goniomètre de telle manière que le directeur fasse un angle α avec l'axe principal du goniomètre. L'intensité diffractée est fonction de l'angle 2θ entre le bras du détecteur et la direction du faisceau incident. Si le directeur est aligné avec l'axe principal du goniomètre ($\alpha = 0$), on mesure le profil d'intensité dans le plan équatorial. Lorsque l'angle α augmente, l'allure du profil d'intensité ne change pas mais l'intensité diminue progressivement. Les profils enregistrés pour différentes valeurs de α sont donc superposables à un facteur d'échelle près (du moins tant que α reste petit, inférieur à environ 40° , pour le PAA). Lorsque cet angle α varie, on mesure l'intensité diffusée le long de l'arc équatorial qui est une portion de cercle centré sur l'origine (**figure 5.5**).

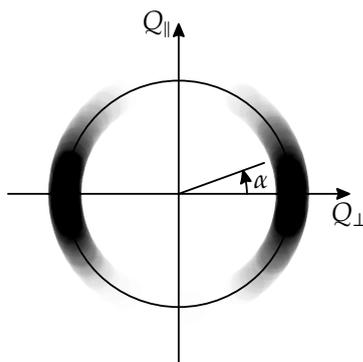


Figure 5.5 Analyse de la figure de diffraction d'un monodomaine nématique N : définition des coordonnées utilisées dans l'espace réciproque. L'axe $Q_{||}$, parallèle au directeur, est appelé axe « méridien ». Tous les axes faisant le même angle α avec le méridien sont équivalents du fait de la symétrie cylindrique de la mésophase. L'axe Q_{\perp} est perpendiculaire au directeur ; il se trouve donc dans le plan « équatorial » de l'espace réciproque.

Le profil équatorial en fonction de l'angle 2θ avec $\alpha = 0$ peut être interprété par le facteur de structure d'un petit paquet de molécules parallèles entre elles. Alors, la distribution d'intensité en arc en fonction de l'angle α résulte de la superposition des facteurs de structure de paquets ayant des orientations moyennes différentes. L'analyse reposant sur ces hypothèses est justifiée a posteriori par son efficacité.

Nous admettrons donc que la structure du nématique N est entièrement décrite par trois fonctions indépendantes :

1. une fonction de distribution de densité cylindrique axée sur le directeur qui décrit l'arrangement des molécules dans une section perpendiculaire au directeur ;

2. une fonction de distribution des orientations moléculaires ;
3. une fonction de distribution de la densité parallèlement au directeur qui est plus complexe à analyser.

Dans une image naïve du nématique, les molécules devraient être distribuées au hasard parallèlement au directeur, auquel cas le profil méridien s'identifierait au facteur de forme moléculaire. En fait, l'aspect du cliché de diffraction dans la zone méridienne est plus subtil et peut être spécifique d'un composé, voire d'une gamme de température donnée pour un même composé. Cette zone reflète certains caractères particuliers de la structure sur lesquels nous reviendrons au **paragraphe 5.2.5**.

L'analyse de la structure en trois fonctions de distribution indépendantes est basée sur les deux postulats suivants :

- Les corrélations d'orientation sont de longue portée tandis que les corrélations de position concernent seulement les proches voisines d'une molécule donnée. Autrement dit, les pics de diffraction sont larges.
- Les corrélations de positions parallèlement au directeur n'influent pas sur les corrélations de positions dans un plan perpendiculaire.

Ces postulats sont justifiés par la comparaison entre résultats expérimentaux et profils de diffraction calculés à partir de modèles.

5.2.3 Structure du nématique perpendiculairement au directeur

La mesure du profil d'intensité dans le plan perpendiculaire au directeur $I(Q_{\perp})$ permet d'accéder à la structure du nématique en projection sur le plan équatorial. Cette structure est décrite par une fonction de symétrie cylindrique $g(r_{\perp})$ qui donne la probabilité de trouver un atome à une distance donnée d'un atome origine. C'est l'image qu'on obtiendrait à l'aide d'un microscope électronique de grande résolution en regardant une fine section de nématique gelée et taillée perpendiculairement au directeur. Les deux fonctions, profil d'intensité et fonction de distribution cylindrique, sont liées par la relation :

$$2\pi r_{\perp} g(r_{\perp}) = 2\pi \rho_0 \int_0^{\infty} S(Q_{\perp}) J_0(2\pi r_{\perp} Q_{\perp}) Q_{\perp} dQ_{\perp} \quad (5.1)$$

où ρ_0 est une densité atomique moyenne, J_0 est la fonction de Bessel d'ordre 0 et $S(Q_{\perp})$ est l'intensité normalisée.

En pratique, dans tous les milieux désordonnés, qu'ils soient de symétrie sphérique ou cylindrique, on rencontre les mêmes difficultés lors de la détermination de la fonction de distribution. Ces difficultés proviennent essentiellement des approximations qu'il faut introduire pour définir $I(Q_{\perp})$ sur tout l'intervalle $0 \leq Q_{\perp} \leq \infty$, alors que les mesures se font sur un domaine restreint.

Reprenons l'exemple du PAA étudié par exemple par Delord et Malet (1974). Pour simplifier, on considère que la molécule est constituée d'une seule sorte d'atome. Cela revient à assimiler indifféremment les groupes terminaux $-\text{CH}_3$, les groupes $-\text{CH}=\text{}$ des cycles phényles, ainsi que les atomes d'oxygène et d'azote à des atomes de carbone. La fonction de distribution de densité à 132°C montre plusieurs oscillations autour de la valeur moyenne (figure 5.6). Le premier maximum important est observé pour

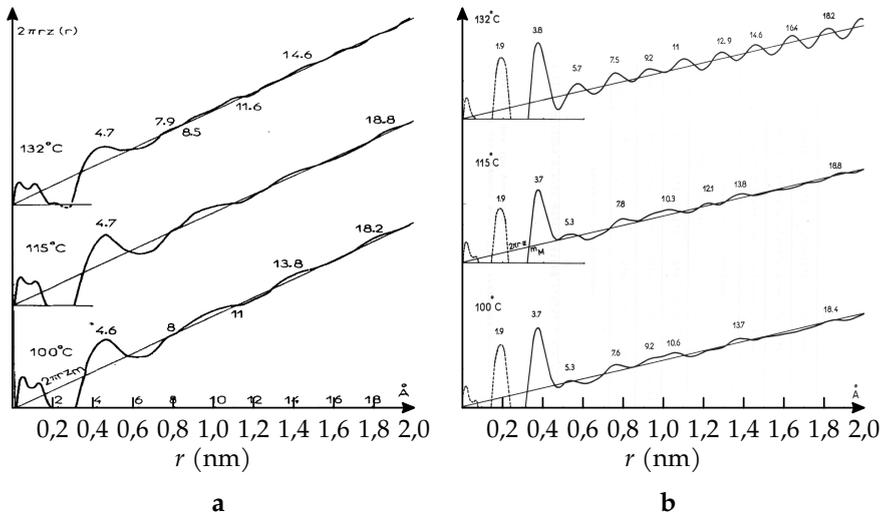


Figure 5.6 Deux méthodes d'analyse de la structure du PAA en phase nématique dans un plan perpendiculaire au directeur à trois températures : 100°C , 115°C et 132°C (de bas en haut). (a) Fonction de distribution de densité $2\pi r\rho_z(r)$. La courbe représente la probabilité de trouver un atome sur un cylindre d'axe parallèle au directeur passant par un atome origine. Cette courbe oscille de part et d'autre de la droite qui représente une densité uniforme $2\pi r\rho_{zm}$. (b) Fonction de distribution des axes moléculaires d'une assemblée de molécules supposées toutes identiques. Les deux premiers pics ($r < 0,35$ nm) sont en fait des artefacts dus au traitement des données expérimentales (effets de coupure). Dans la zone couverte par le seul pic important de la courbe a, on observe ici deux pics pour $r = 0,38$ et $0,57$ nm.

Adapté de Delord, P. (1970, juin). *Diffusion des rayons X par une phase nématique orientée* (). Montpellier. ; Delord, P. & Malet, G. (1974). Diffusion des rayons X par une phase nématique orientée. L'ordre à courte distance dans la paraazoxyanisole. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 28(3-4), 223-235. doi:10.1080/15421407408082821. Figure reproduite avec l'autorisation de l'éditeur (Taylor & Francis Ltd, <http://www.tandfonline.com>)

$r_{\perp} \approx 0,47$ nm. Les maxima suivants pour $r_{\perp} \approx 0,79, 0,92$ et $1,46$ nm sont d'amplitude de plus en plus faible. Cette succession de distances moyennes est en accord avec une image de molécules cylindriques de $0,47$ nm de diamètre, assemblées en agrégats compacts. En comparaison, les trois premières distances entre axes moléculaires dans une structure hexagonale seraient de $0,47, 0,81$ et $0,94$ nm, ce qui confirme l'hypothèse avancée sur le parallélisme des molécules voisines.

La première « couche » d'atomes de carbone s'étend de $0,35$ à $0,6$ nm de l'atome central. Cette zone est constituée par les atomes appartenant à la première couche de molécules entourant celle qui porte l'atome central. En effet, si la molécule est assimilable à un cylindre, alors les groupes méthyle terminaux et les cycles phényles sont alignés et centrés sur l'axe de ce cylindre. Les distances entre atomes de carbone appartenant à la même molécule restent largement inférieures à $0,35$ nm. Donc, aux grands angles de diffusion, l'intensité est dominée par les interférences entre atomes appartenant à la même molécule.

L'aire sous le premier pic mesure la densité linéaire atomique (parallèlement au directeur) de la première couche de coordinence. Il est ensuite facile de déterminer le nombre moyen de molécules premières voisines (nombre de coordinence). La confiance que l'on peut accorder à cette mesure de la coordinence est liée à la difficulté qu'il y a à définir l'aire d'un pic qui peut avoir une forme quelconque et qui peut n'être pas isolé des pics voisins. De ce fait, la coordinence de $5,7$ estimée par Delord et Malet (1974) s'accorde bien avec l'image d'un agrégat de molécules parallèles et de structure hexagonale. Néanmoins, cela ne signifie pas pour autant que la structure du nématique est assimilable à un empilement compact de cylindres parallèles. Les expériences de résonance magnétique nucléaire et celles de diffusion inélastique incohérente des neutrons s'accordent pour décrire une molécule en rotation rapide autour de son axe d'allongement. La molécule en rotation occupe un volume de symétrie circulaire dont le diamètre varie selon la portion de molécule considérée ; il est maximum au niveau des cycles phényles ($0,62$ nm).* Dans le cas du PAA (**figure 5.2**), seules les extrémités constituées par les groupes $-OCH_3$, soit 35% de la longueur totale, pourraient rester à peu près confinées dans un cylindre de diamètre inférieur à $0,47$ nm (**figure 5.7a**). Par conséquent, le volume occupé par une molécule qui tourne empiète sur l'espace occupé par les molécules voisines

* On note que la dimension perpendiculaire de $0,36$ nm (**figure 5.7a**) est également la périodicité d'empilement des paires de bases de l'ADN dans sa forme «B».

également en rotation. Autrement dit, les orientations de deux groupes voisins (phényle, azoxy ou méthoxy), situés dans le même plan perpendiculaire au directeur, ne sont pas indépendantes ; il existe donc forcément des corrélations d'orientation des sections de molécules voisines. La **figure 5.7b** donne un exemple de distribution des orientations moléculaires dans une section contenant un groupe de sept cycles phényles.

Cette image est compatible avec les résultats expérimentaux. Toutefois, en employant une méthode d'analyse un peu différente, on obtient des résultats différents. En effet, la fonction de distribution des axes moléculaires (matérialisés par les centres des ellipses de la **figure 5.7b**) devrait suffire à décrire la structure. Pour obtenir cette fonction, on considère que toutes les molécules sont identiques et que la symétrie globale cylindrique de la phase se retrouve au niveau moléculaire. La fonction de diffraction est le produit d'une fonction de forme de l'objet par une fonction d'interférence entre les axes des objets. Puisque la molécule réelle n'a pas cette symétrie cylindrique, il faut lui substituer une molécule moyenne en rotation autour d'un axe privilégié. Il est clair que cela revient à ignorer les corrélations d'orientation des molécules dans le plan perpendiculaire au directeur. Par ailleurs, pour définir le facteur de forme, il faut définir l'axe de rotation à l'échelle moléculaire, ce qui n'est pas aussi simple qu'il y paraît à première vue. Pour bien comprendre combien cette approche est différente, comparons la fonction de distribution des axes moléculaires (**figure 5.6b**)

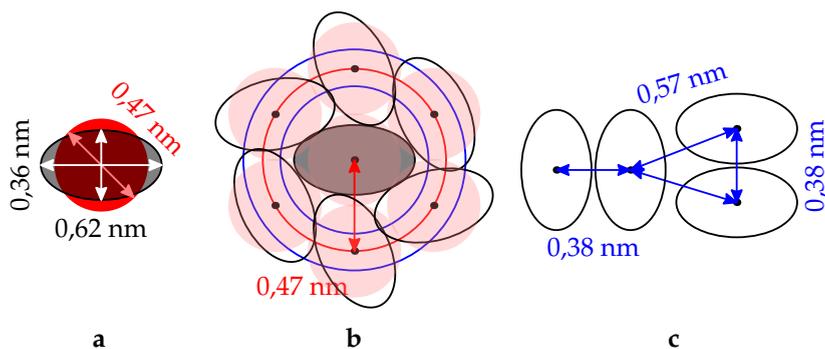


Figure 5.7 (a) Représentations schématiques de la section de la molécule perpendiculairement au directeur. En rouge : surface moyenne occupée par une molécule en rotation, en noir : section instantanée au niveau d'un cycle phényle. (b) Représentation schématique d'une molécule centrale (en gris) et de ses six plus proches voisines ; ce modèle est compatible avec la courbe de la **figure 5.6a**. La distance entre proches voisines est de 0,47 nm (cercle rouge) ; la zone de grande densité est contenue dans la couronne limitée par les cercles (en bleu) de rayons 0,38 et 0,57 nm (Delord & Malet, 1974). (c) Distance séparant les axes des molécules voisines dans deux configurations extrêmes compatibles avec la courbe de la **figure 5.6b**.

à la fonction de distribution atomique obtenue à partir des mêmes données expérimentales (**figure 5.6a**). Au-delà d'une distance de 0,7 nm, c'est-à-dire au-delà de la première couche de coordinence, les deux courbes sont similaires. De fait, les maxima correspondent à peu près aux mêmes valeurs de r_{\perp} . En revanche, la différence est frappante dans le domaine $r_{\perp} \leq 0,7$ nm : la fonction de distribution atomique ne montre qu'un seul pic dans cette région alors qu'il y a deux maxima de la fonction de distribution des axes moléculaires pour $r_{\perp} = 0,38$ et 0,57 nm. La présence d'un premier pic, fin et de grande amplitude, à 0,38 nm vient contredire l'hypothèse d'absence de corrélations. En effet, la distance entre axes moléculaires de 0,38 nm correspond au cas où les cycles phényles de deux molécules voisines sont dans des plans parallèles puisque la distance d'approche est égale à l'épaisseur d'un cycle. La distance de 0,57 nm correspond au cas où les plans des noyaux phényles proches voisins sont à peu près perpendiculaires entre eux. Un petit amas rassemblant ces deux types de configurations est représenté à la **figure 5.7c**.

Une autre manière d'illustrer la contradiction entre ces deux approches consiste à reporter sur la **figure 5.7b** trois cercles concentriques de rayons 0,38, 0,57 et 0,47 nm autour de la molécule centrale de l'agrégat : si on dispose les axes des six molécules voisines sur le cercle de rayon 0,47 nm, les orientations respectives des sections moléculaires restent nécessairement proches de celles représentées sur cette figure. On ne peut rapprocher une de ces molécules que si son orientation est modifiée (pour éviter un recouvrement) ; à l'inverse, si on éloigne une des molécules proches voisines, l'espace libéré lui permet de tourner et donc de s'orienter différemment.

Pour conclure sur ce point, on peut remarquer que si la fonction de distribution des axes moléculaires apparaît comme l'information structurale essentielle, l'obtention de cette information à partir des données expérimentales s'avère délicate et les conclusions que l'on pourrait en tirer sont à considérer avec précaution.

En fait, il serait possible d'affiner notre connaissance de la structure en comparant les figures de diffusion obtenues avec un faisceau de neutrons sur un échantillon deutéré avec celles obtenues avec un faisceau de rayons X. Les figures de diffusion de neutrons sur des échantillons de PAA deutéré sont d'aspect très différent, puisque l'intensité atteint son maximum pour un module du vecteur de diffusion $Q = 18 \text{ nm}^{-1}$ au lieu de 14 nm^{-1} en rayons X (Pynn, 1975 ; Pynn, Otnes & Riste, 1972). Néanmoins, l'analyse des résultats s'est concentrée sur la contribution à la diffusion des corrélations intramoléculaires et non sur l'impact de la modification du facteur de diffusion

moléculaire sur le spectre de diffusion (Cvikl, 1978).

La comparaison avec des modèles préétablis constitue une troisième voie (plus marginale) d'approche de la structure de la phase nématique, susceptible de fournir une image plus réaliste. Cette voie a été développée par Chistyakov (1975) et nous allons l'évoquer très rapidement. Étant donné les propriétés de symétrie de la phase nématique uniaxe, la structure de toutes les sections parallèles au directeur est identique. Il suffit donc de construire un modèle à deux dimensions, d'en obtenir la fonction de diffraction, et de la comparer aux expériences. Pour produire une image de la fonction de diffraction, on dessine le modèle sur une plaque transparente (**figure 5.8**). L'échelle choisie pour le dessin est telle qu'on puisse simuler dans une expérience de diffraction de lumière visible le cliché de diffraction obtenu sur l'échantillon réel avec le faisceau de rayons X. Ensuite, on peut modifier peu à peu le dessin en changeant certains paramètres de manière à obtenir une image de diffraction optique de plus en plus semblable au cliché de diffraction des rayons X. Cette méthode permet d'estimer l'impact de tel ou tel paramètre sur la fonction de diffraction. Toutefois, cette méthode a été utilisée il y a longtemps et de manière artisanale (tracé manuel des modèles), ce qui en a limité l'intérêt.* De plus, cette troisième voie ne semble pas apporter des renseignements plus précis que ceux obtenus à partir de la fonction de distribution atomique.

Cette analyse de la structure du PAA en phase nématique N montre qu'un modèle simple suffit à rendre compte du profil de diffraction équatorial. La base de ce modèle est la suivante : on considère un paquet de molécules parallèles dont la coordinence est proche de six. Les longueurs de corrélation de position des axes moléculaires et de corrélation d'orientation des molécules sont de l'ordre de la distance entre proches voisins. Le maximum de la fonction de diffraction équatoriale résulte d'interférences entre atomes appartenant à des molécules différentes.

Les études approfondies de la structure des nématiques sont rares. Mais il est facile d'étendre ce modèle de la structure du PAA aux phases nématiques d'autres molécules en forme de bâtonnet de longueur limitée. En effet, nous avons vu que le pic équatorial reflète uniquement les interférences intermoléculaires dans un plan perpendiculaire au directeur. La position et la forme de ce pic seront peu sensibles à la nature de la molécule nématique pourvu que les sections perpendiculairement au directeur soient

* L'utilisation de l'informatique a permis de développer davantage cette approche (Harburn, Taylor & Welberry, 1975).

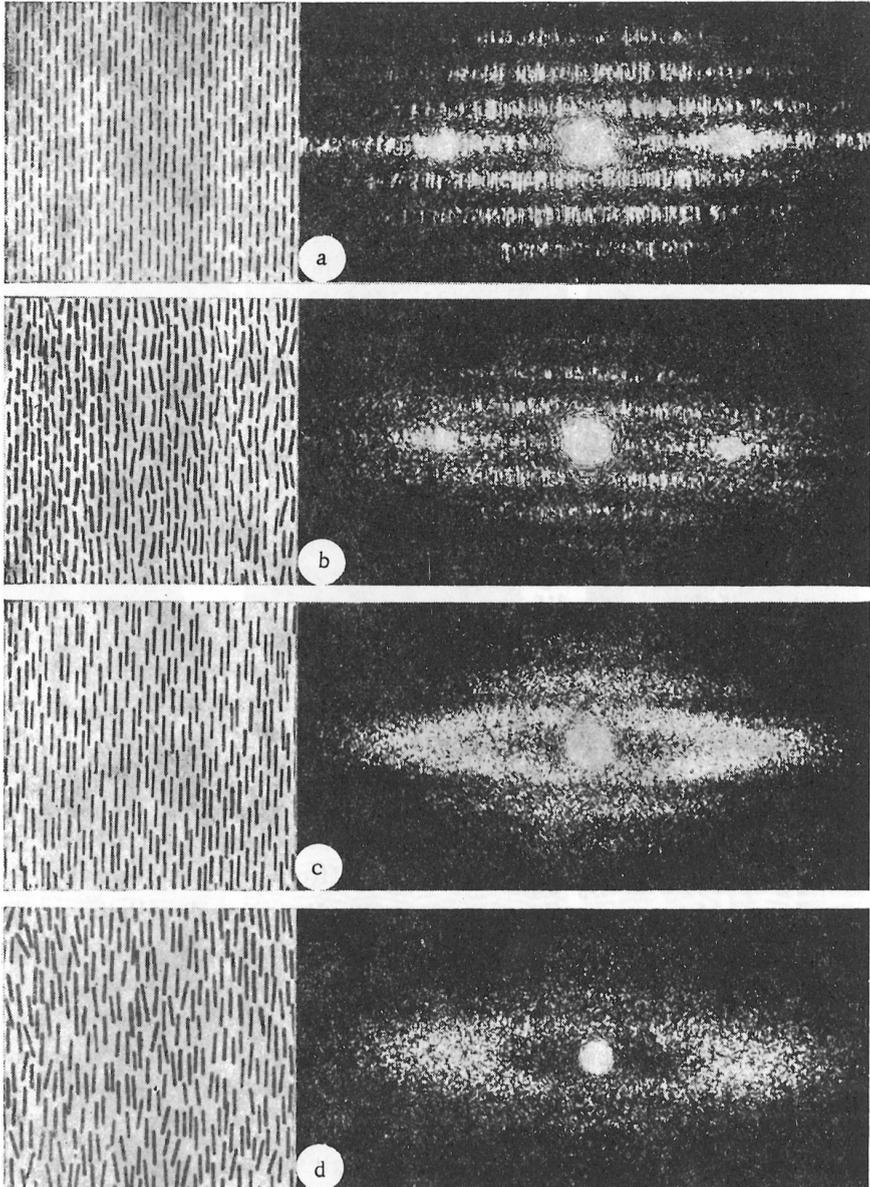


Figure 5.8 Exemple de quatre modèles de nématique et figures de diffraction optique associées. Kosterin, E. A. (1972). Calculation of the disorder parameters of the molecules and optical modeling of the structures of the liquid crystal mesophases of ethyl p-anisalamincinamate. *Soviet Physics Crystallography, USSR*, 17(3), 549–556.

analogues. C'est le cas des molécules en forme de bâtonnet qui sont généralement constituées de cycles phényles et de chaînes paraffiniques alignés le long du directeur. D'ailleurs, on peut remarquer que le profil équatorial du nématique ressemble beaucoup à celui observé avec les alcanes liquides ou le benzène liquide.

Une molécule et ses six premières voisines forment un agrégat de structure hexagonale. Cela permet une évaluation de la distance moyenne entre les axes de molécules voisines :*

$$D_{\perp} = \frac{4\pi}{Q_{\perp}^{\max}\sqrt{3}} \approx 1,15 \left(\frac{\lambda}{2 \sin \theta_{\max}} \right) \quad (5.2)$$

où $2\theta_{\max}$ est l'angle entre la direction correspondant au maximum d'intensité et la direction du faisceau incident et λ est la longueur d'onde. Cette relation, s'agissant d'un pic de diffraction large, n'est qu'approximative. Toutefois, elle a le mérite de fournir une valeur raisonnable de la distance moyenne recherchée. Elle est surtout utilisée pour comparer des phases nématiques de compositions différentes ou pour suivre l'évolution de la structure avec la température.

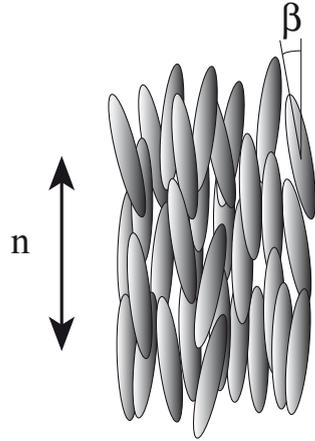
Jusqu'ici, nous nous sommes contentés de parler de sections équatoriales et nous avons confronté celles de l'espace direct et de l'espace réciproque. Dans la phase nématique, la répartition des atomes autour d'une molécule est statistiquement la même tout le long de l'axe de cette molécule. La fonction de diffraction équatoriale va avoir une certaine extension perpendiculairement au plan équatorial qui sera inversement proportionnelle à la longueur de la molécule. Mais cette extension ne peut être mesurée directement puisque la figure de diffraction du nématique résulte en fait de la superposition de celles de groupes de molécules d'orientations différentes. Cependant, il est possible de l'estimer : $\Delta Q_z \approx 2\pi/L$ où L est la longueur de la molécule.

5.2.4 Caractérisation de l'ordre orientationnel

Comme nous l'avons déjà mentionné, la propriété qui distingue la phase nématique de la phase liquide isotrope est l'apparition d'un ordre orientationnel. Cet ordre peut être décrit par l'introduction d'une fonction de distribution $f(\beta)$ de l'orientation des grands axes des molécules ou agré-

* On utilise parfois le préfacteur de 1,115 qui correspond au premier zéro de la fonction de Bessel au lieu de $1,15 = 2/\sqrt{3}$.

Figure 5.9 Fluctuations orientationnelles dans un nématique. Le directeur n est défini comme étant la direction moyenne des axes de symétrie des molécules (symbolisées par des ellipsoïdes de révolution). La fonction de distribution des angles β entre le directeur et l'axe de chaque molécule est une des données importantes caractérisant la structure du nématique.



gats anisotropes, où β est l'angle que fait le grand axe moléculaire avec le directeur (**figure 5.9**).

En particulier, le premier moment non nul de cette distribution :

$$S = \left\langle \frac{1}{2} (3 \cos^2 \beta - 1) \right\rangle \quad (5.3)$$

est appelé paramètre d'ordre nématique (de Gennes, 1974). Il varie entre 0 en phase isotrope et 1 pour une phase nématique idéale dans laquelle toutes les molécules seraient strictement parallèles.

Les mesures de biréfringence, des études en RMN ou l'analyse des diagrammes de diffraction de monodomains contribuent à la détermination de la statistique de répartition des axes moléculaires. L'information la plus pertinente contenue dans un diagramme de diffusion des rayons X par une phase nématique est donc celle relative à cette fonction $f(\beta)$ et ce paramètre d'ordre S . Un problème central de l'exploitation du diagramme de diffusion de la phase nématique consiste à relier l'anisotropie du diagramme à cette fonction de distribution d'orientation. Différentes approches ont été tentées, notamment celle de Delord et Falgueirettes (1965). Mais la méthode la plus simple et somme toute la plus commode reste celle de Leadbetter et Norris (1979), Leadbetter et Wrighton (1979), similaire à celle de Kratky (1933) pour les polymères. C'est donc celle-ci que nous allons détailler plus avant.* Notons dès à présent qu'elle ne s'applique en toute rigueur qu'à des molécules ou agrégats en forme de bâtons. En effet, elle repose sur des hy-

* Signalons toutefois ici que le calcul de Leadbetter et Wrighton n'est pas exact en toute rigueur. En effet, ce calcul, mal posé, n'assure pas la constance de l'intensité diffusée intégrée dans tout

pothèses extrêmement restrictives bien que cela ne compromette pas son efficacité en pratique. Ces hypothèses sont au nombre de quatre :

1. Les molécules sont assimilées à des particules homogènes, en forme de bâtons, et de symétrie de révolution.
2. L'anneau diffus aux grands angles dans le diagramme de diffusion n'est dû qu'aux interférences latérales entre molécules parfaitement alignées au sein de petits domaines. De ce fait, à chaque molécule dans l'espace direct, on attache formellement un anneau de diffusion centré à l'origine de l'espace réciproque.
3. Le comportement d'une molécule reflète fidèlement celui d'un petit domaine. Cela implique que la fonction de distribution d'orientation des particules, qui est une grandeur statistique relative aux molécules prises de manière individuelle, est obtenue par le traitement d'interférences au sein de groupes de molécules, c'est-à-dire de manière collective. Il y a donc là une approximation (un peu analogue aux approximations de « champ moyen ») qui tend à surestimer le paramètre d'ordre nématique.
4. Cette approche ne tient compte ni de la taille finie de la molécule ni de celle des petits domaines de molécules parfaitement alignées. Ceci conduit à sous-estimer le paramètre d'ordre nématique. En effet, la taille finie des molécules ou des domaines, suivant le directeur, induit un élargissement de l'anneau qui, dans la direction du directeur, affecte les mesures.

De fait, les deux erreurs introduites par les deux dernières approximations se compensent généralement, du moins tant que le paramètre d'ordre ne dépasse pas environ 0,8.

Le traitement est donc basé sur l'enregistrement de l'intensité diffusée dans l'anneau diffus aux grands angles en fonction de l'angle polaire α sur le cliché de diffusion (**figure 5.3 bas**). Leadbetter et Norris (1979) ont montré par des arguments géométriques que cette intensité $I(\alpha)$ est liée à la fonction de distribution orientationnelle par la relation intégrale suivante :*

l'espace réciproque. Néanmoins, il est bien plus simple que le calcul rigoureux et l'erreur ainsi introduite n'est que de 1 à 5% dans le pire des cas ayant un sens physique. Cette erreur reste faible devant l'approximation introduite lorsqu'on considère les molécules mésogènes comme des bâtonnets cylindriques uniformes (Mills et al., 2008).

* La relation intégrale correcte, obtenue par Kratky (1933), liant $f(\beta)$ et $I(\alpha)$ est :

$$I(\alpha) = \int_{\alpha}^{\pi/2} \frac{f(\beta)}{\cos^2 \alpha \sqrt{\tan^2 \beta - \tan^2 \alpha}} \sin \beta d\beta \quad (5.4)$$

Or, il se trouve que cette relation peut être inversée analytiquement si l'on adopte la forme dite de Maier et Saupe pour la fonction de distribution d'orientation :*

$$f(\beta) = \frac{1}{Z} e^{m \cos^2 \beta} \quad (5.5)$$

où

$$Z = 4\pi \int_0^1 dx e^{mx^2} \quad (5.6)$$

est une constante de normalisation et m est un paramètre directement lié au paramètre d'ordre nématique. On obtient alors le résultat suivant (Davidson, Petermann & Levelut, 1995) décrivant l'intensité diffusée $I(\alpha)$ en fonction de m :

$$I(\alpha) = \frac{e^{m \cos^2 \alpha}}{\sqrt{m} Z \cos \alpha} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \operatorname{erf}(\sqrt{m} \cos \alpha) \quad (5.7)$$

où

$$I(\alpha) = \int_{\alpha}^{\pi/2} \frac{f(\beta)}{\sqrt{\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta}} \sin \beta d\beta$$

En utilisant pour $f(\beta)$ la distribution de Maier-Saupe (**équation 5.5**), on obtient le résultat suivant :

$$I(\alpha) = C \frac{\sqrt{m}}{e^{mD}(\sqrt{m})} e^{\frac{1}{2} m \cos^2 \alpha} I_0\left(\frac{1}{2} m \cos^2 \alpha\right)$$

où C est une constante de normalisation, D représente la fonction de Dawson et I_0 est la fonction de Bessel modifiée d'ordre zéro. (Voir aussi la précédente note de bas de page.) Cette formule exacte est un peu plus compliquée que l'**équation 5.7** mais peut néanmoins être assez facilement calculée ; en pratique, elle donne des résultats quasiment identiques à cette dernière (Agra-Kooijman, Fisch & Kumar, 2018 ; Mills et al., 2008 ; Sims, Abbott, Richardson, Goodby & Moore, 2019).

* Cette expression très classique a été obtenue dès les années 1960 en ne tenant compte que du terme quadrupolaire dans l'interaction entre molécules (Maier & Saupe, 1958–1960).

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt \quad (5.8)$$

représente la fonction erreur. En pratique, il faut toutefois retrancher le bruit de fond expérimental et considérer un autre facteur multiplicatif de normalisation qui tient compte des conditions expérimentales telles que le flux, le temps de pose, l'absorption de l'échantillon, etc. La courbe expérimentale $I(\alpha)$ est donc ajustée par une procédure de moindres carrés non linéaire dont on tire le paramètre m et donc S .

Il se trouve que cette méthode, malgré les hypothèses très sévères énoncées ci-dessus, se révèle assez efficace. Elle permet de mesurer S dans une gamme de l'ordre de 0,2–0,8 avec une précision de l'ordre de 5% qui suffit dans la plupart des cas. La **figure 5.10** illustre quelques exemples de tels ajustements de l'intensité diffusée pour différents composés nématiques. Toutefois, si la valeur de S est trop grande, l'aspect du cliché de diffusion change : l'anneau diffus devient plutôt un petit segment droit et la courbe ne peut plus être correctement ajustée (**figure 5.10d**, en phase smectique A). Ceci est dû à ce que la dernière approximation tombe alors en défaut. On voit là l'un des grands avantages de la méthode de Leadbetter et Norris comparée à d'autres méthodes car elle permet de juger de la qualité de la description des données expérimentales à travers la qualité de l'ajustement. On peut ainsi accorder une certaine confiance à la valeur de S obtenue selon le succès de l'ajustement, ce qui n'est souvent pas possible avec d'autres méthodes.

5.2.5 Structure du nématique parallèlement au directeur

Comme dans les deux paragraphes précédents, nous nous limitons ici encore au cas de molécules allongées. Malgré la similitude de forme des objets constituant cette classe de nématiques, la répartition de l'intensité diffusée au voisinage de l'axe méridien fait apparaître une structure complexe, dont l'aspect peut varier considérablement selon le système étudié.

Revenons au cas du PAA. La région explorée par Delord et Malet (1974) reste limitée à des valeurs de Q_z supérieures à $2\pi/L$ (z est la direction du directeur nématique et L la longueur de la molécule).* Le profil d'intensité sur l'axe méridien présente trois maxima successifs attribués à des interférences intramoléculaires. La fonction de distribution des paires C-C intramoléculaires présente en effet des pics étroits et distincts correspondant

* La direction Q_z est parfois labellisée Q_{\parallel} , parallèle au directeur.

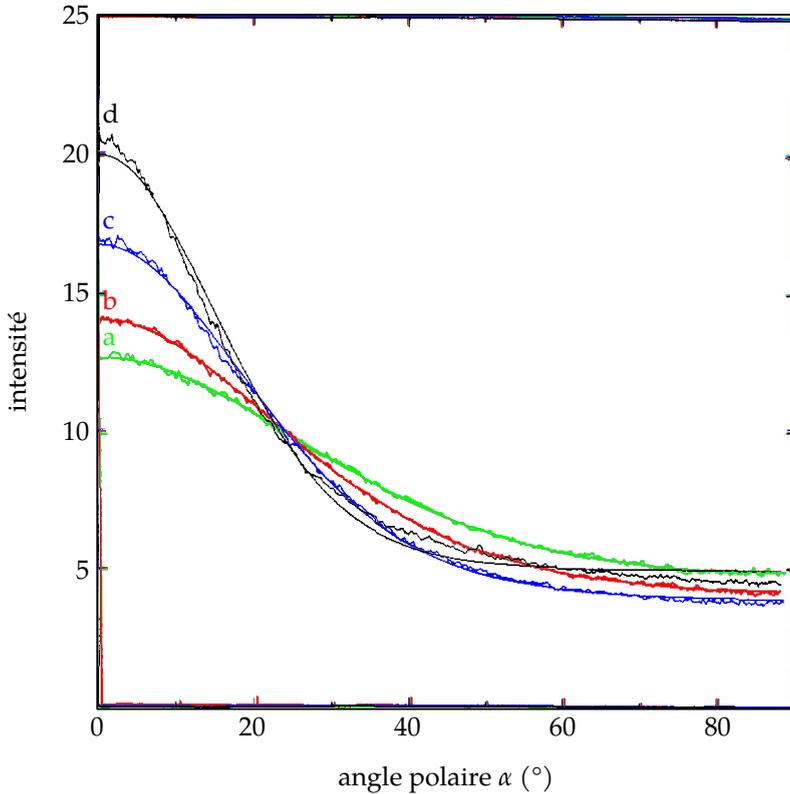


Figure 5.10 (en couleur dans la version numérique). Détermination du paramètre d'ordre dans la phase nématique du butyloxybenzylidèneoctylaniline (4O.8). L'échantillon est aligné par champ magnétique. Les courbes représentent la variation de l'intensité diffusée pour $|\vec{Q}| = |\vec{Q}_0|$ en fonction de l'angle α (figure 5.5) où \vec{Q}_0 représente le maximum de diffusion selon l'équateur (tracé des clichés par microdensitométrie). En température décroissante : (a) $T = 78\text{ °C}$, $S = 0,40$; (b) $T = 74\text{ °C}$, $S = 0,50$; (c) $T = 66\text{ °C}$, $S = 0,65$; (d) $T = 56\text{ °C}$, $S = 0,78$ (dans la phase smectique A). Les courbes lisses représentent les meilleurs ajustements obtenus avec l'intensité calculée par la formule 5.7 multipliée par un facteur d'échelle et augmentée d'un bruit de fond indépendant de α .

Adapté de Davidson, P., Petermann, D. & Levelut, A.-M. (1995). The measurement of the nematic order-parameter by X-ray-scattering reconsidered. *Journal de Physique II, France*, 5(1), 113-131. doi:10.1051/jp2:1995117 ©EDP Sciences.

aux distances séparant, soit deux carbones d'un même cycle, soit deux carbones situés chacun sur l'un et l'autre cycle phényle d'une même molécule. On peut modéliser la molécule, définir la direction du directeur et donc calculer le facteur de forme de la molécule. Ce facteur de forme est de symétrie cylindrique et s'exprime en fonction des deux composantes du vecteur de diffusion : $F(Q_z, Q_\perp)$. Le profil expérimental d'intensité le long du méridien

pour $Q_z > 2\pi/L$ dépend du carré du facteur de forme.

Pour mieux comprendre la structure du nématique, considérons une assemblée de molécules parallèles entre elles et distribuées au hasard dans la direction z (parallèle au directeur), et formant un liquide dense dans le plan perpendiculaire.

$Q_z \leq 2\pi/L$ l'intensité diffractée par l'assemblée de molécules est modulée par les interférences entre molécules situées dans le même plan perpendiculaire au directeur. Comme nous l'avons expliqué dans le **paragraphe 5.2.3**, cette intensité se retrouve localisée dans le tore équatorial. Puisqu'il s'agit d'une phase homogène dense, l'intensité diffusée décroît lorsque l'angle de diffusion diminue pour tendre vers une limite constante. Cette intensité limite est liée à l'amplitude des fluctuations de densité à grande échelle.

$Q_z > 2\pi/L$ l'intensité diffusée est proportionnelle à celle d'une seule molécule puisque les molécules sont distribuées au hasard. Il s'agit bien entendu de la molécule moyenne de symétrie cylindrique et alors $I(Q_z, Q_\perp) \propto F^2(Q_z, Q_\perp)$. L'intensité diffractée peut encore s'écrire sous la forme $I(Q_z, Q_\perp) = I_z(Q_z)I_\perp(Q_\perp)$. Le premier terme du produit correspond au profil d'intensité le long du méridien z .

On peut en première approximation considérer que la fonction $I_\perp(Q_\perp)$ est assimilable à un pic gaussien, centré sur le méridien et de largeur comparable à $1/D$ où D serait le diamètre apparent de la molécule en rotation. En conséquence, l'intensité diffractée par un petit groupe de molécules parallèles est localisée dans des disques plus ou moins épais et qui s'étendent largement autour de la direction méridienne. Chacun d'entre eux sera défini par son épaisseur ΔQ_z , son diamètre ΔQ_\perp et la position en Q_z de son maximum d'intensité, $Q_{\max} \approx nQ_0$ avec $Q_0 = 2\pi/L$ et où n vaut typiquement 3, 4 ou 5 (voir la **figure 5.11a**).

Il est intéressant de voir ce que deviennent ces disques lorsqu'on tient compte de la distribution statistique des directions de l'axe moléculaire dans la phase nématique (schématisée dans la **figure 5.11b**). Pour simplifier, considérons d'abord un disque mince ($\Delta Q_z/Q_0 \ll 1$). Le centre du disque décrit une calotte sphérique de rayon Q_0 , et la répartition de l'intensité sur cette calotte est régie par la fonction de distribution des axes moléculaires. L'ensemble du disque couvre une région plus large comprise

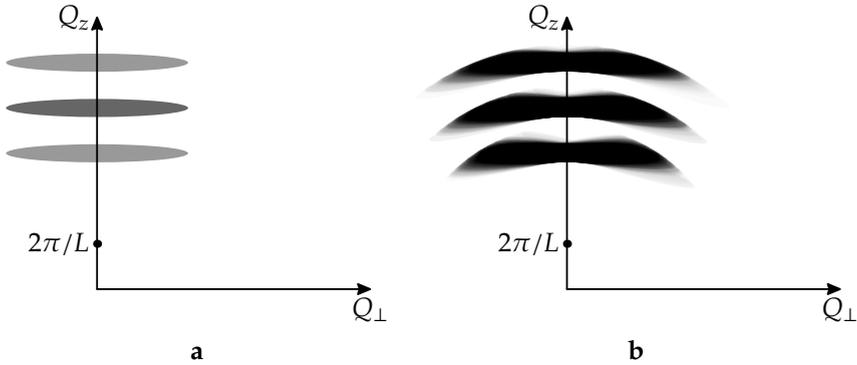


Figure 5.11 Diagrammes schématiques de l'intensité diffusée par une phase nématique de molécules en bâtonnets : (a) molécules toutes parallèles ($S = 1$) ; (b) avec des fluctuations d'orientation ($S \neq 1$).

entre les sphères de rayons Q_0 et $\sqrt{Q_0^2 + \frac{1}{4} \Delta Q_\perp^2}$. De fait, cette zone est assez étendue puisque les quantités Q_0 et ΔQ_\perp sont du même ordre de grandeur. En outre, la répartition de l'intensité diffusée à l'intérieur de cette zone est assez complexe puisqu'il faut tenir compte de la fonction de distribution orientationnelle des axes moléculaires et du profil d'intensité $I_\perp(Q_\perp)$ dans le disque. En prenant en compte la largeur ΔQ_z du disque qui n'est en général pas négligeable, il est possible de rendre compte de la répartition de l'intensité diffusée dans la région méridienne. Toutefois, la modélisation est complexe car la plupart des molécules nématogènes ne sont pas rigides, ce qui complique le calcul du facteur de forme.

De manière générale, nous constatons que la région méridienne n'est pas sensible aux interférences intermoléculaires du moins pour $Q_z > 2\pi/L$. On mesure donc simplement un facteur de forme moléculaire. Ce facteur de forme résulte d'un effet de moyenne qui prend en compte la répartition statistique des axes moléculaires et les changements de conformation de chaque molécule. Il est donc en général difficile d'extraire des informations valables tant sur les conformations moléculaires que sur l'ordre orientationnel de la phase nématique.

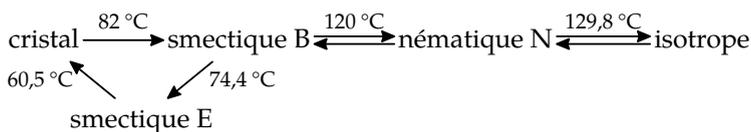
Enfin, il faut remarquer que le profil méridien présente souvent un pic assez intense pour une valeur de Q_z comparable au rayon du tore équatorial. Ce pic est dû au facteur de forme moléculaire. Dans ce cas, les profils d'intensité radiaux ne sont superposables que si l'angle (\vec{Q}, \vec{Q}_\perp) ne dépasse pas une certaine limite. Le profil d'intensité à module de Q constant est aussi affecté par ce recouvrement des pics issus des deux types de profils (tore et disques). Il faut éventuellement en tenir compte lorsqu'on mesure le para-

mètre d'ordre nématique.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas obtenu d'information sur la statistique de distribution des molécules parallèlement au directeur puisque les molécules ont été supposées réparties au hasard dans cette direction. Il n'y a alors pas de modulation de la densité électronique de période comparable (voire supérieure) à la longueur moléculaire, et la distribution de l'intensité dans la région $Q_z \leq 2\pi/L$ se limite au tore équatorial. En réalité, il y a presque toujours deux pics d'intensité marqués pour $Q_z \approx \pm 2\pi/L$. Ces pics sont d'extension limitée dans la direction Q_z . Ils sont en général aussi confinés dans le proche voisinage du méridien. De ce fait, leur aspect est très différent des disques que nous venons de décrire.

Dans le cas du PAA, l'intensité est localisée en deux paires de points symétriques par rapport à l'axe méridien et le plan équatorial (voir le **figure 5.3 en bas**). On retrouve cette disposition en quatre points dans de nombreuses phases nématiques.

D'autres diagrammes de diffraction de nématiques ne montrent que deux taches situées sur le méridien (par exemple, sur la **figure 5.13a** pour la p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline, dont la séquence des phases et formule chimique sont :



Séquence 5.2 Séquence de phases du p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline

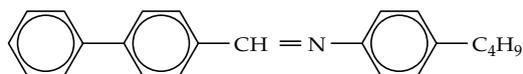


Figure 5.12 p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline

aussi sur la **figure 5.13b** pour l'acide octyloxybenzoïque, OOBA, dont la formule chimique est donnée dans le **chapitre 8, figure 8.7 haut, Tome II**).

De par leurs dimensions réduites, ces taches diffuses peuvent être considérées comme des taches de Bragg élargies. On note que ces taches deviennent plus fines et intenses lorsqu'on abaisse la température. Elles sont caractéristiques de l'établissement d'un ordre périodique local s'étendant sur plusieurs dimensions moléculaires parallèlement et perpendiculairement au directeur.* La position du maximum ($Q_z \approx \pm 2\pi/L$) et la faible extension

* On peut comparer ces taches à l'anneau observé aux petits angles dans les phases liquides

des taches démontrent qu'il s'agit d'un ordre lamellaire de portée limitée toutefois.

Lorsqu'on observe deux taches sur l'axe méridien, les plans lamellaires sont perpendiculaires au directeur. Lorsqu'il y a quatre taches,* chaque paire de taches diamétralement opposées correspond à une direction de lamelles faisant un angle β avec le directeur. Compte tenu de la symétrie cylindrique de la phase nématique, ces normales sont distribuées de manière homogène sur un cône de demi-ouverture β dont l'axe est parallèle au directeur.

A. de Vries (1970) fut le premier à analyser cette zone du diagramme de diffraction ; pour décrire ce type d'ordre à courte portée, il a repris le terme impropre de « groupes cybotactiques » déjà introduit par Stewart et Morrow (1927) au cours de leur étude sur les acides gras et les alcools. Cet ordre local apparaît comme un effet précurseur à l'établissement d'un ordre périodique lamellaire de portée infinie, celui des phases smectiques. Il s'agit souvent de fluctuations prétransitionnelles que nous discuterons de manière plus détaillée dans les chapitres consacrés aux phases lamellaires.

Les clichés de diffraction de certaines phases nématiques ont un aspect très différent de celui décrit ci-dessus. Leur aspect remarquable tient à ce qu'on observe un ensemble de disques **équidistants**, étendus dans la direction Q_{\perp} . La distribution d'intensité dans la direction méridienne est périodique, de période $Q_0 \sim 2\pi/L$ où L est la longueur de la molécule. La largeur d'un disque est petite devant cette période. L'image observée (**figure 5.13c**) est tout à fait semblable à celle décrite dans la **section 2.4**. Il y a donc une organisation périodique de molécules alignées dans la direction du directeur. La longueur de corrélation de ces files varie avec la température et elle ne dépasse pas 4 à 5 longueurs moléculaires (Paranjpe, Deniz, Parvathanathan, Amirthalingam & Muralidharan, 1987).

Le caractère amphipathique des molécules qui favorise la ségrégation entre cœurs aromatiques et chaînes paraffiniques permet d'expliquer la présence d'un ordre lamellaire de portée limitée. Lorsque les forces de répulsion entre ces deux parties augmentent, l'ordre smectique s'établit dans tout l'échantillon. En revanche, la formation de files de molécules unidimensionnelles est moins bien comprise.

d'alcools ou d'acides gras.

* Ces quatre taches représentent l'intersection avec la sphère d'Ewald de deux tores diffus ayant le méridien pour axe.

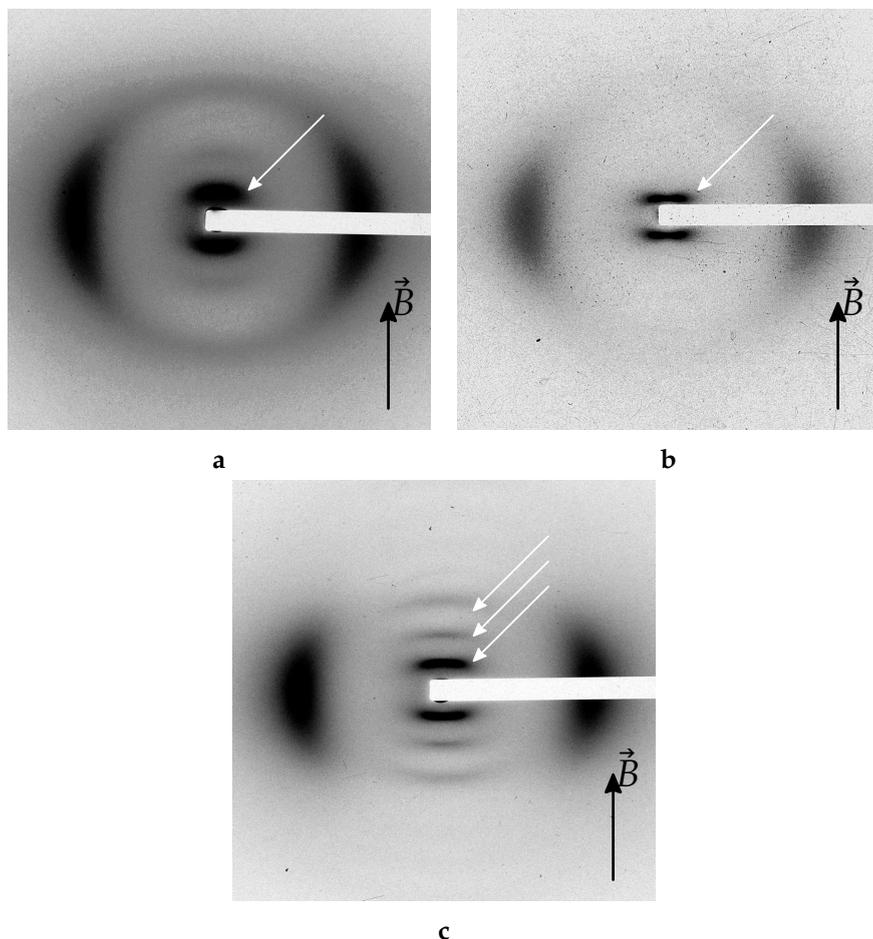


Figure 5.13 Exemples de diagrammes de diffraction de la phase nématique orientée par un champ magnétique (vertical). La distribution de l'intensité diffusée est caractéristique d'une organisation locale périodique des molécules. Lorsque l'intensité diffusée est localisée autour de positions correspondant aux réflexions par une phase lamellaire, l'organisation locale est : (a) soit de type smectique A (p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline, Benattar, Levelut & Strzelecki, 1978) ; (b) soit de type smectique C (acide octyloxybenzoïque, OOBA), cliché non publié ; (c) plus rarement, l'intensité diffusée est répartie sur des disques équidistants (les trois flèches blanches) s'étendant perpendiculairement au méridien : les molécules s'alignent les unes au-dessus des autres, formant des chaînes parallèlement au directeur (TB2A), cliché non publié.

5.3 Généralisation de l'analyse structurale de la phase nématique

Le cholestérique ; le nématique lyotrope ; comportement générique des molécules en bâtonnets ; molécules calamitiques et molécules discoïdes ; cas des molécules chirales, phases cholestériques ; nématiques discotiques ; molécules courbées et « dimères » : nématique N_{TB} twist-bend ; nématiques lyotropes de micelles, nématique N_{bx} biaxe, diffusion de neutrons et marquage isotopique.

La phase nématique est une assemblée d'objets anisotropes ayant une orientation préférentielle. Dans le cas d'un nématique thermotrope, l'objet élémentaire est une molécule soumise à des changements de conformation et à des mouvements de rotation et qui a donc, en moyenne, une forme simple. La molécule est le plus souvent assimilable à un cylindre (bâtonnet ou disque). Nous allons passer en revue les diverses structures moléculaires qui conduisent à des phases nématiques.

En fait, la grande majorité des molécules nématogènes ont une forme de bâtonnet ou encore de roseau (en grec $\kappa\alpha\lambda\alpha\mu\sigma$) ; elles sont parfois qualifiées de « calamitiques ». L'architecture générale est celle du PAA : la forme allongée résulte d'un enchaînement de cycles phényles (entre deux et cinq) liés entre eux par les carbones diamétralement opposés d'un même cycle (positions para). La liaison peut être une simple liaison -C-C-, dans le cas de polyparaphényles, mais le plus souvent deux cycles voisins sont séparés par un groupe court non polaire (par exemple -N=N- ou -CH=CH-) ou polaire (par exemple -CH=N-). La molécule est prolongée à chaque extrémité par des groupes plus ou moins longs fixés en position para. Il s'agit le plus souvent de chaînes linéaires -C_nH_{2n+1} ou de groupes polaires -C≡N ou -NO₂.

Les diagrammes de diffraction de la phase nématique de toutes ces molécules sont très semblables. Seule la région des petits angles ($Q \leq \pm 2\pi/1,5 \text{ nm}^{-1}$) montre une plus grande diversité d'aspect. Cela n'a rien de surprenant puisque toutes ces molécules ont une architecture moléculaire comparable et qu'en particulier, la section perpendiculaire au directeur ne change guère. Ainsi, les arcs équatoriaux qui résultent d'interférences entre atomes appartenant à des molécules différentes ne sont nullement spécifiques d'une molécule donnée. On peut modifier la partie centrale de la molécule en introduisant des cycles de six carbones saturés, des cycles comprenant un nombre de carbones différents (comme le cubane), deux cycles accolés ou des hétérocycles. **La forme moyenne cylindrique est préservée**

et le diagramme de diffraction est peu sensible à de tels changements de structure.

On peut aussi augmenter le nombre de chaînes paraffiniques. Une troisième chaîne fixée latéralement par une liaison covalente sur un des cycles du cœur va diminuer les forces de ségrégation entre cœurs et chaînes et favoriser la phase nématique par rapport aux phases smectiques. Le profil équatorial reste alors identique à celui d'un nématique calamitique. Les interférences intramoléculaires entre la chaîne latérale et le cœur semi-rigide sur lequel elle est greffée ne se distinguent pas nettement des interférences intermoléculaires. Seule la distribution d'intensité le long de l'arc équatorial devrait être sensible à la conformation de cette chaîne latérale, mais l'effet n'est pas spectaculaire. Cela signifie que la chaîne latérale flexible s'oriente parallèlement au directeur. Il est aussi possible d'augmenter le nombre de chaînes paraffiniques terminales (jusqu'à quatre seulement) en les fixant sur deux carbones voisins d'un même cycle situé à l'extrémité du cœur (positions para et méta). La phase nématique ne subsiste que si la proportion de composante paraffinique reste faible. Si la partie aromatique est linéaire et suffisamment longue (par exemple cinq cycles), on obtient une phase nématique de structure comparable à celle du PAA. Dans ce cas encore, l'adjonction de nouvelles chaînes ne modifie guère la structure nématique calamitique. En fait, il est possible d'observer une miscibilité complète entre ces molécules à quatre chaînes (dites bifourchues) et certaines molécules nématiques calamitiques de structure classique. On peut alors suivre l'évolution du diagramme de diffraction en fonction de la composition de la phase nématique. On constate que les modifications les plus importantes concernent la zone proche du méridien. On peut aussi se baser sur l'analogie des diagrammes de diffraction de ces mésogènes et de leurs mélanges pour établir la conformation probable des molécules (Levelut, Fang & Destrade, 1989).

Les recherches systématiques sur la relation entre la forme de la molécule et la structure des mésophases sont assez récentes. Les premières molécules mésogènes étaient toutes de forme allongée et leurs propriétés mésomorphes ont été reconnues préalablement à toute investigation structurale. En se basant sur une modélisation numérique, on peut définir certaines formes favorables à l'apparition de la phase nématique. Si on considère que les interactions entre objets cylindriques sont de courte portée (de type volume exclu), on peut définir deux domaines d'existence de la phase nématique selon le rapport H/R entre la hauteur et le rayon du cylindre. Pour $H/R \gg 1$, le nématique est constitué de molécules calamitiques tandis que

pour $H/R \ll 1$, il s'agit d'une phase nématique de molécules discoïdes (**figure 5.14**). La zone centrale de ces clichés est similaire à celle des clichés de la **figure 5.13**. Toutefois, les taches diffuses fines dans la **figure 5.14** sont caractéristiques d'un ordre local en colonnes (comme le prouvent les propriétés de symétrie du diagramme). L'anneau central de la **figure 5.14a** est divisé en quatre taches distinctes, ce qui signifie que l'axe des colonnes est incliné par rapport au directeur.

Dans la **figure 5.14b**, il y a deux taches centrées sur le plan équatorial, représentant la section d'un tore par un plan parallèle au directeur vertical. L'axe des agrégats en forme de colonne est parallèle au directeur. En outre il apparaît deux zones distinctes de forte intensité diffusée en forme de disque, centrées sur le méridien. Les centres des deux disques sont localisés en $\pm Q_z = 2\pi/c$ ($c = 0,41 \text{ nm}$). La faible épaisseur des disques indique que les cycles aromatiques situés au centre de chaque molécule sont à peu près parallèles et alignés les uns au-dessus des autres et forment localement des colonnes (Levelut, Hardouin, Gasparoux, Destrade & Tinh, 1981 ; Malthête, Levelut & Liebert, 1992).

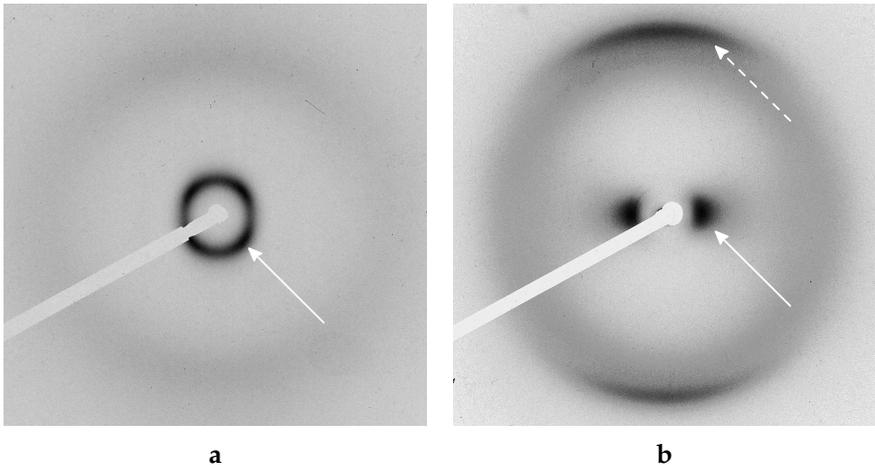


Figure 5.14 Exemples de diagramme de diffraction de la phase nématique N_d discoïde orientée (conditions similaires aux **figures 5.3c** et **5.13**). Au centre du cliché, on remarque des taches diffuses, repérées par des flèches blanches, caractéristiques d'une organisation locale en colonnes. Selon la symétrie de cet ordre local, il y a (a) soit quatre taches identiques : hexahéxyl oxybenzoate de triphénylène ($T = 205 \text{ °C}$), (b) soit deux taches : méthyl 2, 1, 3, di-acylaminobenzène ($T = 125 \text{ °C}$). On observe également aux grands angles une zone de forte intensité diffusée (flèche tiretée blanche) caractéristique d'un empilement régulier à l'intérieur des colonnes (cf. **chapitre 10, Tome II**) (voir également Levelut, Hardouin, Gasparoux, Destrade & Tinh, 1981 ; Malthête, Levelut & Liebert, 1992).

Les interactions entre molécules ne peuvent toutefois pas se résumer à de simples interactions de volume exclu, ce qui signifie que le caractère nématogène d'une molécule ne dépend pas que du rapport H/R . Il paraît naturel de construire des molécules discoïdes à partir de noyaux polyaromatiques plats, comme l'anthracène ou le triphénylène. On peut aussi introduire des hétérocycles comme dans le cas du truxène. Dans tous ces exemples, il existe de fortes interactions entre noyaux parallèles qui sont une conséquence de la présence des liaisons aromatiques. Ces interactions favorisent un ordre de type cristallin. Il est donc nécessaire d'entourer le noyau d'une couronne paraffinique dense dont l'état désordonné pourrait favoriser l'apparition de phases fluides. Il faut que la part de désordre introduite par cette couronne soit suffisamment importante, ce qui, en contrepartie, tend à accroître les forces de ségrégation entre les différentes composantes de la molécule. De ce fait, nombre de molécules discoïdes mésogènes ne forment pas de phases nématiques mais plutôt des phases organisées sur des réseaux bidimensionnels. Pour augmenter le désordre sans favoriser la formation exclusive de phases en colonnes, on peut introduire un désordre conformationnel au niveau de la partie centrale. Ceci peut se faire, par exemple, en remplaçant les simples chaînes paraffiniques par des benzoates à longues chaînes. Le désordre peut aussi provenir de la diversité de forme et de taille des plans polyaromatiques sans qu'il y ait de composante paraffinique. Ce mélange mésomorphe (la mésophase carbonée) est un état intermédiaire obtenu au cours de la transformation de la matière organique en graphite (Gasparoux, 1984). C'est en fait la première phase nématique connue de molécules discoïdes. Toutefois, il s'agit de mélanges complexes et nous n'en parlerons pas ultérieurement. Les molécules allongées sont peu solubles dans la phase nématique de molécules discoïdes et réciproquement. On n'a donc pas d'exemple prouvant la miscibilité de ces deux types de nématique, mais aucune transition directe n'a été observée. Le caractère unique de la phase nématique de ces deux types d'architecture, bien que probable, n'a donc pas pu être prouvé. Finalement, l'apparition d'une phase nématique N_{bx} biaxe dans les mélanges des deux types de molécules nématogènes n'a pas encore été signalée à ce jour.

Certaines molécules nématogènes ont une forme qui s'éloigne beaucoup du simple cylindre, par exemple les molécules à cœur coudé. La symétrie et la structure de la phase nématique de ces molécules* font actuellement

* La relation entre la structure d'une assemblée dense d'objets anisotropes et la forme de ces objets est plus facile à comprendre dans le cas de phases nématiques constituées de micelles de tensioactifs.

l'objet d'études détaillées (Acharya, Primak & Kumar, 2004, , voir aussi la section 5.3.3).

L'introduction d'un centre asymétrique dans la molécule modifie la nature de l'ordre orientationnel à longue portée : la phase nématique est remplacée alors par une phase cholestérique.

Pour tenter d'estimer l'impact de la forme des objets sur l'ordre positionnel à courte distance des phases fluides, nous allons essayer de répondre aux deux questions suivantes :

- Est-il possible de différencier plusieurs mésophases de symétries différentes par leurs diagrammes de diffraction, bien qu'aucune d'entre elles ne possède d'ordre positionnel à longue portée ?
- Peut-on déterminer la forme des objets constituant la mésophase d'après le diagramme de diffraction ?

Pour apporter une réponse à ces deux questions, nous allons passer en revue successivement les structures de la phase cholestérique et de phases nématiques thermotropes et lyotropes constituées d'objets, molécules ou agrégats, de forme variable.

5.3.1 La phase cholestérique

Les molécules qui constituent la phase cholestérique peuvent avoir une forme analogue à celle des molécules nématogènes. En effet, il suffit de remplacer un chaînon $-CH_2-$ d'une chaîne paraffinique par le groupe $-CHX-$ (avec $X \neq H$) pour induire une torsion du directeur. On peut également introduire un groupe chiral plus volumineux comme le cholestérol. Cependant, ces molécules sont aussi allongées et donc assimilables à des cylindres. La torsion induite par la chiralité n'influe pas sur l'organisation locale des molécules. Cela est évident pour l'organisation dans une direction parallèle au directeur puisque la torsion s'établit perpendiculairement à celui-ci. Considérons maintenant ce qui se passe dans une direction parallèle à l'axe de torsion : la distance moyenne entre axes de molécules voisines est d'environ 0,5 nm mais le pas cholestérique est comparable aux longueurs d'ondes de la lumière visible (0,5 μm). L'angle moyen entre les axes de deux molécules voisines sera donc inférieur au degré. Ainsi, l'environnement immédiat d'une molécule n'est pas perturbé par la présence de l'ordre cholestérique. Il n'y a pas d'anisotropie apparente de l'ordre local dans un plan perpendiculaire à l'axe de cette molécule et l'organisation dans ce plan (c'est-à-dire la répartition des molécules proches voisines) est la même que

dans la phase nématique N. Les diagrammes d'échantillons polydomaines de nématiques et de cholestériques sont équivalents. On peut vérifier ce point en comparant les diagrammes de diffraction de mélanges binaires d'isomères optiques de diverses compositions. On peut aussi supprimer la torsion en appliquant un champ magnétique suffisamment intense : le cholestérique se transforme alors en nématique N lorsque le champ dépasse une valeur seuil.

En pratique, il n'est pas toujours facile de produire un monodomaine cholestérique. Cependant, on peut reconstituer ce que devrait être le cliché de diffraction d'un tel monodomaine à partir de ce que l'on connaît de la phase nématique N. La répartition de l'intensité autour de la direction du pas résultera de la distribution des axes moléculaires. À l'échelle locale, c'est-à-dire celle d'un paquet d'une vingtaine de molécules, la distribution des axes est régie par le paramètre d'ordre nématique. En effet, si nous considérons deux molécules distantes de l'ordre du nanomètre, l'angle de leurs directeurs respectifs, résultat de la torsion intrinsèque cholestérique, reste bien inférieur aux fluctuations d'orientation.

Aux échelles explorées dans une expérience de diffraction des rayons X, tout se passe comme si le cholestérique était fait de petits monodomaines nématiques indépendants, avec une distribution uniforme des directeurs de ces domaines dans un plan perpendiculaire à l'axe de torsion. Le diagramme de diffraction est donc équivalent à celui qui serait obtenu avec un monodomaine nématique en rotation uniforme autour d'un axe perpendiculaire au directeur (**figure 5.15**).

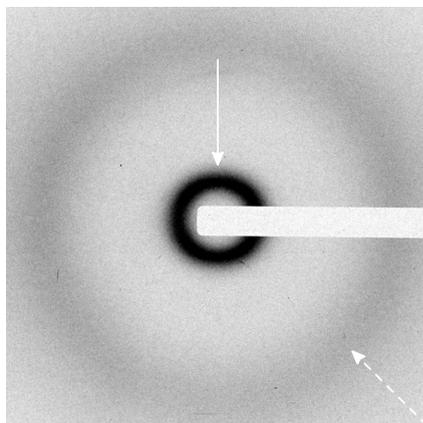


Figure 5.15 Diagramme de diffraction d'une mésophase cholestérique discoïde du composé **2d** -C₅H₁₁ chiral (voir le **tableau 10.1** du **chapitre 10, Tome II**). La flèche blanche désigne la diffusion aux petits angles et la flèche tiretée blanche la diffusion aux grands angles. Ces diffusions sont de même nature que celles observées en phase nématique non chirale et s'interprètent de la même façon. Cliché non publié.

On obtiendrait le même diagramme de diffraction avec un échantillon nématique aligné par un champ magnétique dont le directeur s'aligne-

rait spontanément perpendiculairement au champ.* Avec ce type d'alignement, la distribution de l'intensité diffusée sur une sphère de rayon $Q \approx 2\pi/0,5 \text{ nm}^{-1}$ présente une anisotropie faible. Il est donc très difficile de mesurer les fluctuations locales du directeur (paramètre d'ordre nématique), c'est-à-dire sur des distances très inférieures au pas cholestérique. Ainsi, il sera souvent difficile d'observer la transition isotrope–cholestérique par diffraction des rayons X.

Pour mettre en évidence l'ordre hélicoïdal et mesurer le pas, c'est-à-dire la distance sur laquelle le directeur tourne de 180° ,[†] il faut recourir à des méthodes optiques car la lumière visible a une longueur d'onde mieux adaptée. En effet, un échantillon cholestérique est souvent opalescent. De même, lorsqu'on observe une préparation cholestérique dans un microscope optique entre polariseurs croisés, on remarque une alternance régulière de bandes sombres et claires. Ce type de contraste est la signature d'une modulation périodique des propriétés optiques de la préparation. Cette modulation reflète celle de la direction moyenne des molécules. Pour faire une mesure précise du pas, il faut identifier la direction de l'axe hélicoïdal. Ainsi, si cet axe est parallèle au plan de la préparation et orienté à 45° des directions propres des polariseurs, les bandes noires correspondent aux régions où le directeur est perpendiculaire au plan de la préparation. Par conséquent, lorsqu'on passe d'une bande noire à la suivante, le directeur a tourné de 180° et la distance qui sépare ces deux bandes est égale à un pas. Dans la pratique, les bandes noires et claires ne seront séparées que si le pas est nettement supérieur à la longueur d'onde de la lumière utilisée pour éclairer la préparation.

L'ordre cholestérique entraîne une modulation périodique du tenseur des indices et, par conséquent, la propagation d'une lumière monochromatique dans ce milieu stratifié se fait dans les conditions fixées par la loi de Bragg. En général, une préparation cholestérique n'est pas un milieu stratifié parfaitement orienté et les conditions de diffraction seront analogues à celles rencontrées lors de l'examen d'une poudre cristalline : en éclairant la préparation avec une lumière monochromatique, on observerait un cône de lumière diffusée. Le demi-angle au sommet 2θ de ce cône étant lié au pas cholestérique $P/2$ et à la longueur d'onde λ de la lumière par la relation

* Ce type d'alignement correspond au cas où la susceptibilité magnétique dans la direction parallèle au directeur est inférieure à la susceptibilité dans un plan perpendiculaire au directeur.

† Le nématique n'étant pas polaire, une rotation du directeur de 180° laisse la structure invariante. Lorsque le pas est mesuré par une technique optique, on donne souvent une période de valeur double de ce pas.

$2(P/2) \sin \theta = \lambda$. Lorsqu'on éclaire une préparation cholestérique en lumière blanche, une fraction du spectre est diffusée, ce qui explique l'aspect irisé de la préparation (la couleur varie un peu avec l'angle d'observation). Le pas cholestérique varie rapidement avec la température ; la couleur varie ainsi du bleu au rouge et la lumière diffusée peut même sortir du domaine visible.*

L'une des meilleures méthodes pour mesurer avec précision le pas cholestérique est l'utilisation du « coin de Cano » (Cano, 1968). Une préparation cholestérique est insérée entre deux lames de verre traitées de manière à orienter le directeur parallèle aux lames de verre au voisinage de la paroi. Les forces d'ancrage exercent une contrainte sur l'échantillon. Les directions préférentielles étant identiques pour les deux lames, le directeur tourne alors d'un angle $n\pi$ sur l'épaisseur e de l'échantillon ; n est un nombre entier tel que $|n - e/P_0| < \frac{1}{4}$. Si les deux lames forment un coin, l'épaisseur entre celles-ci varie linéairement à travers l'échantillon. On observe donc une zone de transition chaque fois que le nombre n augmente d'une unité. Tant que n n'est pas trop grand, il est facile d'observer ces parois. La distance entre les parois est liée à l'angle entre les deux lames et à la valeur du pas cholestérique (figure 5.16).

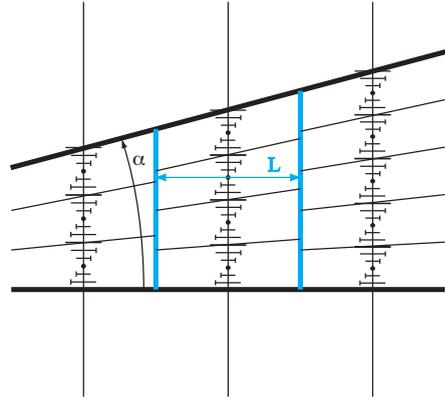


Figure 5.16 (en couleur dans la version numérique). Principe de la mesure du pas dans un cholestérique par la méthode du coin de Cano. La figure montre une coupe perpendiculaire à l'arête du coin ; au niveau des plaques de verre, les molécules (représentées de manière conventionnelle par des clous) sont parallèles au plan de la figure. Expérimentalement, l'angle α entre les deux plaques est de l'ordre du degré ; ici, il a été agrandi pour rendre la figure lisible.

Le cholestérique est introduit entre deux plaques de verre traitées pour obtenir un ancrage planaire des molécules. On forme un coin en jouant sur l'épaisseur des cales séparant les deux plaques de verre. Dans les zones où la distance entre les deux plaques est un multiple entier n du pas choles-

* Les cholestériques sont utilisés soit pour détecter un seuil de température auquel une pastille adaptée change de couleur, soit pour détecter un gradient de température en observant des dégradés de couleurs. On peut aussi déposer une pastille cholestérique figée à l'état de verre sur un emballage de produit congelé. Si ce produit a été réchauffé accidentellement à un moment donné, la pastille témoin aura changé de phase et perdu sa couleur initiale.

térique P , il n'y a aucune contrainte sur l'arrangement des molécules. Les contraintes exercées par les parois tendent à modifier localement le pas. Cet effet est rendu visible sur la figure par les lignes bleues/gris clair, traces des plans où le directeur est perpendiculaire à l'arête de coin. Pour une épaisseur supérieure à $(n + \frac{1}{2})P$, le nombre de pas devient $(n + 1)$. Lorsque l'épaisseur est très proche de la valeur $(n + \frac{1}{2})P$, le champ des directeurs est perturbé ; cette zone dont la largeur dépend des propriétés élastiques de la mésophase est appelée la paroi de Grandjean-Cano (lignes rouges/gris clair). Lorsqu'on éclaire la préparation perpendiculairement aux plaques de verre, ces zones perturbées présentent un contraste différent du reste de l'échantillon.*

L'ordre orientationnel cholestérique et l'ordre positionnel local ne s'influencent pas mutuellement, les méthodes de mesure du pas s'appliquent à toutes les phases cholestériques quelle que soit la forme des objets qui les constituent. Et puisqu'il n'y a pas de différence entre cholestérique et nématique N à l'échelle locale (c'est-à-dire celle des corrélations de position), nous ne parlerons que de phases nématiques dans la suite de ce chapitre.

5.3.2 La phase nématique de molécules discoïdes

Prenons comme exemple de molécules discoïdes la série des hexabenzoyles de triphénylène. Ce fut la première série connue de molécules montrant un polymorphisme nématique/phase en colonnes.

Le diagramme de diffraction de la phase nématique d'un dérivé de cette série est montré sur la **figure 5.17**. Si on place l'échantillon dans un champ magnétique perpendiculaire au faisceau incident, on n'obtient qu'un échantillon partiellement orienté car le directeur nématique peut prendre toute direction perpendiculaire au champ. En effet, en général, ces molécules

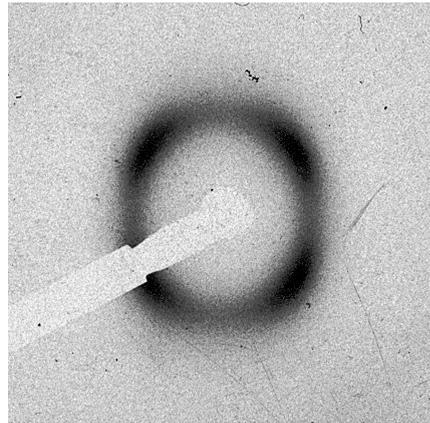


Figure 5.17 Agrandissement du centre d'un diagramme de diffraction d'un monodomaine de l'hexahéxyloxybenzoyloxytriphénylène en phase nématique (à comparer à la **figure 5.14a**).

* Pour plus d'informations sur la structure des parois, voir Kléman (1977).

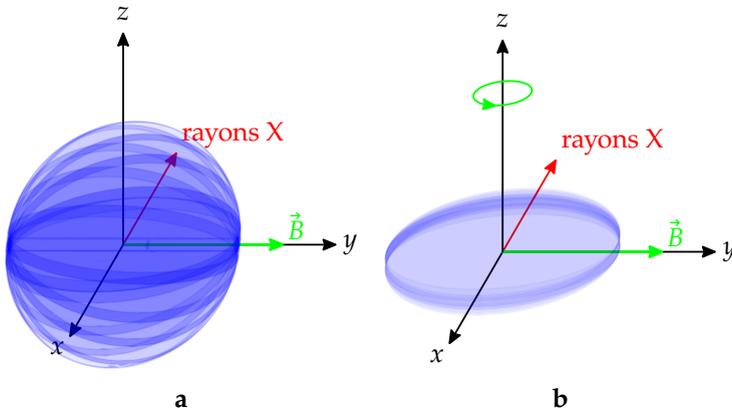


Figure 5.18 (en couleur dans la version numérique). Schémas du processus d'orientation des molécules discoïdes correspondant au cliché de la **figure 5.17**. (a) L'échantillon mis sous champ magnétique présente typiquement plusieurs domaines. (b) Après une rotation du tube capillaire de 90° autour de l'axe Oz , en présence du champ magnétique, l'orientation du directeur devient uniforme, parallèle à Oz .

en forme de disque orientent leur plan principal parallèlement au champ magnétique.

Pour obtenir un monodomaine, il faudrait que l'échantillon soit mis en rotation continue autour d'un axe perpendiculaire au champ magnétique et au faisceau incident (**figure 5.18**). Ainsi, dans un repère lié à l'échantillon, la direction du champ magnétique varie tout en restant dans un même plan, ce qui favorise une orientation unique du directeur selon la normale Oz à ce plan. L'échantillon, contenu dans un tube capillaire d'axe vertical Oz est placé dans l'entrefer d'un électroaimant (champ parallèle à Ox) ; le faisceau de rayons X est parallèle à l'axe Oy . Immédiatement après une rotation du tube capillaire de 90° autour de l'axe Oz , en présence du champ magnétique, l'orientation du directeur devient uniforme, parallèle à Oz .

Le degré d'orientation de l'échantillon évolue ensuite lentement compte tenu de la viscosité du système. Ainsi, le cliché de la **figure 5.17** obtenu dans les 15 minutes suivant le processus d'alignement peut être considéré comme l'image réciproque d'un monodomaine.

Il peut néanmoins s'avérer nécessaire de recourir à d'autres procédés d'orientation pour obtenir un monodomaine. Par exemple, il est parfois possible de disperser dans la phase nématique des colloïdes à base d'oxydes de fer (Liebert & Martinet, 1979). Il s'agit de petites particules d'un diamètre moyen de 5 nm. Les solutions colloïdales de ces particules sont appelées ferrofluides en raison de leurs propriétés de liquides magnétiques.

Ces colloïdes peuvent être dispersés dans l'eau ou dans un solvant organique comme le kérosène (Rosensweig, 1985). Dans le premier cas, les particules portent une charge électrique tandis que, dans le second, elles sont recouvertes d'une couche de chaînes paraffiniques. Cela permet d'empêcher que les particules ne s'agrègent les unes aux autres. On ajoute à une phase nématique stable à basse température une petite quantité d'un ferrofluide à base de kérosène. La fraction en masse de particules magnétiques reste très faible ($\sim 10^{-5}$), cependant il suffit d'un petit champ magnétique pour orienter l'échantillon.

La **figure 5.19** présente des diagrammes de diffraction obtenus avec un échantillon constitué d'un mélange de molécules en forme de disques. Le cœur aromatique est entouré de six chaînes paraffiniques dont la longueur est variable. Ce mélange est nématique à la température de 50 °C. En l'absence de dopage par un ferrofluide, le directeur peut prendre toutes les orientations perpendiculaires au champ magnétique. Puis une très faible quantité de solution de ferrofluide soluble dans les composés hydrocarbonés est ajoutée à la préparation. On constate sur ce cliché que le directeur s'oriente parallèlement au champ magnétique appliqué, en outre l'orienta-

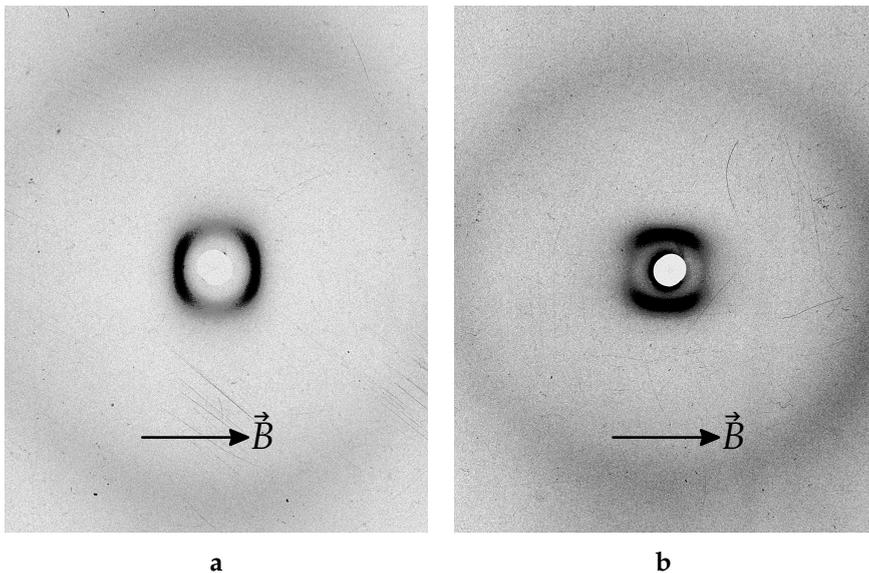
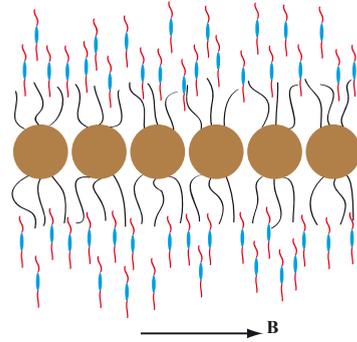


Figure 5.19 Diagrammes de diffraction obtenus avec un échantillon constitué d'un mélange de molécules de type truxène (composé 3 du **tableau 10.1**, **chapitre 10**, **Tome II**) en forme de disques. (a) Les conditions d'alignement sont identiques à celles illustrées sur la **figure 5.18** ; (b) en présence de ferrofluide. Le méridien est horizontal et l'équateur est vertical. Clichés non publiés.

Figure 5.20 Scénario pouvant expliquer l'alignement de molécules discoïdes (cœurs en bleu et chaînes en rouge) en présence de ferrofluide (particules magnétiques représentées en brun recouvertes de chaînes paraffiniques en noir) et conduisant au cliché de diffraction de la **figure 5.19b**.



tion maximale est obtenue pour un champ plus faible.

Le scénario expliquant cet alignement est illustré en **figure 5.20** : les grains magnétiques de ferrofluides forment des alignements parallèles au champ tandis que les chaînes paraffiniques greffées sur ces grains ont tendance à s'aligner perpendiculairement au champ (cf. **chapitre 2**, méthodes d'alignement). Ces chaînes greffées agissent sur l'ancrage des molécules discoïdes comme le ferait une surface solide recouverte d'une couche de tensioactif. Des expériences de microscopie électronique sur des suspensions de ferrofluides polymérisées montrent que le diamètre des grains est de quelques nanomètres ; la formation des chaînes en présence de champ magnétique est également prouvée (Destrade et al., 1984 ; Liebert, Martinet & Strzelecki, 1972),

L'ajout de ferrofluide n'affecte pas la distribution d'intensité en fonction de l'angle de diffusion, mais on observe alors une rotation de 90° de l'ensemble du cliché par rapport à la direction du champ magnétique. De plus, la qualité de l'orientation s'en trouve améliorée et ne varie pas au cours du temps. L'échantillon devient donc un monodomaine dont le directeur est parallèle au champ magnétique. Ce processus d'alignement peut se décrire plus en détail ainsi : en présence de champ magnétique, les particules de fer acquièrent un moment magnétique. Elles deviennent de petits aimants parallèles entre eux et s'agrègent pour former des files parallèles au champ. Les chaînes paraffiniques qui recouvrent ces aimants ont donc tendance à s'aligner perpendiculairement aux lignes de champ de chaque aimant. Elles sont ainsi majoritairement allongées perpendiculairement à la direction d'aimantation. Les molécules du nématique viennent s'ancrer sur les particules de telle manière que les chaînes paraffiniques dont elles sont entourées soient parallèles aux chaînes recouvrant les particules magnétiques. Pour que cette orientation se transmette à travers tout l'échantillon (en réalité, le champ magnétique ne joue pas sur le nématique discoïde lui-même), il suffit que la distance entre particules magnétiques soit inférieure à une longueur caractéristique magnétique qui dépend des propriétés élastiques du système et de l'intensité du champ magnétique. (Cette longueur entre en jeu chaque fois que l'on fait agir des forces d'alignement antagonistes : ancrage et champ alignant. Elle intervient aussi dans la définition du champ critique au-dessus duquel la phase cholestérique devient nématique.) La **figure 5.19b** est la seule à pouvoir être considérée sans ambiguïté comme étant la figure de diffraction d'un monodomaine de la phase nématique de molécules discoïdes. Il faut remarquer que cette suspension ferrofluide dans le kérosène n'est

stable qu'en dessous de 60 °C et qu'il faut donc disposer d'une phase nématique stable à basse température, ce qui était obtenu en mélangeant plusieurs types de molécules.

Le mélange utilisé est de composition indéterminée puisqu'il a été produit par condensation d'un mélange de précurseurs analogues mais portant des chaînes de longueurs différentes. Ce cliché n'a donc pas la même valeur de référence que celui du PAA. Toutefois, il donne une image de la distribution angulaire de l'intensité dans un cas d'orientation presque idéale. Cette expérience nous permettra ainsi de reconstituer ce que serait la diffraction d'un monodomaine à partir de clichés obtenus avec des échantillons partiellement orientés.

Si nous comparons des clichés de phases nématiques non orientées, l'une constituée de molécules en bâtonnet et l'autre de molécules discoïdes (**figure 5.3b** et **figure 5.19a**), la similitude est évidente. En effet, dans un cas comme dans l'autre, on observe deux anneaux distincts, l'un situé dans la région des petits angles et l'autre au voisinage de $Q \approx 2\pi/0,5 \text{ nm}^{-1}$.

La différence entre les deux types de nématiques peut uniquement se voir avec des échantillons orientés. Elle réside essentiellement dans l'aspect plus ou moins uniforme de l'anneau externe (région des grands angles). Si les molécules ont une forme de disque, on observe en général un anneau complet et non une paire d'arcs distincts dans la région de $Q \approx 2\pi/0,5 \text{ nm}^{-1}$. La distribution angulaire de l'intensité à module du vecteur de diffusion constant est presque uniforme. Le profil radial (en variant le module $|\vec{Q}|$) de cet anneau externe est identique à celui observé pour les paraffines fondues. Par un examen plus attentif du cliché, on distingue vers $Q \geq 2\pi/0,45 \text{ nm}^{-1}$ une paire d'arcs centrés sur le méridien à l'extérieur de l'anneau complet. Ces arcs sont en général assez larges et de faible intensité, mais ils se différencient nettement de l'anneau complet en raison de leur extension angulaire limitée.

Lorsqu'on compare entre eux des clichés de phase nématique en se limitant à la région centrale ($Q \approx 2\pi/1,5$ à $2\pi/2 \text{ nm}^{-1}$), il est difficile de faire la distinction entre molécules allongées et molécules discoïdes. En effet, les parties centrales des clichés de la **figure 5.19** sont analogues à celle de la **figure 5.3 bas**. L'intensité diffractée est répartie sur deux arcs symétriques par rapport au centre. Dans le cas de molécules discoïdes, l'arc peut parfois ressembler plus à un segment de droite parallèle au directeur qu'à une portion de cercle. Le plus souvent, l'intensité est maximale aux extrémités des arcs, ce qui rappelle le diagramme à quatre points caractéristique de certaines fluctuations de type smectique C pour une phase nématique de molécules allongées. Cependant, dans le cas des molécules allongées, l'intensité ne s'annule pas complètement le long du méridien. (Pour les molécules discoïdes, l'intensité aux petits angles est quasi nulle dans la direction méridienne et ne s'annule jamais complètement dans le plan équatorial.)

On peut rétablir la symétrie de l'espace réciproque en faisant tourner mentalement l'image obtenue autour du méridien (qui est un axe d'isotropie). Les interférences intermoléculaires donnent naissance à un tore équatorial et à une paire de calottes méridiennes. Trois points sont à souligner :

1. L'analyse de la distribution d'intensité le long de l'équateur permet d'accéder à la fonction de distribution des molécules dans le plan perpendiculaire au directeur, tandis que la distribution des molécules le long du directeur peut se déduire de l'analyse du profil méridien. Les modules des vecteurs de diffusion correspondant au maximum d'intensité diffractée dans ces deux directions, Q_m et Q_e , sont respectivement inversement proportionnels à la hauteur H et au diamètre D du cylindre représentant une molécule moyenne. Rappelons que, pour les molécules allongées ($D \ll H$), ce sont les calottes méridiennes qui correspondent aux plus petits angles de diffraction ; le tore équatorial est, lui, situé à l'extérieur. Pour les molécules en forme de disque ($D \gg H$), le tore équatorial est localisé dans la zone centrale du diagramme de diffraction et les calottes méridiennes se trouvent à l'extérieur.
2. Aux petits angles, l'intensité est localisée dans des zones étroites. Il s'agit des diagrammes à deux ou quatre taches diffuses qui indiquent la présence d'un certain ordre local. Cet ordre local est en fait précurseur de l'ordre périodique s'étendant à longue distance, typique de mésophases plus organisées : l'ordre des phases smectiques dans le cas de molécules allongées ou l'ordre des phases colonnaires dans le cas des molécules discoïdes. La position des taches diffuses indique les directions dans lesquelles s'établit cet ordre local. Nous reviendrons plus en détail sur ce point dans les chapitres consacrés aux phases smectiques et colonnaires.
3. L'intensité diffractée en dehors des deux zones considérées ci-dessus est plus caractéristique de l'architecture des molécules. Rappelons qu'on observe dans le cas du PAA et des autres molécules allongées un ensemble de paires de calottes méridiennes qui sont le résultat d'interférences intramoléculaires. Pour les molécules discoïdes, en principe, les interférences intramoléculaires devraient se manifester essentiellement par des maxima secondaires dans le plan équatorial. En fait, le seul maximum observé correspond à un anneau complet identique à celui d'un simple milieu paraffinique fondu et isotrope. Il semble donc que tout se passe comme si la phase nématique était constituée de disques plats flottants dans ce milieu. Il reste cependant à s'assurer que cet an-

neau reflète bien l'organisation du milieu constitué par les chaînes aliphatiques des molécules discoïdes.

En revanche, dans un diagramme de diffraction de nématique constitué de molécules allongées, on ne peut séparer les interférences entre chaînes paraffiniques de celles provenant des cœurs aromatiques. Ceci reste vrai même lorsqu'il y a un ordre local smectique imposant une ségrégation entre cœurs et chaînes. Cela vient du fait que la séparation entre les deux composantes a lieu le long de l'axe du cylindre. Par conséquent, en projection perpendiculairement au directeur, les deux composantes de la molécule obéissent à la même fonction de distribution radiale.

Dans le cas des molécules discoïdes, la présence de chaînes paraffiniques est essentielle pour l'existence des mésophases. Ces chaînes sont réparties à la périphérie du disque et ne sont pas parallèles entre elles. La séparation entre composantes aromatique et paraffinique reste donc importante même dans la phase nématique, et l'ordre local en colonnes est toujours présent. La densité du milieu paraffinique désordonné est uniforme, sauf peut-être au voisinage immédiat du cœur, et on peut considérer que ce milieu diffracte indépendamment des cœurs. La diffraction est faiblement anisotrope car les axes des chaînes tendent à avoir une direction moyenne perpendiculaire au directeur mais toutes les directions perpendiculaires sont équiprobables. De plus, les fluctuations de part et d'autre du plan normal au directeur sont vraisemblablement de grande amplitude. En d'autres termes, les chaînes sont extrêmement peu orientées.* De ce fait, l'anisotropie des chaînes est plus facilement mise en évidence par des mesures locales du paramètre d'ordre, par exemple par RMN.

Pour mesurer le paramètre d'ordre orientationnel des molécules discoïdes, il va donc falloir considérer les interférences entre cœurs. D'ailleurs, l'analyse des clichés de diffraction ne permet pas en général de mesurer un paramètre d'ordre orientationnel global. En effet, la diffraction équatoriale ne reflète que l'établissement d'un ordre périodique de longueur de corrélation limitée. L'analyse de la distribution angulaire dans cette région concerne la distribution des directions selon lesquelles cet ordre périodique se développe et non la fonction de distribution des axes moléculaires. Les calottes méridiennes aux grands angles semblent mieux refléter l'ordre orientationnel. Ceci étant, la mesure du paramètre d'ordre s'avère délicate pour diverses raisons. Ainsi que nous l'avons souligné en introduction, il faut d'abord

* La situation est analogue à celle qui a été décrite ci-dessus pour le monodomaine cholestérique. Comme dans le cholestérique, on reconstitue l'anneau en partant de la figure de diffraction d'un petit agrégat d'une chaîne et de ses six proches voisines. Cet agrégat est celui invoqué par Warren (1933) pour rendre compte de la diffraction par le liquide isotrope de paraffine. Les chaînes paraffiniques sont beaucoup plus flexibles que les molécules de la phase cholestérique, donc cela va contribuer à diminuer l'anisotropie de l'anneau de diffraction du milieu paraffinique.

s'assurer de la qualité de l'alignement de l'échantillon. De plus, la calotte méridienne est peu visible en phase nématique parce que l'intensité y est faible et qu'elle ne se détache pas nettement de l'anneau caractéristique des chaînes. Enfin, il faudrait faire une modélisation plus approfondie de cette région du diagramme de diffraction. En effet, il faudrait pouvoir séparer une fonction d'interférence entre objets alignés de taille finie d'un effet d'élargissement dû au désordre orientationnel. Il faudrait donc déterminer quelles sont les portions de la molécule qui sont responsables de cette interférence, et de plus admettre que ces portions de disques qui interfèrent sont parallèles entre elles (cela revient à admettre que les fluctuations d'ordre orientationnel sont négligeables sur des distances qui sont de l'ordre de la portée des corrélations de position). Il en résulterait une mesure du paramètre d'ordre orientationnel spécifique de cette partie (sans doute le cœur) de la molécule. Les obstacles à surmonter pour faire ce type de mesure font qu'il n'y a eu, à notre connaissance, aucune mesure de paramètre d'ordre faite à partir des clichés de diffraction.

En fait, l'analyse de la structure de la phase nématique est loin d'avoir été aussi poussée dans le cas des molécules en forme de disque que dans celui des molécules en bâtonnet. Cependant, les quelques études faites sur ces systèmes ont permis de mettre en évidence le rôle particulièrement important joué par le milieu paraffinique dans ce type de mésophase. Pour aborder ce point, on peut examiner la place de la phase nématique dans la séquence des mésophases. Lorsqu'une molécule allongée présente plusieurs mésophases, la phase nématique apparaît en général juste en dessous de la température de clarification. Les différentes phases smectiques sont observées à plus basse température.* Dans le cas des molécules discoïdes, comme pour les molécules allongées, la phase nématique peut apparaître juste sous le point de clarification.† Mais il arrive aussi très fréquemment que la première phase à apparaître sous le point de clarification soit une phase en colonnes et que la phase nématique soit obtenue à plus basse température. On parle alors de « séquences inversées ». Dans ce cas, la phase nématique se transforme en phase colonnaire aussi bien en élevant la température qu'en l'abaissant mais ces deux phases en colonnes sont en général de symétries différentes. On peut supposer que, selon la température,

* Dans quelques rares cas, il peut y avoir des séquences plus complexes où deux plages d'existence de la phase nématique sont séparées par une plage de phase smectique A. Les domaines de stabilité des phases smectique A et nématique peuvent même alterner : on dit qu'il y a réentrance. En utilisant plusieurs paramètres de contrôle (température et pression ou température et composition d'un mélange binaire), on peut s'assurer que la phase nématique est en fait unique car son domaine d'existence est continu. Autrement dit, plusieurs paramètres thermodynamiques peuvent agir de manière contradictoire sur les énergies libres des différentes mésophases : il y a donc compétition entre ces paramètres. Ce phénomène de réentrance peut également se rencontrer dans le cas de phases solides. Le premier exemple connu est le sel de Rochelle ferroélectrique (Valasek, 1921).

† Il existe aussi quelques cas de phases nématiques réentrantes de molécules discoïdes (Destrade et al., 1983).

les chaînes s'adaptent plus ou moins à la manière dont les cœurs des molécules sont empilés dans la colonne. Une mauvaise adaptation entre le mode d'empilement des cœurs et des chaînes pourrait ainsi entraîner une limitation de la longueur des colonnes et donc la formation de nématique.*

À ce stade, soulignons les trois caractéristiques principales des clichés de diffraction de la phase nématique de molécules discoïdes :

1. la partie « petits angles » du diagramme de diffraction est caractéristique de la présence d'un ordre local colonnaire ;
2. aux grands angles, on peut observer un anneau apparemment isotrope qui reflète l'organisation du milieu paraffinique ;
3. enfin, on observe une calotte méridienne qui est issue des interférences entre les parties aromatiques des molécules dues à un ordre local d'empilement.

Ajoutons à présent quelques commentaires spécifiques.

Dans certains cas, la calotte méridienne ne se distingue pas de l'anneau des paraffines. Alors, le diagramme de diffraction observé peut aussi bien décrire un nématique avec un ordre local périodique de type smectique qu'un nématique avec un ordre local colonnaire. En effet, si l'on n'observe qu'un seul pic d'intensité diffractée, il n'est pas possible de déterminer la symétrie de l'ordre local. Les dimensions de la molécule et les propriétés des mésophases voisines de la phase nématique peuvent permettre de trancher.

À l'opposé, il existe des clichés de diffraction de phases nématiques dans lesquels la calotte méridienne, fine et intense, atteste de l'existence d'interactions fortes entre cœurs aromatiques. Dans ce cas, la tache diffuse méridienne a plutôt la forme d'un segment de droite. Ce segment est la section d'un disque diffus qui résulte d'un empilement linéaire, plus ou moins régulier, le long du directeur. Les distances caractéristiques (0,35 à 0,4 nm) sont comparables à l'épaisseur d'un disque aromatique. On peut donc considérer que les parties aromatiques des molécules sont localement empilées les unes au-dessus des autres et forment des portions de colonnes. Il n'y a cependant aucun ordre périodique à grande distance ni parallèlement ni perpendiculaire au directeur. Ces phases nématiques sont appelées

* Ce mécanisme a été proposé par de Gennes (1983) pour justifier l'établissement d'un ordre périodique à longue distance parallèlement à l'axe des colonnes observé auparavant (Guillon, Skoulios, Piechocki, Simon & Weber, 1983). En fait, de nouvelles études ont contredit ces premières observations (Weber, Guillon & Skoulios, 1991).

parfois « nématiques colonnaires » (mais nous ne retiendrons pas ce terme qui prête à confusion).

La formation de colonnes est favorisée par des interactions spécifiques entre molécules d'une même colonne. En effet, on a observé cette organisation dans trois types de systèmes :*

- dans des complexes à transfert de charge où les interactions entre orbitales électroniques de noyaux parallèles sont importantes (Davidson, Levelut, Strzelecka & Gionis, 1983) ;
- dans des sels où les interactions électrostatiques doivent renforcer la ségrégation entre cœurs et chaînes (Bengs et al., 1991 ; Praefcke et al., 1991) ;
- enfin dans des systèmes où les différents disques sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogènes (Malthête, Levelut & Liebert, 1992).

En fait, même si les disques ne sont pas liés entre eux par des liaisons covalentes, on peut considérer que la colonne se comporte comme un polymère peu flexible. L'absence d'ordre périodique résulte alors de la présence de défauts, par exemple des enchevêtrements ou des points de réticulation. Ces défauts ont été effectivement identifiés dans le dernier exemple cité ci-dessus. Ils semblent jouer un rôle dans la transition de phases colonnaire-nématique et nous discuterons ce point ultérieurement. La diffraction méridienne traduit un mode particulier d'organisation intracolonnaire mais toutefois elle n'est pas liée à l'existence d'un ordre local périodique colonnaire qui se retrouve dans toutes les phases nématiques de molécules discoïdes.

Nous avons souligné un peu plus haut que c'est la distribution de l'intensité diffractée dans la zone équatoriale qui caractérise l'ordre local en colonnes. Il est vrai que le plus souvent on n'observe qu'un ensemble de deux ou quatre taches situées toutes à même distance du centre du cliché. Il y a de très rares exemples où il existe plus d'une paire d'arcs équatoriaux assez fins (Malthête, Levelut & Liebert, 1992). Si ces arcs ne sont pas assimilables aux deux premiers anneaux d'un réseau hexagonal, carré ou lamellaire, on conclura à l'existence d'un ordre local de type rectangulaire qui paraîtra d'autant plus naturel que les distances moyennes déduites des positions des arcs se comparent aux dimensions de la molécule. Pour autant, il ne s'agit

* En excluant le cas des polymères car le même type de cliché de diffraction a été observé avec des polymères en peigne lorsque des groupes mésogènes discoïdes sont greffés latéralement sur un squelette macromoléculaire.

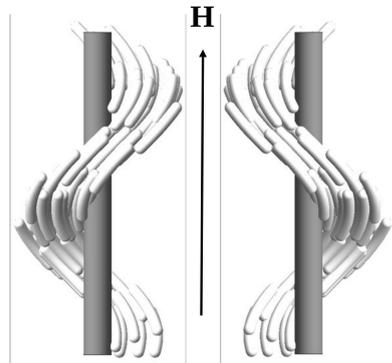
que d'ordre local et rien ne permet de conclure à l'existence d'une phase nématique de basse symétrie dans le cas des molécules discoïdes. En fait, la symétrie de la phase ne dépend pas seulement de la forme des objets ; il faut aussi prendre en compte la nature des interactions entre objets. Ces interactions peuvent être très différentes dans le cas des agrégats lyotropes (cf. section 5.3.4).

5.3.3 La phase nématique N_{TB} *twist-bend* de molécules à cœur fléchi

Les molécules mésogènes en forme de banane peuvent présenter, en refroidissant la phase nématique ordinaire, une phase nématique de plus basse symétrie présentant une distorsion hélicoïdale spontanée et appelée phase nématique N_{TB} *twist-bend*. Lorsque les molécules sont achirales, deux types de domaines d'hélicités opposées apparaissent en proportions égales et donc l'échantillon ne présente naturellement pas de chiralité globale (figure 5.21).

Figure 5.21 Représentation schématique de la structure hélicoïdale de la phase nématique N_{TB} *twist-bend*. \mathbf{H} représente l'axe de l'hélice ; le directeur nématique local tourne autour de l'axe de l'hélice en conservant un angle constant avec celui-ci. Deux domaines de chiralités opposées sont représentés.

Adapté de Meyer, C., Dozov, I., Davidson, P., Luckhurst, G. R., Dokli, I., Knežević, A. & Lesac, A. (2018). Electric-field effects in the twist-bend nematic phase. *Proc. SPIE*, 10555, 10555-10555-18. doi:10.1117/12.2301296 (SPIE OPTO, Emerging Liquid Crystal Technologies XIII, San Francisco, CA).



La phase nématique N_{TB} *twist-bend* fut d'abord prédite théoriquement par Dozov (2001) en exploitant l'argument que la forme courbée des molécules favorise une distorsion spontanée de flexion du champ de directeurs qui ne peut s'exprimer de manière homogène dans l'espace qu'en étant associée à une torsion de la structure.*

D'un point de vue expérimental, la phase nématique N_{TB} *twist-bend* ne fut reconnue qu'une douzaine d'années plus tard, par spectroscopies diélectrique et RMN (Cestari et al., 2011), par sa signature électro-optique

* Une autre phase nématique N_{SB} modulée, appelée *splay-bend*, a également été prédite par Dozov (2001) et a été observée sous champ électrique (Meyer, Blanc, Luckhurst, Davidson & Dozov, 2020).

(Meyer, Luckhurst & Dozov, 2013), en la visualisant par microscopie électronique après cryofracture (Borshch et al., 2013 ; Chen et al., 2013), et enfin par des expériences de diffusion résonnante des rayons X (Zhu et al., 2016). Dans ce dernier cas, les expériences ont été réalisées aux alentours du seuil K_α du carbone (283,5 eV) à très basse énergie (**figure 5.22**).

Lorsque l'énergie des rayons X vaut celle du seuil, les pics dus à la structure hélicoïdale sont observés et permettent de prouver l'organisation prédite pour cette phase (**figure 5.21**). Soulignons ici que cette phase ne présentant pas de modulation de la densité électronique, seule la technique de diffu-

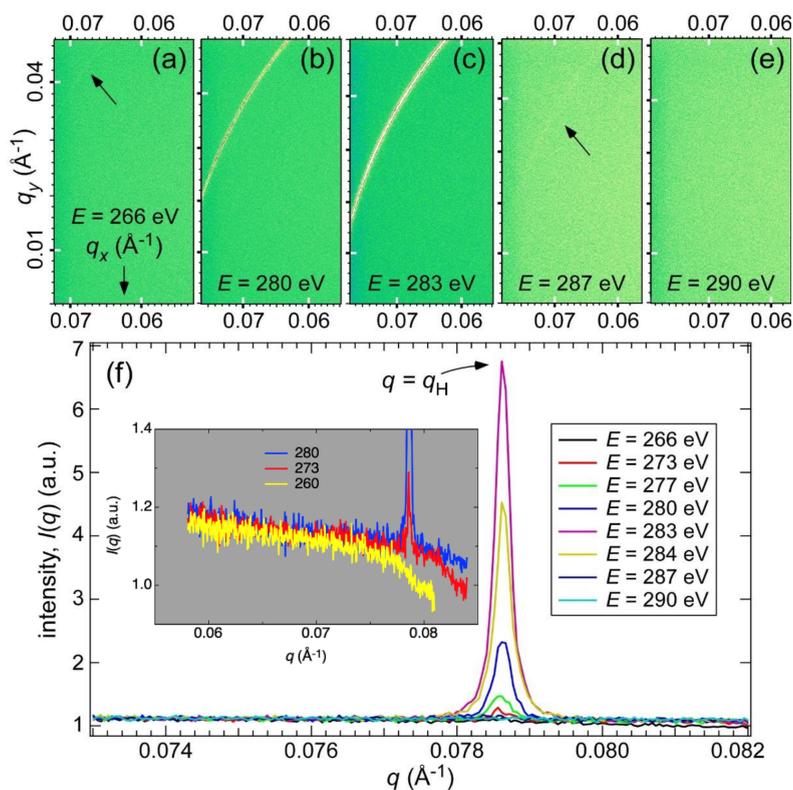
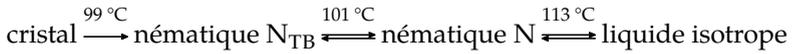


Figure 5.22 Évolution du signal de diffraction de la phase nématique N_{TB} twist-bend du composé CB7CB (**figure 5.23**) en fonction de l'énergie des rayons X incidents. On constate que la période de l'organisation hélicoïdale est très courte, de l'ordre de 8 nm, alors que la longueur moléculaire est typiquement de 2 nm.

Zhu, C., Tuchband, M. R., Young, A., Shuai, M., Scarbrough, A., Walba, D. M... Clark, N. A. (2016). Resonant carbon K-edge soft X-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase. *Physical Review Letters*, 116, 147803. doi:10.1103/PhysRevLett.116.147803 Supplemental Material. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

sion résonnante de rayons X permet d'en appréhender la structure.



Séquence 5.3 Séquence de phases du CB7CB

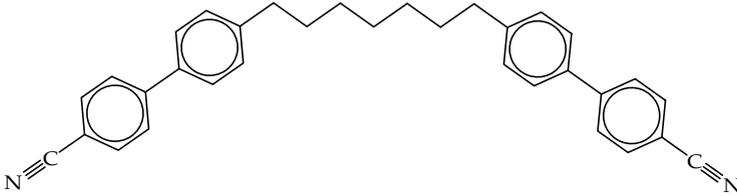


Figure 5.23 4,4'-(heptane-1,7-diyl)bis([1,1'-biphényl]-4''-carbonitrile) (CB7CB) (Barnes, Douglass, Heeks & Luckhurst, 1993)

5.3.4 La phase nématique lyotrope

En général, lorsqu'on fait varier la proportion des milieux hydrophile et hydrophobe d'un système lyotrope, on obtient soit des objets sphériques de taille finie, soit des objets de dimensions infinies qui s'organisent sur un réseau à une, deux ou trois dimensions. La phase nématique lyotrope, qui est assez rare, ne peut se former qu'avec des agrégats anisotropes et de taille finie, dont les dimensions sont comparables au diamètre des micelles sphériques. Dans un agrégat anisotrope, la courbure de l'interface eau/tensioactif est inhomogène : par exemple, s'il s'agit d'un disque formé d'une portion de bicouche plane, le centre du disque est sans courbure tandis que ses bords ont un rayon de courbure comparable à l'épaisseur de la bicouche. Les interactions tensioactif/eau varient d'un point à un autre du disque et on favorisera la formation d'objets anisotropes en introduisant des inhomogénéités dans ces interactions. C'est le cas, par exemple, si on introduit un deuxième tensioactif, appelé co-tensioactif. La nature des phases varie avec la température, la concentration en sel et les proportions relatives de tensioactif et de co-tensioactif.

Un polymorphisme nématique a été mis en évidence dans des solutions aqueuses de tensioactif associé à un alcool primaire à longue chaîne. Les différentes phases nématiques ont d'abord été différenciées par leurs propriétés magnétiques ou optiques. Par exemple, en ajoutant une faible proportion de sel (moins de 1 % en poids) à un mélange ternaire (décylsulfate de sodium, 1-décanol, eau) de composition donnée, on passe d'une phase nématique ayant la symétrie de révolution à une seconde phase nématique de même symétrie. Les deux phases se distinguent par le signe de l'aniso-

tropie de susceptibilité magnétique $\Delta\chi$. L'étude structurale de ces mélanges ont permis de relier cette différence à une modification de la forme des micelles en suspension dans l'eau.

Lorsque $\Delta\chi > 0$, les agrégats sont assimilables à des cylindres de hauteur supérieure au diamètre. La biréfringence est également positive et le directeur s'aligne parallèlement au champ magnétique. La phase est habituellement désignée par le label N_c (nématique de cylindres).

Lorsque $\Delta\chi < 0$, les agrégats sont assimilables à des disques, c'est-à-dire à des cylindres de hauteur inférieure au diamètre. La biréfringence est négative et le directeur s'aligne perpendiculairement au champ magnétique. La phase est habituellement désignée par le label N_d (nématique de disques) (Charvolin, Levelut & Samulski, 1979).

Ultérieurement, une troisième phase, de plus basse symétrie a été caractérisée grâce à l'analyse de ses propriétés optiques et appelée N_{bx} (nématique biaxe) (Yu & Saupe, 1980).*

Il est possible d'aligner ces phases par l'action d'un champ magnétique. Pour les phases uniaxes, les procédures d'orientation sont les mêmes que pour les phases nématiques thermotropes de bâtonnets ou de disques. On peut également ajouter une faible proportion de ferrofluide[†] en suspension dans l'eau, ce qui permet d'utiliser de petits aimants permanents faciles à manipuler. En fait, les phases nématiques lyotropes ont souvent une viscosité supérieure à celle des phases thermotropes et par conséquent elles conservent plus longtemps leur orientation après suppression du champ. En faisant osciller l'échantillon avec une amplitude plus ou moins grande autour d'un axe perpendiculaire au champ, il est possible d'obtenir des domaines orientés de chacune des phases.[‡] De plus, pour chaque phase, on ob-

* On peut transformer les nématiques en cholestérique en ajoutant à la préparation une faible quantité d'une molécule chirale hydrosoluble (Figueiredo Neto, Levelut, Galerne & Liebert, 1988 ; Melnik & Saupe, 1987). On peut aussi remplacer une partie du décanol par un alcool chirale, par exemple de l'octanol-2 optiquement actif. Dans les deux cas, la concentration de produit chirale reste faible et la structure locale n'est pas modifiée.

[†] Contrairement au cas des nématiques thermotropes de molécules discoïdes, le directeur s'oriente dans la même direction qu'en l'absence de ferrofluide.

[‡] Si un monodomaine de phase nématique N_d avec une susceptibilité le long du directeur égale à χ_1 (les trois valeurs principales du tenseur de susceptibilité magnétique étant $\chi_1 < \chi_2 = \chi_3$), transite vers la phase nématique N_{bx} biaxe ($\chi_1 < \chi_2 < \chi_3$), la direction de plus faible susceptibilité reste fixée. Elle est parallèle à l'axe du tube capillaire contenant l'échantillon et perpendiculaire au champ magnétique. Pour préserver l'orientation de l'axe 1, tout en levant la dégénérescence entre les deux autres directions principales du tenseur χ , on fait tourner l'échantillon autour de l'axe du capillaire avec une amplitude angulaire de l'ordre de 45°. La

tient deux coupes de l'espace réciproque dans deux plans perpendiculaires en jouant sur la direction du champ par rapport au faisceau de rayons X.

La **figure 5.24** montre des diagrammes de diffraction caractéristiques des trois phases d'un mélange de laurate de potassium, 1-décanol et D₂O. La succession des différentes phases à température croissante est la suivante :

liquide isotrope ↔ N_d ↔ N_{bx} ↔ N_c ↔ liquide isotrope

Séquence 5.4 Séquence des phases nématiques lyotrope

Seule la région des petits vecteurs de diffusion $|Q| \leq 2\pi/(1,5 \text{ nm})$ est représentée sur cette figure. Au-delà, on distingue, dans la région $|Q| \approx 2\pi/(0,5 \text{ nm})$, un anneau légèrement anisotrope caractéristique de parafines à l'état fondu. À plus grands angles encore, un second anneau large et isotrope correspond à la diffraction par l'eau. Dans la limite des petits vecteurs d'onde, les différents clichés de la **figure 5.24** sont l'image d'une section plane (Q_y, Q_z) de l'espace réciproque associé à chaque type d'organisation des micelles. La direction Q_z est définie comme étant parallèle à l'axe du tube capillaire contenant l'échantillon (voir schéma de la **figure 5.25**). L'axe du capillaire contenant l'échantillon est parallèle à Oz , le faisceau de rayons X est parallèle à l'axe Ox . Le champ (en vert/gris) est au départ perpendiculaire à ces deux axes. On favorisera une orientation particulière en tournant le tube capillaire autour de son axe et en supprimant le champ pendant l'exposition aux rayons X. La forme moyenne des micelles est représentée en bleu/gris clair. Le tenseur de susceptibilité magnétique est tel que $\chi_1 \geq \chi_2 \geq \chi_3$ (où χ_1, χ_2 et χ_3 sont les valeurs propres du tenseur).

Dans la phase uniaxe nématique N_d constituée de micelles en forme de disques plats ($T = 12 \text{ °C}$), le champ magnétique est perpendiculaire au directeur (axe vertical), la figure de diffraction est identique que le champ soit perpendiculaire ou parallèle au faisceau (**figure 5.24a**). Avec la procédure d'alignement utilisée, le directeur est parallèle à l'axe Q_z et toutes les sections contenant cet axe sont équivalentes. Dans la phase biaxe ($T = 20 \text{ °C}$), la figure de diffraction est différente lorsque le champ est parallèle (**figure 5.24c**) ou perpendiculaire (**figure 5.24d**) au faisceau. Dans la phase nématique uniaxe N_c constituée d'objets cylindriques ($T = 24 \text{ °C}$), le directeur (axe horizontal) est parallèle au champ magnétique dirigé selon Q_y (**figure 5.24b**), il y a une symétrie de révolution autour de cet axe (Charvoilin, Levelut & Samulski, 1979).

À première vue, les quatre sections représentées sur la **figure 5.24** sont très

direction 3 sera parallèle à la direction moyenne du champ magnétique.

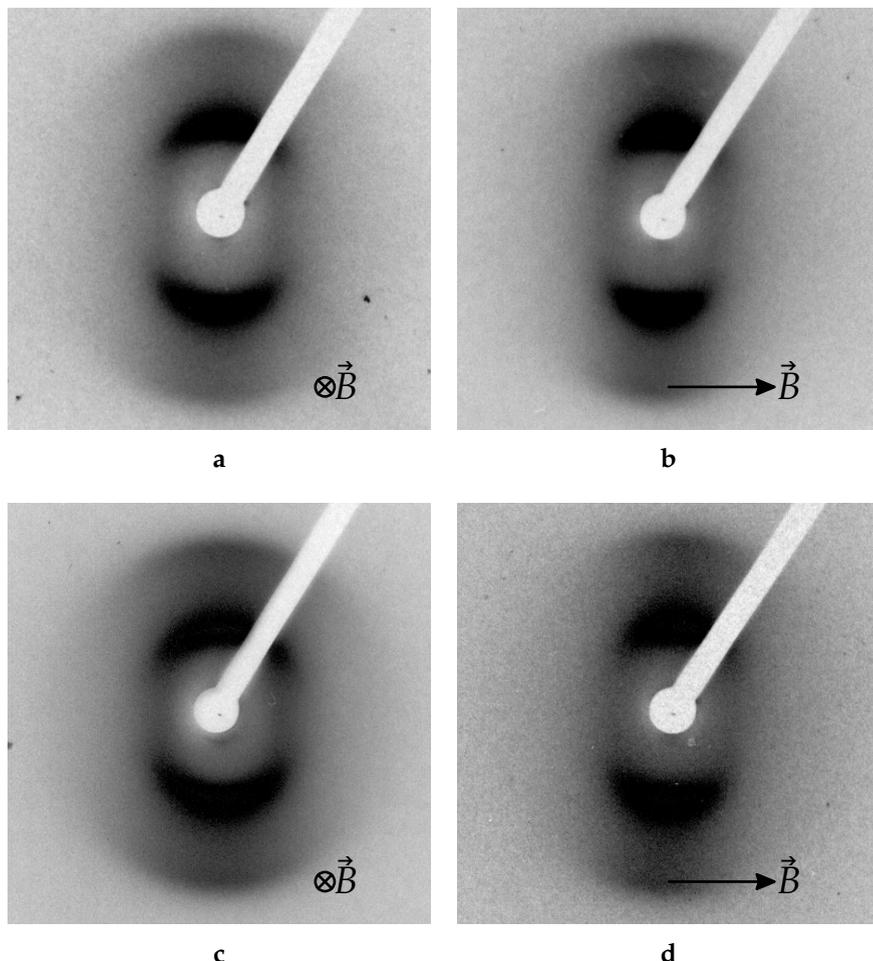


Figure 5.24 Diagrammes de diffraction des phases nématiques du mélange ternaire (laurate de potassium, 1-décanol, D_2O). (a) à $T = 12\text{ }^\circ\text{C}$ (nématique N_d), le champ magnétique d'alignement étant parallèle au faisceau ; (b) à $T = 24\text{ }^\circ\text{C}$ (nématique N_c), le champ étant perpendiculaire au faisceau ; (c) à $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$ (nématique $N_{b,x}$), le champ étant soit parallèle, (d) soit perpendiculaire au faisceau (voir Figueiredo Neto, Levelut, Liebert & Galerne, 1985).

semblables (Figueiredo Neto, Galerne, Levelut & Liebert, 1985). En effet, il y a toujours deux paires d'arcs diffus centrés sur l'axe Q_z et disposés symétriquement par rapport au centre de la figure et deux bandes diffuses parallèles à cet axe.

Les arcs diffus résultent des interférences entre agrégats dans la direction où la susceptibilité magnétique est la plus faible, ce qui correspond à la direction principale d'alignement des chaînes paraffiniques. Dans le cas des

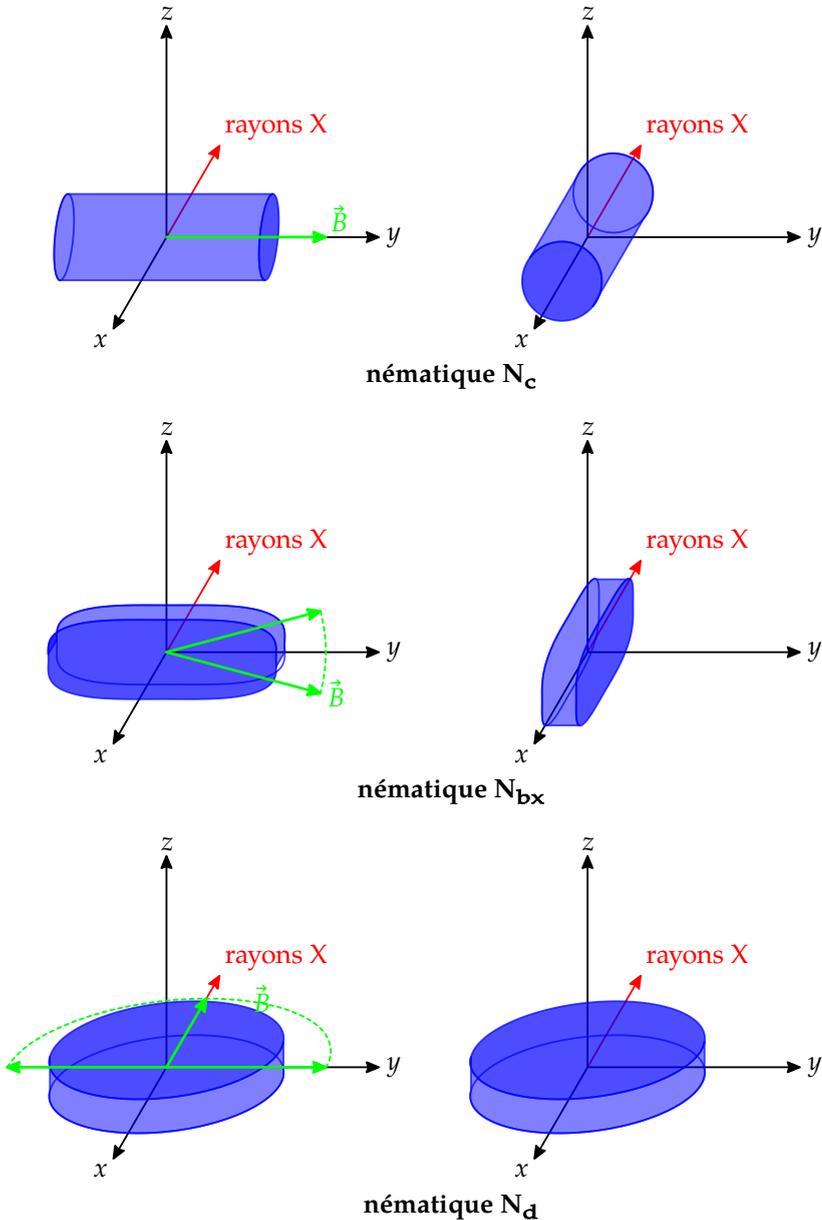


Figure 5.25 (en couleur dans la version numérique). Géométrie des expériences de diffraction des rayons X par la phase nématique lyotrope. L'axe du capillaire contenant l'échantillon est orienté selon l'axe z . De haut en bas figurent la phase nématique N_c puis la phase nématique N_{bx} et enfin la phase nématique N_d . À gauche : alignement sous champ magnétique (haut) éventuellement en oscillant un peu le capillaire autour de son axe dans le champ (milieu), ou en le tournant complètement (bas). À droite : le champ est supprimé et le capillaire est tourné de 90° autour de son axe.

phases nématique N_d et nématique N_{bx} , ces arcs sont l'intersection avec le plan (Q_y, Q_z) de calottes centrées sur le méridien. Pour la phase nématique N_c , la symétrie est différente et ces arcs correspondent à l'intersection d'un tore d'axe Q_y avec le plan du cliché. Bien que la symétrie de la fonction d'interférence soit différente, il s'agit dans tous les cas des interférences entre les portions planes ou cylindriques des interfaces séparant les régions hydrophobes et hydrophiles. On remarque que les positions des maxima d'intensités arc extérieur/arc intérieur sont dans un rapport voisin de 2. Les bandes diffuses parallèles à la direction Q_z sont de faible intensité. Elles caractérisent les interférences entre les extrémités des cylindres dans le cas de la phase nématique N_c ; il s'agit alors de disques plans. Dans les deux autres phases, ces bandes représentent l'intersection avec le plan d'observation d'une surface cylindrique, de section circulaire pour la phase nématique N_d et de section elliptique pour la phase nématique N_{bx} . Ces surfaces sont caractéristiques des interférences entre les bords courbés des agrégats plans.

La finesse relative des pics de diffraction indique que les distances entre agrégats proches voisins sont assez bien définies et que, par conséquent, les agrégats eux-mêmes sont de dimensions homogènes. Dans toutes les phases nématiques lyotropes, la fraction volumique de tensioactif est importante et les dimensions des agrégats ne sont que très légèrement inférieures aux distances entre agrégats. Par conséquent, dans une expérience de diffraction des rayons X, il est difficile de séparer les contributions inter- et intra-agrégats. Les mêmes systèmes ont aussi été étudiés par diffraction de neutrons avec la méthode de variation de contraste décrite dans le **chapitre 2** (Hendrikx, Charvolin & Rawiso, 1986). La figure de diffraction ne se modifie guère lorsqu'on passe des rayons X aux neutrons et lorsqu'on fait varier la proportion H_2O/D_2O . Nous admettrons donc que les distances entre agrégats sont inversement proportionnelles aux positions des maxima d'intensité, aussi bien dans la direction du directeur, que dans un plan perpendiculaire. La **figure 5.26** représente l'évolution avec la température de ces distances, estimées à partir des données de rayons X, d'après la relation $D_i = 2\pi/Q_{\max}$ où l'indice i représente les trois directions de symétrie, avec la relation $D_1 \leq D_2 \leq D_3$. La plus petite distance D_1 est reliée à la position de l'arc le plus intense ; elle est indépendante de la température. La distance D_3 décroît lentement lorsque la température augmente. Au voisinage de la phase nématique N_d , D_2 est très voisin de D_3 dans la phase biaxe N_{bx} . Cette distance D_2 décroît d'abord lentement, puis cette décroissance s'accélère lorsqu'on s'approche de la phase nématique N_c .

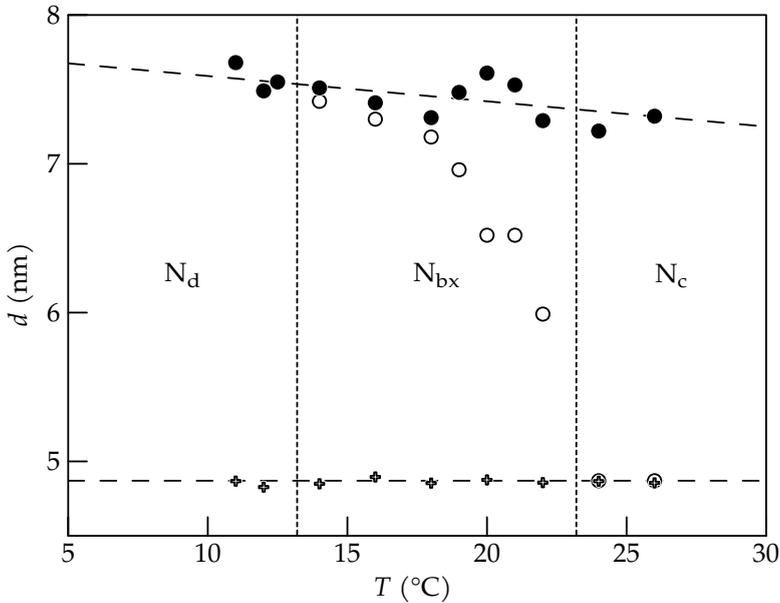


Figure 5.26 Variation de la distance entre micelles déduite de la mesure de la position du maximum d'intensité sur trois axes réciproques perpendiculaires : cercles ouverts et pleins dans le plan horizontal et croix le long de la verticale (d'après Figueiredo Neto, Galerne, Levelut & Liebert, 1985).

Pour comprendre cette évolution des distances inter-agrégats et pour expliquer le fait que la fonction d'interférence le long de l'axe Q_x soit la même dans les trois phases, il est nécessaire de faire une analyse plus approfondie de la structure des agrégats. Il est possible de préciser les dimensions moyennes des agrégats à l'aide de deux types d'expériences de diffraction de neutrons concernant exclusivement les deux phases uniaxes (Hendriks, Charvolin & Rawiso, 1986). Dans une première expérience, le tensioactif (laurate de potassium) et le co-tensioactif (décanol) sont tous deux hydrogénés. La longueur de diffusion est donc constante dans toute la micelle. En revanche, les mesures ont été effectuées en faisant varier la composition H_2O/D_2O du solvant. Les profils d'intensité équatoriaux, observés pour différentes températures et différentes compositions du solvant, sont presque identiques (à un facteur d'échelle près) à celui observé par diffraction des rayons X. Ce profil dépend peu de la forme des objets. La position des pics donne ainsi une mesure de la distance entre objets, comme nous l'avons admis ci-dessus. Il est facile de remonter aux dimensions moyennes des agrégats car leur fraction volumique est connue. Pour les deux phases, ces dimensions sont indépendantes de la température et de la fraction volu-

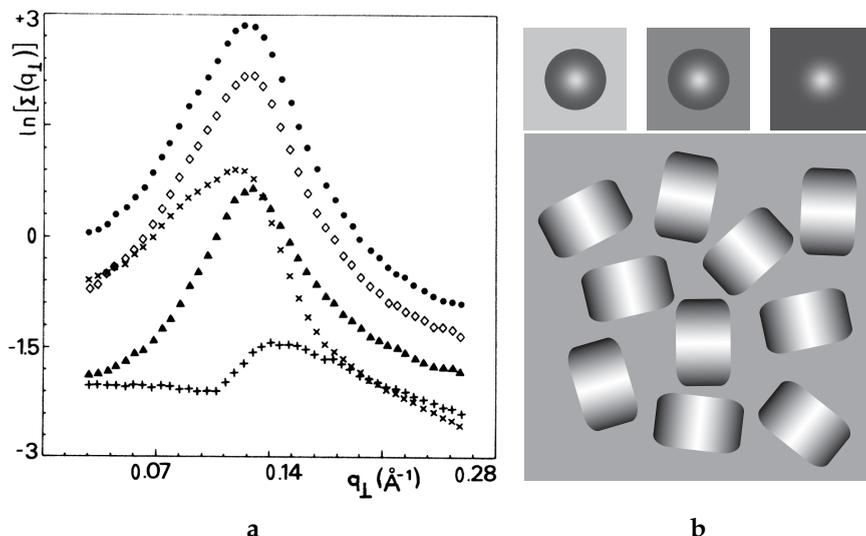


Figure 5.27 Détermination de la forme des objets dans la phase uniaxe de haute température. (a) Profils d'intensité de neutrons diffusés dans le plan équatorial enregistrés pour différentes compositions du solvant $[\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}]$: ∞ ; 3,54 ; 0 ; 1 et 0,44 (de haut en bas). (b) En haut : image de la section circulaire des cylindres déduits des profils d'intensité. La variation de composition est représentée par une variation des grisés (plus la zone est claire, plus elle est riche en décanol). En bas : pour être compatible avec le caractère amphiphile des deux composantes (laurate de potassium et décanol), cette section circulaire est une moyenne résultant du désordre orientationnel autour de l'axe de symétrie d'objets localement biaxes. Les deux tensioactifs forment un fragment de bicouche. Les bords de la micelle sont plus riches en laurate de potassium alors que le décanol occupe préférentiellement les parties planes.

Profils : Hendrikx, Y., Charvolin, J. & Rawiso, M. (1986). Uniaxial-biaxial phase-transition in lyotropic nematic solutions — local biaxiality in the uniaxial phase. *Physical Review B*, 33(5), 3534–3537. doi:10.1103/PhysRevB.33.3534. Figure reproduite avec l'autorisation de (copyright) l'American Physical Society.

mique des agrégats.

Une deuxième expérience porte sur une phase nématique N_c contenant du laurate de potassium deutéré et du décanol hydrogéné dans un solvant de composition variable $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$. Cette fois-ci, la position du pic équatorial et sa forme évoluent avec la composition du solvant (**figure 5.27a**). Cela signifie que la distribution des tensioactifs hydrogénés et deutérés n'est pas homogène dans une section perpendiculaire au directeur. Notons que les diagrammes de diffraction des rayons X (**figure 5.24**) font apparaître un empilement des parties planes des micelles s'étendant sur environ 40 nm, et ce, quelle que soit la symétrie de la phase.

Si nous supposons que les micelles sont des cylindres de section circulaire, nous arriverions alors à la conclusion que le centre du cylindre est plus riche

en décanol et que la surface contient plus de laurate de potassium. En fait, une telle structure est incompatible avec le caractère amphiphile des deux composantes de l'agrégat : les extrémités hydrophiles -OH pour le décanol et -COO⁻ pour le laurate de potassium doivent être à l'interface eau/paraffine. De plus, une étude par RMN a montré que l'ordre orientationnel le long des chaînes paraffiniques est semblable pour les deux molécules. On doit donc admettre que les agrégats formant la phase nématique N_c n'ont pas une section circulaire. L'interface eau/paraffine est alors de courbure inhomogène et la distribution des deux composantes hydrophobes sur cette surface n'est pas uniforme. En effet, l'aire moyenne à l'interface paraffine/eau d'une molécule de laurate de potassium est supérieure à celle d'une molécule de décanol. Le premier se retrouve donc en plus grande proportion dans les zones les plus courbées (**figure 5.27b**). Pour que la symétrie uniaxiale de la phase nématique N_c soit respectée, il faut que la distribution orientationnelle des agrégats soit isotrope dans le plan perpendiculaire au directeur. Ainsi, on peut admettre une répartition inhomogène des deux types de molécules dans la section des agrégats.

Vu la constance de la fonction de corrélation dans les différentes phases nématiques, on peut en conclure que la micelle ne change pas de forme lorsqu'on passe d'une phase à l'autre (**figure 5.28**). Il s'agit en fait d'une micelle aplatie dont l'épaisseur est celle d'une bicouche de tensioactifs. Les faces de cette portion de bicouche sont anisotropes et nous supposons, par souci de simplicité, qu'elles sont rectangulaires (ou elliptiques), une « plaquette de beurre ». Lorsque la largeur L_2 du rectangle est nettement inférieure à sa longueur L_3 , l'axe parallèle à L_2 peut prendre n'importe quelle orientation perpendiculaire à L_3 et la micelle a alors en moyenne la symétrie d'un cylindre de révolution. Les expériences de diffraction permettent de déduire l'aire de la section du cylindre ($L_1 \times L_2$). La valeur de l'épaisseur de la bicouche L_1 étant connue, on peut évaluer les deux autres dimensions des agrégats formant la phase uniaxe nématique N_c : $L_1 = 2,3$ nm, $L_2 = 4,4$ nm, $L_3 = 6$ à $6,5$ nm.

Dans la phase nématique N_c , le directeur nématique se trouve le long de la plus grande dimension de l'agrégat (direction 3). La longueur de corrélation de cet ordre orientationnel s'étend à tout l'échantillon, quelle que soit la direction dans laquelle on se déplace. Au contraire, les corrélations d'orientation des autres directions de l'agrégat (directions 1 et 2) ne s'étendent pas à longue portée.* Cela signifie que les plaquettes restent localement paral-

* Les expériences de diffraction des rayons X montrent que l'ordre de position local lamellaire

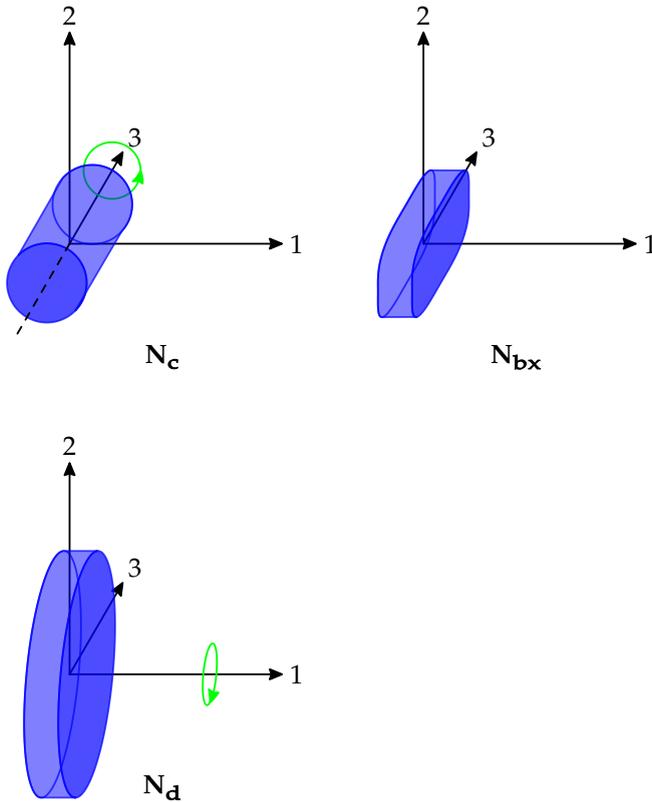


Figure 5.28 (en couleur dans la version numérique). Formation d'objets par symétrie de révolution d'une brique élémentaire parallélépipédique autour d'un axe de symétrie. (a) La phase nématique N_c est obtenue par symétrie de révolution autour de l'axe long de l'objet ; (b) dans la phase nématique N_{bx} , le désordre orientationnel reste limité ; (c) la phase nématique N_d est obtenue par symétrie de révolution autour de l'axe court de l'objet.

lèles les unes aux autres. Ainsi, les corrélations d'orientations entre agrégats voisins dans les deux directions transverses 1 et 2 diminuent rapidement pour disparaître à grande distance. La portée des corrélations d'orientation dans ces directions sont du même ordre de grandeur que la longueur de corrélation de position de l'ordre lamellaire.

À la transition nématique N_c -nématique N_{bx} , la portée des corrélations orientationnelles dans la direction 2 (et donc dans la direction 1 également) devient infinie, bien que le paramètre d'ordre orientationnel dans cette di-

(la direction 1) s'étend sur environ 8 fois la distance inter-lamellaire.

rection reste faible. Ce paramètre d'ordre augmente progressivement lorsqu'on s'éloigne de la phase nématique N_c dans le diagramme de phases. Lorsqu'on s'approche de la transition vers la phase nématique N_d , l'ordre orientationnel devient isotrope perpendiculairement à la normale aux bicouches. À cette transition, les agrégats sont donc en moyenne isotropes dans le plan des bicouches et le directeur de la phase nématique N_d se trouve perpendiculaire à ce plan.

Dans la phase nématique N_{bx} , les seules dimensions accessibles expérimentalement, hormis l'épaisseur de la bicouche, sont celles du volume occupé par chaque agrégat. La distance D_3 augmente légèrement lorsqu'on passe de la phase nématique N_c à la phase nématique N_d à travers la phase nématique N_{bx} . Lorsque la température décroît, la largeur des agrégats augmente et, avec elle, leur surface. Nous ne connaissons pas le degré d'anisotropie des agrégats dans la phase nématique N_d ,* la seule estimation concernant le diamètre moyen des disques (6,5 nm). Dans la phase nématique N_{bx} , la largeur L_2 des agrégats varie entre une valeur minimale de 4,4 nm et une valeur maximale de 6,5 nm. On peut raisonnablement supposer en première approximation que L_2 varie linéairement avec la température. La distance D_2 entre agrégats doit varier dans le même sens, mais pas de manière linéaire. Cela provient du fait que, pour une largeur d'agrégat fixée, cette distance diminue avec le paramètre d'ordre orientationnel dans cette direction. Enfin, on trouve un paramètre d'ordre orientationnel, déduit de l'extension angulaire de l'interférence caractéristique de l'ordre lamellaire, de 0,85 dans la phase nématique N_d et de 0,90 dans la phase nématique N_c .

Les dimensions des agrégats varient donc relativement peu avec la température, ce qui nous amène à supposer que le rapport (L_3/L_1) reste voisin de 3 dans les trois phases. Dans la discussion ci-dessus, nous ne nous sommes intéressés qu'aux micelles susceptibles de former une phase biaxe et nous avons constaté que l'anisotropie de forme est peu importante puisqu'au mieux les trois dimensions sont dans les rapports 1 : 2 : 3.

Dans tous ces systèmes lyotropes, l'anisotropie de forme des micelles n'est pas très marquée. Ainsi, dans le système décylsulfate/décanol/eau, la transition nématique N_d -nématique N_c est directe et du premier ordre (il n'y a pas de phase biaxe) (Chen, Fujiwara & Reeves, 1977) ; les tailles des micelles sont comparables à celles observées pour le système laurate de potassium/décanol/eau. La phase nématique N_d s'observe également

* En effet, il faudrait analyser le profil d'intensité équatorial obtenu par des expériences de diffraction de neutrons. Or, dans cette zone, les maxima d'intensité diffusée sont peu marqués.

dans quelques systèmes binaires eau/tensioactif ionique avec une transition continue vers une phase lamellaire (Holmes & Charvolin, 1984 ; Mihailovic, 1987). Ici aussi, le diamètre des micelles n'est jamais très grand (pas plus de 2 à 3 fois l'épaisseur de la bicouche). L'anisotropie de forme des micelles est donc peu importante comparée à celle des molécules nématogènes thermotropes. En fait, ce sont les symétries des fluctuations orientationnelles des micelles qui distinguent les différentes phases nématiques. On ne peut donc simplement expliquer l'apparition de l'ordre orientationnel dans les nématiques lyotropes de tensioactifs par un simple effet de volume exclu. Dans le cas de tensioactifs ioniques, il est vraisemblable que les interactions électrostatiques sont importantes et jouent un rôle notable dans la formation de ces phases.

De manière très générale, les structures des différentes phases nématiques thermotropes et lyotropes sont très similaires bien que la nature des interactions entre objets varie selon l'objet constituant ces phases : molécule allongée, molécule discoïde ou micelle de tensioactif. Cette similarité nous amène à nous interroger sur la possible existence d'un nématique biaxe thermotrope. De fait, les rares exemples de phase nématique biaxe thermotrope (molécules à cœur coudé) présentent justement une anisotropie d'interaction dans le plan perpendiculaire au directeur principal (Acharya, Primak & Kumar, 2004 ; Madsen, Dingemans, Nakata & Samulski, 2004).

5.4 Les polymères nématiques

Thermotropes, influence de la flexibilité sur la structure, polymères thermotropes « en ligne » et « en peigne », défauts topologiques ; suspensions lyotropes de polymères, transition d'Onsager.

5.4.1 Les nématiques thermotropes de polymères

Les polymères classiques (polyéthylène, polyacrylate, polydiméthylsiloxane, par exemple) sont très flexibles à l'état fondu ; ils forment alors une phase liquide isotrope. De plus, les chaînes macromoléculaires sont enchevêtrées ; de ce fait, elles ne cristallisent pas facilement. Néanmoins, certains polymères peuvent présenter des mésophases. Comme nous l'avons vu dans la première partie, pour obtenir une phase fluide anisotrope, il faut que le polymère comporte à la fois des segments rigides* susceptibles

* Il s'agit de noyaux aromatiques liés les uns aux autres par des liaisons esters ou base de Schiff.

de s'orienter parallèlement les uns aux autres et des segments flexibles (en général paraffiniques) pour assurer la fluidité. On peut distinguer, en fait, trois catégories de polymères mésogènes suivant la manière dont les zones rigides et flexibles sont distribuées :

- Dans un premier groupe, les entités mésogènes, dont l'architecture est très semblable à celle des molécules thermotropes classiques, sont fixées latéralement sur un squelette macromoléculaire flexible (voir **figure 1.17**). On obtient ainsi un composé appelé polymère « en peigne ». Pour que la macromolécule ainsi formée garde les propriétés mésogènes des groupes greffés, il faut découpler leurs mouvements de ceux du squelette polymère en introduisant un espaceur flexible entre le squelette et le cœur rigide du groupe mésogène de sorte que le squelette du polymère perturbe peu l'ordre des groupes mésogènes (Finkelmann, Happ, Portugall & Ringsdorf, 1978 ; Finkelmann, Ringsdorf & Wendorff, 1978 ; Portugall, Ringsdorf & Zentel, 1982 ; Ringsdorf & Zentel, 1982 ; Shibaev, Freidzon & Plate, 1976 ; Shibaev & Plate, 1977). Ainsi, si les groupes pendants ont une forme de bâtonnet, l'organisation de la phase nématique obtenue se distingue peu de celle d'une phase nématique de petites molécules. L'ordre nématique a peu d'influence sur la conformation du squelette polymère puisque la macromolécule garde une forme de pelote assez isotrope (Noirez, Keller & Cotton, 1995).

Lorsque les groupes pendants sont en forme de disque, leur tendance naturelle à former des colonnes subsiste. Toutefois, l'organisation de ces colonnes sur un réseau périodique est perturbée par la présence du squelette macromoléculaire. Ceci favorise ainsi la formation de la phase nématique (parfois qualifiée de « nématique colonnaire » — voir **section 5.3.2**).

- Un deuxième groupe, constitué de polymères linéaires ayant une assez grande longueur de persistance, peut former une phase liquide anisotrope. Par exemple, on peut synthétiser des macromolécules nématogènes en liant bout à bout des monomères d'architecture analogue à celle du PAA. Elles sont appelées polymères « en ligne » (Asrar et al., 1983 ; Blumstein et al., 1982 ; Roviello & Sirigu, 1975). Une grande variété de ces polymères ont été produits car ils présentent un intérêt industriel dans le domaine des fibres synthétiques (polyamides, polyesters, etc.). Ces fibres sont en général formées par extrusion à partir d'un fondu isotrope, ce qui favorise l'alignement des macromolécules dans la direction de l'écoulement. La structure de la fibre obtenue peut être

comparée à celles de fibres naturelles comme la cellulose ou le fil d'araignée.*

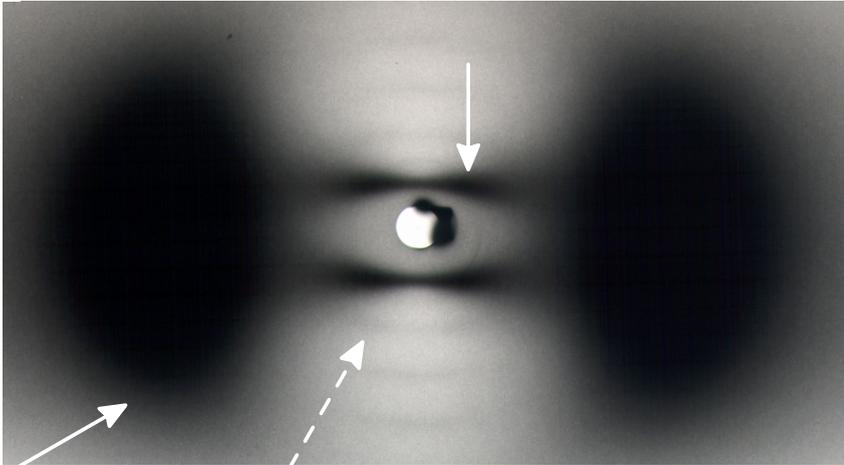
- Un troisième groupe comprend des macromolécules combinant les architectures des deux groupes précédents (Hessel & Finkelmann, 1985). Ces polymères « combinés » possèdent des groupes mésogènes à la fois dans le squelette et pendants.

Le diagramme de diffraction des polymères cristaux-liquides thermotropes en phase nématique (**figure 5.29a**) rappelle celui du PAA. Cependant, dans la direction méridienne, l'intensité diffractée est parfois distribuée sur une série de plans diffus équidistants. Dans l'espace direct, cela provient de l'existence de rangées périodiques dont la période est le plus souvent proche de la longueur d'un monomère. Dans le cas des polymères en ligne, ces rangées correspondent à des portions rectilignes de macromolécules s'étendant sur plusieurs groupes mésogènes. L'épaisseur des plans diffus permet d'estimer la longueur moyenne de ces portions rectilignes. Dans le cas des polymères en peigne, on observe également des interférences similaires mais il est un peu plus difficile de se représenter leur origine. Pour les deux familles de polymères, on remarque en outre que le paramètre d'ordre nématique est souvent plus élevé (de l'ordre de 0,8) que pour les petites molécules nématogènes (typiquement de l'ordre de 0,6) (Davidson, Petermann & Levelut, 1995).

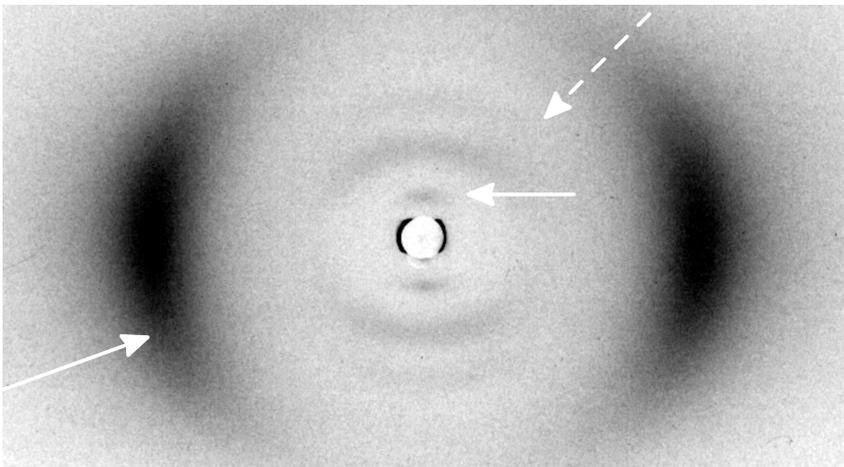
Il est possible d'obtenir plus d'informations sur la forme globale de la macromolécule en utilisant la technique de marquage pour la diffusion de neutrons aux petits angles sur un mélange de molécules hydrogénées et deutérées (Li et al., 1994 ; Li, Brulet, Davidson, Keller & Cotton, 1993). La macromolécule n'a pas une conformation rectiligne car elle est susceptible de se replier au niveau des espaceurs flexibles, ce qui lui donne localement la forme d'une épingle à cheveux (**figure 5.30a**). Pour une série homologue, la distance entre deux coudes (c'est-à-dire la taille des portions rectilignes) diminue lorsque la température augmente. De même, on constate que cette distance diminue également pour des longueurs d'espaceur flexible plus grandes. Dans les deux cas, on observe une décroissance du paramètre d'ordre orientationnel.†

* On a parfois utilisé abusivement le mot mésophase pour caractériser l'organisation de ces fibres à température ambiante. Toutefois, ces fibres ne sont évidemment pas fluides et leur ordre local s'apparente plus à celui d'un cristal qu'à celui d'une phase nématique.

† À cet effet de décroissance monotone du paramètre d'ordre en fonction de la longueur de l'espaceur s'ajoute un effet d'alternance en fonction du nombre (pair ou impair) de groupes



a



b

Figure 5.29 Clichés de diffraction de deux polymères cristal-liquides : (a) « en ligne » (Li, Brulet, Davidson, Keller & Cotton, 1993) ; La flèche pleine à gauche désigne l'anneau diffus aux grands angles, celle au centre désigne la première ligne diffuse le long du méridien et la flèche tiretée désigne la seconde. (b) « en peigne » (Davidson, Keller & Levelut, 1985). La flèche pleine à gauche désigne l'anneau diffus aux grands angles, celle au centre désigne une tache diffuse due à un ordre local lamellaire et la flèche tiretée l'une des lignes diffuses.

-CH₂-. Ce second effet, surtout sensible pour les espaceurs courts, résulte de l'angle que font entre elles deux liaisons cœur — espaceur successives. En raison de la structure en zig-zag de la chaîne, cet angle est nul lorsque l'espaceur comporte un nombre pair de carbones ; il est de 114° si ce nombre est impair.

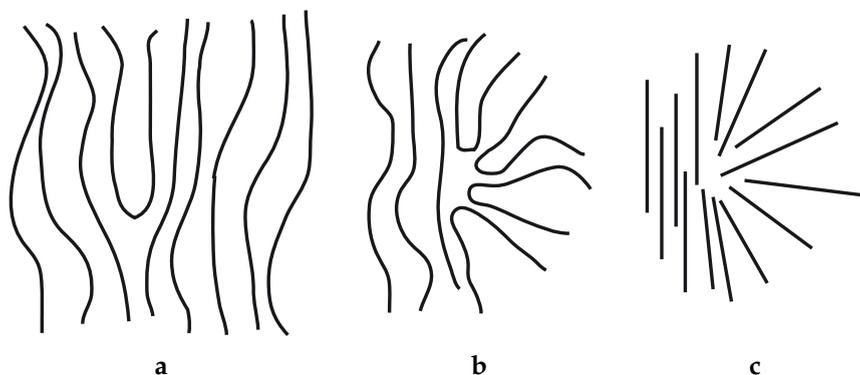


Figure 5.30 Défauts topologiques en phase nématique de polymères cristaux-liquides : (a) en « épingle à cheveux » ; (b) en « éventail » ; (c) dus aux « bouts de chaîne ».

Nous allons discuter brièvement des perturbations de l'ordre nématique que peuvent engendrer ces conformations en « épingle à cheveux ». Considérons une macromolécule repliée et isolée au milieu de molécules linéaires (**figure 5.30a**). Loin du défaut, la densité de chaînes macromoléculaires est homogène alors qu'elle varie à proximité de celui-ci. Il y a donc une certaine variation de densité localisée autour de l'extrémité coudée de l'épingle à cheveux. Remarquons que ces défauts peuvent se rassembler au voisinage des lignes de disinclinaisons caractérisées par une déformation en éventail (**figure 5.30b**). En l'absence de coudes, ces lignes rassemblent les extrémités des macromolécules (**figure 5.30c**). Dans un cas comme dans l'autre, le voisinage immédiat de la ligne est de densité plus faible que la moyenne. Par conséquent, de telles lignes sont énergétiquement peu favorables.

Dans un polymère nématique, on rencontre surtout des lignes de disinclinaisons avec déformation de torsion. C'est grâce à l'observation de ces défauts que la symétrie biaxiale de la phase nématique N_{bx} d'un polymère thermotrope a été établie. En effet, dans un polymère biaxe, on peut assimiler la molécule à un ruban de section rectangulaire. Autour d'une ligne de disinclinaison de rang $\frac{1}{2}$, la molécule subit une rotation de π autour d'un des trois axes de symétrie. Il peut donc y avoir trois sortes de lignes de disinclinaisons de rang $\frac{1}{2}$. Expérimentalement, on a réussi à observer deux types distincts de ces lignes dans un échantillon de polymère nématique N_{bx} , ce qui prouve la symétrie biaxe de la phase (De'Neve, Kléman & Navard, 1992).

Par ailleurs, les polymères doivent garder une certaine souplesse pour former une phase non seulement anisotrope mais aussi désordonnée. En effet, des polymères trop rigides cristallisent directement au refroidissement de

la phase isotrope. De plus, malgré leur assez grande masse moléculaire, leur degré de polymérisation reste toutefois relativement limité, ce qui est dû aux difficultés de synthèse et de purification de ces composés.

5.4.2 Les nématiques lyotropes de polymères

Une autre manière de distribuer des parties rigides dans un milieu fluide consiste à disperser des objets anisotropes dans un solvant isotrope. Ces objets peuvent être des polymères linéaires rigides dont la section reste petite (quelques dixièmes de nm^2). Une manière simple d'assurer la rigidité est de favoriser la formation de liaisons hydrogène au sein du polymère. Il s'agit souvent de composants de la matière vivante comme la cellulose, l'acide désoxyribonucléique (ADN) ou des polypeptides (Livolant & Leforestier, 1996 ; Revol et al., 1994 ; Robinson, 1966). Parmi les polymères les plus étudiés pour leurs propriétés mésomorphes, citons également le poly- γ -benzyl-L-glutamate (PBLG). La structure interne hélicoïdale est favorisée par la présence de liaisons hydrogène. En général, ces polymères portent également une grande densité de charge électrique. Ainsi, ils forment une suspension stabilisée par les forces de répulsion électrostatique lorsqu'ils sont dispersés en milieu aqueux. La phase nématique (ou cholestérique) est observée dans un certain domaine de concentration et le pH et la salinité de la solution ont aussi une influence sur la stabilité de la mésophase. De manière plus générale, on peut disperser des objets anisotropes chargés de grandes dimensions comme certains virus ou certaines particules minérales dans un liquide polaire. La plupart des objets susceptibles de former une phase nématique ont une forme de fil ; cependant, il existe aussi des suspensions anisotropes de disques ou de rubans (Davidson & Gabriel, 2005). Dans ce qui suit, nous ne considérerons que le cas d'objets allongés ayant une dimension (dite longitudinale) très supérieure aux deux autres (dites transversales).

Il y a une grande similitude dans les structures des phases nématiques thermotropes et lyotropes constituées d'objets très longs. En effet, les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons alignés font apparaître deux zones distinctes :

1. Autour de l'axe méridien, aux grands angles, on observe plusieurs paires d'arcs fins qui sont le résultat des interférences entre atomes d'un même agrégat. La distribution de l'intensité dans la direction méridienne reflète donc la structure interne des objets.
2. Dans une direction perpendiculaire au directeur, on n'observe généra-

lement qu'une seule paire de pics diffus qui s'étendent plus ou moins loin de part et d'autre du plan équatorial. La distribution de l'intensité dans cette région est caractéristique des interférences entre objets. La position de l'arc équatorial est inversement proportionnelle à la distance moyenne entre les objets et l'extension de cet arc hors du plan fournit une mesure de l'ordre orientationnel.

Cependant, dans le cas des polymères thermotropes, la distance entre chaînes est d'au moins un ordre de grandeur inférieure aux distances entre objets dans une suspension lyotrope. Dans ce dernier cas, le maximum équatorial se situe dans la région $Q \approx 0,1$ à 1 nm^{-1} .

L'analyse du profil équatorial est en général aisée pour deux raisons :

- Contrairement au cas des agrégats de tensioactif, les objets diffractants ressemblent effectivement à des bâtons rigides dont les détails de composition atomique peuvent être négligés.
- Les distances entre objets sont souvent très supérieures à leurs dimensions latérales. Par conséquent, il existe une relation simple entre le profil d'intensité autour du maximum équatorial et la fonction de distribution des centres des particules.

La phase nématique est observée dans un large domaine de concentration et la distance entre objets augmente avec la dilution, mais, au-delà d'une certaine dilution, la solution perd son caractère anisotrope.* Tous ces faits s'expliquent bien dans le cadre de la théorie d'Onsager (1949) qui s'applique à des objets cylindriques de diamètre D et de longueur L . Lorsque ces objets sont très loin les uns des autres, chacun est libre de se réorienter dans toutes les directions. Au cours de ces mouvements, ils balayent des volumes sphériques. On suppose que les particules subissent des interactions de volume exclu, c'est-à-dire qu'elles n'interagissent que lorsqu'elles sont en contact. Onsager (1949) a montré que lorsque le nombre de particules par unité de volume est supérieur à $\sim 4/DL^2$, il apparaît une séparation de phases entre des régions nématiques et des régions isotropes dans l'échantillon (Vroege & Lekkerkerker, 1992). Les fractions volumiques de particules dans les deux phases sont ainsi différentes. Cette transition s'accompagne d'un brusque saut du paramètre d'ordre nématique. Dans la phase nématique, la distance entre particules varie comme $c^{-\frac{1}{2}}$, c étant la concentration. Au-delà d'une

* Il s'agit de la transition de phases du premier ordre entre la phase nématique et la phase isotrope.

certaine concentration, on peut parfois observer une seconde transition vers une autre phase dense encore plus ordonnée. Par exemple, dans le cas de polymères comme l'ADN, les molécules s'organisent sur un réseau bidimensionnel hexagonal et on obtient une mésophase colonnaire hexagonale ($P622$) (Livolant, Levelut, Doucet & Benoit, 1989).

Il faut noter que les dimensions L et D ne sont généralement pas les dimensions réelles de l'objet tel qu'il peut être vu avec un microscope électronique. En effet, en solution aqueuse, l'objet chargé est entouré d'un nuage de contre-ions et son rayon effectif correspond au rayon réel augmenté de la longueur d'écran.* Par ailleurs, l'objet n'est pas toujours parfaitement rigide. On peut alors le considérer comme formé de sections rigides dont la longueur peut être notablement inférieure à la longueur réelle de l'objet. Un exemple de polymère nématique lyotrope est le Kevlar™ qui est le premier homologue d'une série de polyesters très utilisés pour former des fibres industrielles. Les groupes polyesters y sont séparés par des espaceurs de longueur variable. Ce premier homologue peu flexible n'est nématique qu'en solution dans l'acide sulfurique alors que les homologues supérieurs ont une phase nématique thermotrope. Les fibres de Kevlar™ sont produites par extrusion à partir de la solution nématique lyotrope. On obtient ainsi une fibre de haute tenue mécanique à partir d'un milieu anisotrope de polymères rigides.

Un autre exemple intéressant est celui des suspensions de V_2O_5 (Davidson, 2010). Il s'agit d'entités en forme de rubans d'épaisseur bien définie ($e = 1$ nm), d'une largeur l d'environ 20 nm, et de longueur L de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. Dans la phase nématique, on observe deux régimes lorsqu'on examine la dépendance de la distance entre objets en fonction de la concentration c . À faible concentration, la distance varie comme $c^{-\frac{1}{2}}$. Toutefois, à plus forte concentration, elle devient proportionnelle à c^{-1} lorsque la section moyenne par ruban devient inférieure à l^2 . Cela signifie que, dans le régime dilué, les rubans sont libres de tourner autour de leur grand axe alors qu'ils s'organisent localement en structure lamellaire à plus forte concentration. Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons orientés par cisaillement sont différents pour les solutions nématiques diluées et concentrées. On a pu ainsi observer la transition entre un nématique de cylindres (N_c) et un état nématique biaxe (N_{bx})

* Les forces de répulsion électrostatique décroissent rapidement au-delà d'une certaine distance appelée longueur d'écran. On peut modifier cette longueur en changeant la nature et la concentration des ions de la solution aqueuse.

(Pelletier, Bourgaux, Diat, Davidson & Livage, 1999).

Pour effectuer ces expériences, on introduit la solution entre deux cylindres concentriques (**figure 5.31a**) ; l'un des cylindres (de rayon R) est fixe et l'autre (de rayon $R + \Delta R$) tourne à vitesse uniforme Ω .^{*} Les directions de la vitesse \vec{v} , du gradient de vitesse $\nabla\vec{v}$ et de l'axe des cylindres Oz permettent de définir un trièdre rectangle.

Examinons d'abord le cas où le faisceau de rayons X traverse la cellule radialement, c'est-à-dire lorsqu'il est parallèle au gradient de vitesse de l'écoulement $\nabla\vec{v}$ et qu'il passe par le centre de la cellule (**figure 5.31b**). On observe, en régime dilué, deux taches de diffraction peu étendues situées de part et d'autre du faisceau incident et alignées dans une direction parallèle à l'axe de rotation de la cellule. En régime concentré, ces deux taches sont remplacées par une traînée diffuse parallèle à l'axe de rotation ; l'intensité diffusée décroît lorsque le vecteur de diffusion augmente.

Examinons maintenant le cas où le faisceau de rayons X traverse la cellule

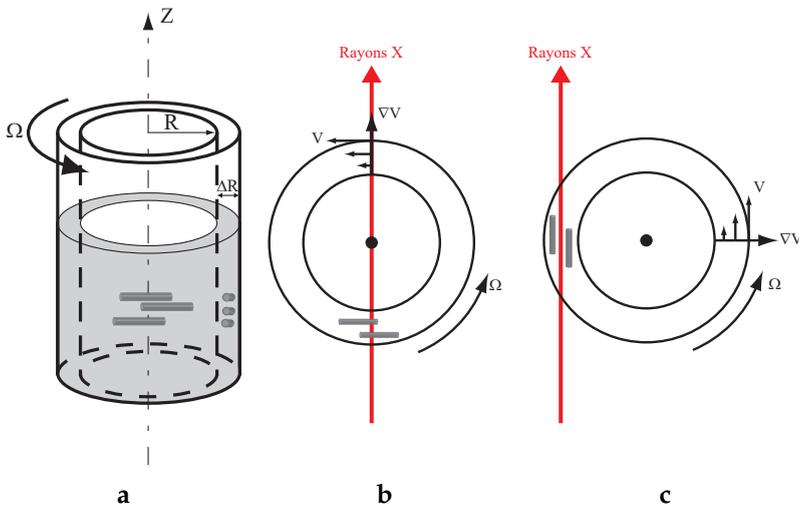


Figure 5.31 (en couleur dans la version numérique). Géométrie de la diffusion d'un faisceau de rayons X (flèche en rouge/gris clair) par un échantillon contenu dans une cellule de Couette. (a) Cellule de Couette d'axe Oz , une suspension de bâtonnets est représentée en gris ; (b) configuration « radiale » ; (c) configuration « tangentielle ». R est le rayon du cylindre intérieur, ΔR l'épaisseur de l'entrefer, Ω est la vitesse angulaire de rotation du cylindre extérieur autour de l'axe Oz , v le champ de vitesse, et ∇v le gradient de vitesse.

^{*} Ce dispositif, qui permet aussi de déterminer les propriétés rhéologiques du système, est appelé cellule de Couette.

tangentiellement, c'est-à-dire lorsqu'il est parallèle à la vitesse \vec{V} et qu'il passe entre les deux cylindres (**figure 5.31c**). Avec une solution diluée, les deux taches symétriques observées dans la configuration radiale sont remplacées par un cercle complet. La figure de diffraction a donc la symétrie de révolution correspondant à un tore d'axe parallèle à la vitesse : la phase est nématique uniaxe. En revanche, en régime concentré, le cercle est séparé en deux arcs symétriques alignés dans une direction parallèle au gradient de vitesse. La symétrie de l'espace réciproque montre qu'il s'agit bien d'une phase nématique N_{bx} lyotrope.

On peut souligner que les clichés de diffraction obtenus avec les suspensions de V_2O_5 sont analogues à ceux obtenus dans le cas des mélanges ternaires laurate de potassium/décanol/eau. Cependant, dans le cas des rubans de V_2O_5 , le seul pic d'interférences bien marqué reflète l'organisation locale selon la normale aux rubans. L'organisation dans des directions parallèles aux plans des rubans est assez désordonnée. En outre, la fraction volumique y est d'un ordre de grandeur inférieure et les distances entre objets sont bien plus grandes. Bien que la fraction volumique de la phase nématique N_{bx} des suspensions de V_2O_5 soit très faible, celles-ci sont en fait des gels et il n'est donc pas sûr que l'ordre nématique biaxe soit à l'équilibre thermodynamique. Il n'en reste pas moins que l'utilisation d'une cellule de Couette constitue une technique intéressante pour l'étude de la phase nématique N_{bx} .

Bibliographie de la partie II

- Abrahamsson, S., Larsson, G. & von Sydow, E. (1960). The crystal structure of the monoclinic form of *n*-hexadecanol. *Acta Crystallographica*, 13(10), 770–774. doi:10.1107/S0365110X60001862 (p. 209)
- Acharya, B. R., Primak, A. & Kumar, S. (2004). Biaxial nematic phase in bent-core thermotropic mesogens. *Physical Review Letters*, 92(14), 145506. doi:10.1103/PhysRevLett.92.145506 (p. 250 et p. 277)
- Agra-Kooijman, D. M., Fisch, M. R. & Kumar, S. (2018). The integrals determining orientational order in liquid crystals by X-ray diffraction revisited. *Liquid Crystals*, 45(5), 680–686. doi:10.1080/02678292.2017.1372526 (p. 238)
- Asrar, J., Toriumi, H., Watanabe, J., Krigbaum, W. R., Ciferri, A. & Preston, J. (1983). Thermotropic homopolyesters. 1. The preparation and properties of polymers based on 4,4'-dihydroxybiphenyl. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 21(7), 1119-1131. doi:10.1002/pol.1983.180210712 (p. 278)
- Bacon, G. E. (1975). *Neutron Diffraction* (3^e édition). Oxford : Clarendon Press. isbn:19-851353-4 (p. 204)
- Barnes, P. J., Douglass, A. G., Heeks, S. K. & Luckhurst, G. R. (1993). An enhanced odd-even effect of liquid crystal dimers Orientational order in the α,ω -bis(4'-cyanobiphenyl-4-yl)alkanes. *Liquid Crystals*, 13(4), 603–613. doi:10.1080/02678299308026332 (p. 266)
- Benattar, J.-J., Levelut, A.-M. & Strzelecki, L. (1978). Étude de l'influence de la longueur moléculaire sur les caractéristiques des phases smectiques ordonnées. *Journal de Physique, France*, 39, 1233–1240. doi:10.1051/jphys:0197800390110123300 (p. 245)
- Bengs, H., Karthaus, O., Ringsdorf, H., Baehr, C., Ebert, M. & Wendorff, J. H. (1991). Induction of a nematic columnar phase in a discotic hexagonal ordered phase forming system. *Liquid Crystals*, 10(2), 161–168. doi:10.1080/02678299108036422 (p. 263)
- Bergstrom, M. & Pedersen, J. S. (1999). Structure of pure SDS and DTAB micelles in brine determined by small-angle neutron scattering

- (SANS). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1(18), 4437–4446. doi:10.1039/a903469b (p. 216)
- Bernal, J. D. & Crowfoot, D. (1933). Crystalline phases of some substances studied as liquid crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 29, 1032–1049. doi:10.1039/TF9332901032 (p. 222)
- Blumstein, A., Vilasagar, S., Ponrathnam, S., Clough, S. B., Blumstein, R. B. & Maret, G. (1982). Nematic and cholesteric thermotropic polyesters with azoxybenzene mesogenic units and flexible spacers in the main chain. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 20(5), 877–892. doi:10.1002/pol.1982.180200510 (p. 278)
- Born, M. & Wolf, E. (1999). *Principles of Optics* (7^e édition). Cambridge : Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9781139644181 isbn:9780521642224 (reprinted with corrections 2002) (p. 220)
- Borshch, V., Kim, Y.-K., Xiang, J., Gao, M., Jáklí, A., Panov, V. P.... Lavrentovich, O. D. (2013). Nematic twist-bend phase with nanoscale modulation of molecular orientation. *Nature Communications*, 4, 2635. doi:10.1038/ncomms3635 (p. 265)
- Cano, R. (1968). Interprétation des discontinuités de Grandjean. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 91(1), 20–27. doi:10.3406/bulmi.1968.6182 (p. 253)
- Cestari, M., Diez-Berart, S., Dunmur, D. A., Ferrarini, A., de la Fuente, M. R., Jackson, D. J. B.... Zimmermann, H. (2011). Phase behavior and properties of the liquid-crystal dimer 1",7"-bis(4-cyanobiphenyl-4'-yl) heptane: A twist-bend nematic liquid crystal. *Physical Review E*, 84, 031704. doi:10.1103/PhysRevE.84.031704 (p. 264)
- Charvolin, J., Levelut, A.-M. & Samulski, E. T. (1979). Lyotropic nematics — molecular aggregation and susceptibilities. *Journal de Physique Lettres, France*, 40(22), L587-L592. doi:10.1051/jphyslet:019790040022058700 (pp. 267–268)
- Chen, D., Porada, J. H., Hooper, J. B., Klittnick, A., Shen, Y., Tuchband, M. R.... Clark, N. A. (2013). Chiral heliconical ground state of nanoscale pitch in a nematic liquid crystal of achiral molecular dimers. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 110(40), 15931–15936. doi:10.1073/pnas.1314654110 issn:0027-8424 (p. 265)

- Chen, D. M., Fujiwara, F. Y. & Reeves, L. W. (1977). Studies of behavior in magnetic-fields of some lyomesophase systems with respect to electrolyte additions. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne de Chimie*, 55(12), 2396–2403. doi:10.1139/v77-327 (p. 276)
- Chen, X., Körblova, E., Glaser, M. A., Maclennan, J. E., Walba, D. M. & Clark, N. A. (2021). Polar in-plane surface orientation of a ferroelectric nematic liquid crystal: Polar monodomains and twisted state electro-optics. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 118(22), e2104092118. doi:10.1073/pnas.2104092118 issn:0027–8424 (p. 223)
- Chistyakov, I. G. (1975). Ordering and Structure of Liquid Crystals. Dans G. H. Brown (Éditeur), *Advances in Liquid Crystals* (Volume 1, pp. 143–168). New York : Academic Press. doi:10.1016/B978-0-12-025001-1.50008-1 isbn:0-12-025001-2 (p. 233)
- Constantin, D., Oswald, P., Impéror-Clerc, M., Davidson, P. & Sotta, P. (2001). Connectivity of the hexagonal, cubic, and isotropic phases of the C12EO6/H2O lyotropic mixture investigated by tracer diffusion and X-ray scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(3), 668–673. doi:10.1021/jp002672h (p. 216)
- Curie, P. (1894). Sur la symétrie dans les phénomènes physiques : symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique. *Journal de Physique (Paris) 3^e série*, 3, 393–415. doi:10.1051/jphys:018940030039300 (p. 220)
- Cvikl, B. (1978). On Coherent Neutron Diffraction in Nematic Liquid Crystals. *Physica Status Solidi (b)*, 88(1), 25–36. doi:10.1002/pssb.2220880103 issn:1521-3951 (p. 233)
- Das, R., Mills, T. T., Kwok, L. W., Maskel, G. S., Millett, I. S., Doniach, S.... Pollack, L. (2003). Counterion distribution around DNA probed by solution X-ray scattering. *Physical Review Letters*, 90(18). doi:10.1103/PhysRevLett.90.188103 (p. 214)
- Davidson, P. (2010). Vanadium pentoxide gels: from “chimie douce” to “matière molle”. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1-2), 142-153. doi:10.1016/j.crci.2009.04.002 (p. 284)
- Davidson, P. & Gabriel, J.-C. P. (2005). Mineral liquid crystals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(6), 377-383. doi:10.1016/j.cocis.

- 2004.12.001 (p. 282)
- Davidson, P., Keller, P. & Levelut, A.-M. (1985). Molecular-organization in side-chain liquid-crystalline polymers. *Journal de Physique, France*, 46(6), 939–946. doi:10.1051/jphys:01985004606093900 (p. 280)
- Davidson, P., Levelut, A.-M., Strzelecka, H. & Gionis, V. (1983). Nature of the mesophase of a conducting charge-transfer complex — neither discotic nor calamitic. *Journal de Physique Lettres, France*, 44(19), 823–828. doi:10.1051/jphyslet:019830044019082300 (p. 263)
- Davidson, P., Petermann, D. & Levelut, A.-M. (1995). The measurement of the nematic order-parameter by X-ray-scattering reconsidered. *Journal de Physique II, France*, 5(1), 113–131. doi:10.1051/jp2:1995117 (p. 238, p. 240 et p. 279)
- Delord, P. (1970, juin). *Diffusion des rayons X par une phase nématique orientée* (). Montpellier. (p. 229)
- Delord, P. & Falgueirettes, J. (1965). Fonctions de répartition des molécules dans un monocristal liquide orienté de para-azoxyphétolite à différentes températures. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 260, 2468–2471. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k4018j/f95.item#> (p. 236)
- Delord, P. & Malet, G. (1974). Diffusion des rayons X par une phase nématique orientée. L'ordre à courte distance dans la paraazoxyanisole. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 28(3–4), 223–235. doi:10.1080/15421407408082821 (p. 222, pp. 229–231 et p. 239)
- De'Neve, T., Kléman, M. & Navard, P. (1992). Defect morphology in a biaxial thermotropic polymer. *Journal de Physique II, France*, 2(2), 187–207. doi:10.1051/jp2:1992123 (p. 281)
- Destrade, C., Foucher, P., Levelut, A.-M., Liebert, L., Malthête, J. & Tinh, H. N. (1984, 10 26). *Système liquide anisotrope contenant une phase liquide discoïde nématique FR Brevet N° FR2544731*. European Patent Office : CNRS. <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=FR&NR=2544731> (p. 257)
- Destrade, C., Gasparoux, H., Foucher, P., Tinh, H. N., Malthête, J. & Jacques, J. (1983). Molécules discoïdes et polymorphisme mésomorphe [Molécules discoïdes et polymorphisme mésomorphe].

- Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 80, 137–148. doi:10.1051/jcp/1983800137 (p. 261)
- Dong, R. Y. (1997). Nuclear magnetic resonance of liquid crystals (2^e édition). New York, NY : Springer. doi:10.1007/978-1-4612-1954-5 (p. 221)
- Dozov, I. (2001). On the spontaneous symmetry breaking in the mesophases of achiral banana-shaped molecules. *Europhysics Letters*, 56(2), 247–253. doi:10.1209/epl/i2001-00513-x (p. 264)
- de Gennes, P. G. (1974). *The physics of liquid crystals*. Oxford : Clarendon Press. isbn:9780198512851 (p. 236)
- _____ (1983). « Pincements » de Skoulios et structures incommensurables. *Journal de Physique Lettres, France*, 44(15), 657–664. doi:10.1051/jphyslet:019830044015065700 (p. 262)
- de Vries, A. (1970). X-ray photographic studies of liquid crystals I. A cybotactic nematic phase. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 10(1-2), 219–236. doi:10.1080/15421407008083495 (p. 244)
- Eisenstein, A. & Gingrich, N. S. (1940). The diffraction of X-rays by liquid argon. *Physical Review*, 58(4), 307–309. doi:10.1103/PhysRev.58.307 (p. 205)
- Emsley, J. W. (1985). *NMR of Liquid Crystals*. Dordrecht, Holland : D. Reidel Publishing Company. doi:10.1007/978-94-009-6517-1 (p. 221)
- Figueiredo Neto, A. M., Galerne, Y., Levelut, A.-M. & Liebert, L. (1985). Pseudo-lamellar ordering in uniaxial and biaxial lyotropic nematics: a synchrotron X-ray diffraction experiment. *Journal de Physique Lettres, France*, 46(11), L499–L505. doi:10.1051/jphyslet:019850046011049900 (p. 269 et p. 272)
- Figueiredo Neto, A. M., Levelut, A.-M., Galerne, Y. & Liebert, L. (1988). Local ordering in lyotropic cholesteric liquid crystals studied by X-ray scattering. *Journal de Physique, France*, 49(7), 1301–6. doi:10.1051/jphys:019880049070130100 (p. 267)
- Figueiredo Neto, A. M., Levelut, A.-M., Liebert, L. & Galerne, Y. (1985). Biaxial nematic lyomesophase studied by X-ray diffraction. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 129(1-3), 191–198. doi:10.1080/15421408408084174 (p. 269)

- Finkelmann, H., Happ, M., Portugall, M. & Ringsdorf, H. (1978). Liquid-crystalline polymers with biphenyl-moieties as mesogenic group. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 179(10), 2541–2544. doi:10.1002/macp.1978.021791018 (p. 278)
- Finkelmann, H., Ringsdorf, H. & Wendorff, J. H. (1978). Model considerations and examples of enantiotropic liquid-crystalline polymers — polyreactions in ordered systems. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 179(1), 273–276. doi:10.1002/macp.1978.021790129 (p. 278)
- Gasparoux, H. (1984). Cristaux liquides et mésophase carbonée. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 81, 759–767. doi:10.1051/jcp/1984810759 (p. 249)
- Guillon, D., Skoulios, A. E., Piechocki, C., Simon, J. & Weber, P. (1983). Discotic mesophases of the metal-free derivative of octa (dodecylloxymethyl) phthalocyanine. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 100(3-4), 275–284. doi:10.1080/00268948308075357 (p. 262)
- Guinier, A. (1956). *Théorie et technique de la radiocristallographie* (2^e édition). Paris : Dunod. (pp. 203–204)
- Hansen, J.-P. & McDonald, I.-R. (2013). *Theory of Simple Liquids: with Applications to Soft Matter*. Elsevier Science. isbn:9780123870322 (p. 203)
- Harburn, G., Taylor, C. A. & Welberry, T. R. (1975). *Atlas of optical transforms*. Ithaca, NY : Cornell University Press. isbn:978-0801409868 (p. 233)
- Hendriks, Y., Charvolin, J. & Rawiso, M. (1986). Uniaxial-biaxial phase-transition in lyotropic nematic solutions — local biaxiality in the uniaxial phase. *Physical Review B*, 33(5), 3534–3537. doi:10.1103/PhysRevB.33.3534 (pp. 271–273)
- Hervet, H., Dianoux, A. J., Lechner, R. E. & Volino, F. (1976). Neutron-scattering study of methyl-group rotation in solid para-azoxyanisole (PAA). *Journal de Physique, France*, 37(5), 587–594. doi:10.1051/jphys:01976003705058700 (p. 221)
- Hessel, F. & Finkelmann, H. (1985). A new class of liquid-crystal side-chain polymers — mesogenic groups laterally attached to the polymer

- backbone. *Polymer Bulletin*, 14(3-4), 375–378. doi:10.1007/BF00254963 (p. 279)
- Higgins, J. S. & Benoît, H. (1997). *Polymers and Neutron Scattering*. Clarendon Press. isbn:9780198500636 (p. 215)
- Holmes, M. C. & Charvolin, J. (1984). Smectic nematic transition in a lyotropic liquid-crystal. *Journal of Physical Chemistry*, 88(4), 810–818. doi:10.1021/j150648a039 (p. 277)
- Kléman, M. (1977). *Points, lignes, parois : dans les fluides anisotropes et les solides cristallins*. Orsay, France : Les Éditions de Physique. (p. 254)
- Kosterin, E. A. (1972). Calculation of the disorder parameters of the molecules and optical modeling of the structures of the liquid crystal mesophases of ethyl p-anisalamincinnamate. *Soviet Physics Crystallography, USSR*, 17(3), 549–556. (p. 234)
- Kosterin, E. A. & Chistyakov, I. G. (1968). Structure of liquid-crystal para-azoxyanisole in constant electric fields. *Soviet Physics Crystallography, USSR*, 13(2), 229–235. (p. 226)
- Kratky, O. (1933). Deformation mechanism of filament substance, I. *Kolloid-Zeitschrift*, 64(2), 0213–0222. doi:10.1007/bf01434162 (pp. 236–237)
- Krigbaum, W. R., Chatani, Y. & Barber, P.-G. (1970). The crystal structure of p-azoxyanisole. *Acta Crystallographica Section B : Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 26(2), 97–102. doi:10.1107/S0567740870002005 (p. 222)
- Leadbetter, A. J. & Norris, E. K. (1979). Distribution functions in 3 liquid-crystals from X-ray-diffraction measurements. *Molecular Physics*, 38(3), 669–686. doi:10.1080/00268977900101961 (pp. 236–237 et p. 239)
- Leadbetter, A. J. & Wrighton, P.-G. (1979). Order parameters in SA, SC and N phases by X-ray diffraction. *Journal de Physique Colloques, France*, 40(C3), 324. doi:10.1051/jphyscol:1979346 (p. 236)
- Levelut, A.-M., Fang, Y. & Destrade, C. (1989). X-ray diffraction studies of binary-mixtures of rod-like and biforked mesogenic molecules. *Liquid Crystals*, 4(4), 441–448. doi:10.1080/02678298908035491 (p. 247)

- Levelut, A.-M., Hardouin, F., Gasparoux, H., Destrade, C. & Tinh, H. N. (1981). X-ray investigations and magnetic field effect on a nematic phase of disc-like molecules. *Journal de Physique, France*, 42(1), 147–52. doi:10.1051/jphys:01981004201014700 (composé 2d) (p. 248)
- Li, M. H., Brulet, A., Cotton, J.-P., Davidson, P., Strazielle, C. & Keller, P. (1994). Study of the chain conformation of thermotropic nematic main-chain polyesters. *Journal de Physique II, France*, 4(10), 1843–1863. doi:10.1051/jp2:1994236 (p. 279)
- Li, M. H., Brulet, A., Davidson, P., Keller, P. & Cotton, J.-P. (1993). Observation of hairpin defects in a nematic main-chain polyester. *Physical Review Letters*, 70(15), 2297–2300. doi:10.1103/PhysRevLett.70.2297 (pp. 279–280)
- Liebert, L. & Martinet, A. (1979). Coupling between nematic lyomesophases and ferrofluids. *Journal de Physique Lettres, France*, 40(15), 363–368. doi:10.1051/jphyslet:019790040015036300 (p. 255)
- Liebert, L., Martinet, A. & Strzelecki, L. (1972). Polymerization of magnetofluids for electron microscopy observations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 41(2), 391–393. doi:10.1016/0021-9797(72)90130-0 (p. 257)
- Livolant, F. & Leforestier, A. (1996). Condensed phases of DNA: Structures and phase transitions. *Progress in Polymer Science*, 21(6), 1115–1164. doi:10.1016/s0079-6700(96)00016-0 (p. 282)
- Livolant, F., Levelut, A.-M., Doucet, J. & Benoit, J. P. (1989). The highly concentrated liquid-crystalline phase of DNA is columnar hexagonal. *Nature*, 339(6227), 724–726. doi:10.1038/339724a0 (p. 284)
- Luckhurst, G. R. & Gray, G. W. (Éditeurs) (1979). *The molecular physics of liquid crystals*. London : Academic Press. isbn:978-0124589506 (p. 221)
- Luckhurst, G. R. & Veracini, C. A. (1994). *The molecular dynamics of liquid crystals* (Volume 431). Springer. doi:10.1007/978-94-011-1168-3 (p. 221)
- Madsen, L. A., Dingemans, T. J., Nakata, M. & Samulski, E. T. (2004). Thermotropic biaxial nematic liquid crystals. *Physical Review Letters*, 92(14). doi:10.1103/PhysRevLett.92.145505 (p. 277)

- Maier, W. & Saupe, A. (1958). Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflussigen zustandes. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, 13(7), 564–566. doi:10.1515/zna-1958-0716 (p. 238)
- (1959). Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflussigen phase .1. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, 14(10), 882–889. doi:10.1515/zna-1959-1005 (p. 238)
- (1960). Eine einfache molekular-statistische theorie der nematischen kristallinflussigen phase .2. *Zeitschrift Fur Naturforschung Part A-Astrophysik Physik Und Physikalische Chemie*, 15(4), 287–292. doi:10.1515/zna-1960-0401 (p. 238)
- Malthête, J., Levelut, A.-M. & Liebert, L. (1992). The mesomorphism of some diamides of alkyl-substituted-1,3-diaminobenzene. *Advanced Materials*, 4(1), 37–41. doi:10.1002/adma.19920040108 issn:1521-4095 (p. 248 et p. 263)
- Melnik, G. & Saupe, A. (1987). Microscopic textures of micellar cholesteric liquid-crystals. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 145, 95–110. doi:10.1080/00268948708080216 (p. 267)
- Meyer, C., Blanc, C., Luckhurst, G. R., Davidson, P. & Dozov, I. (2020). Biaxiality-driven twist-bend to splay-bend nematic phase transition induced by an electric field. *Science Advances*, 6(36). doi:10.1126/sciadv.abb8212 (p. 264)
- Meyer, C., Dozov, I., Davidson, P., Luckhurst, G. R., Dokli, I., Knežević, A. & Lesac, A. (2018). Electric-field effects in the twist-bend nematic phase. *Proc. SPIE*, 10555, 10555-10555-18. doi:10.1117/12.2301296 (SPIE OPTO, Emerging Liquid Crystal Technologies XIII, San Francisco, CA) (p. 264)
- Meyer, C., Luckhurst, G. R. & Dozov, I. (2013). Flexoelectrically driven electroclinic effect in the twist-bend nematic phase of achiral molecules with bent shapes. *Physical Review Letters*, 111, 067801. doi:10.1103/PhysRevLett.111.067801 (p. 265)
- Mihailovic, M. (1987). Electron-microscope observations via freeze-fracture and freeze-etching of a lyotropic liquid-crystal near the lamellar nematic phase-transition. *Comptes Rendus de l'Académie des*

- Sciences Série II*, 304(15), 875–879. Téléchargé de <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k6296913r/f889.item.zoom> (p. 277)
- Mills, T. T., Toombes, G. E. S., Tristram-Nagle, S., Smilgies, D. M., Feigenson, G. W. & Nagle, J. F. (2008). Order parameters and areas in fluid-phase oriented lipid membranes using wide angle X-ray scattering. *Biophysical Journal*, 95(2), 669–681. doi:10.1529/biophysj.107.127845 issn:0006-3495 (pp. 237–238)
- Morrow, R. M. (1928). The diffraction of X-rays in liquid normal monobasic fatty acids. *Physical Review*, 31(1), 10–15. doi:10.1103/PhysRev.31.10 (p. 210 et p. 213)
- Narten, A. H. (1968). Diffraction Pattern and Structure of Liquid Benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4), 1630–1634. doi:10.1063/1.1668888 (p. 208)
- (1977). X-ray diffraction pattern and models of liquid benzene. *The Journal of Chemical Physics*, 67(5), 2102–2108. doi:10.1063/1.435096 (pp. 207–208)
- Narten, A. H. & Levy, H. A. (1971). Liquid water: molecular correlation functions from X-ray diffraction. *Journal of Chemical Physics*, 55(5), 2263–2269. doi:10.1063/1.1676403 (pp. 206–207)
- Noirez, L., Keller, P. & Cotton, J.-P. (1995). On the structure and the chain conformation of side-chain liquid-crystal polymers. *Liquid Crystals*, 18(1), 129–148. doi:10.1080/02678299508036602 (p. 278)
- Onsager, L. (1949). The effects of shape on the interaction of colloidal particles. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 51(4), 627–659. doi:10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x issn:0077-8923 (p. 283)
- Paranjpe, A. S., Deniz, K. U., Parvathanathan, P. S., Amirthalingam, V. & Muralidharan, K. V. (1987). Structure of the short-range ordered nematic phases of NBABA (n=1 to 9). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 149, 79–101. doi:10.1080/00268948708082972 (p. 244)
- Pelletier, O., Bourgaux, C., Diat, O., Davidson, P. & Livage, J. (1999). A bi-axial nematic gel phase in aqueous vanadium pentoxide suspensions. *European Physical Journal B*, 12(4), 541–546. doi:10.1007/s100510051036 (p. 285)
- Portugall, M., Ringsdorf, H. & Zentel, R. (1982). Synthesis and phase-be-

- havior of liquid-crystalline polyacrylates. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 183(10), 2311–2321. doi:10.1002/macp.1982.021831003 (p. 278)
- Praefcke, K., Singer, D., Kohne, B., Ebert, M., Liebmann, A. & Wendorff, J. H. (1991). Charge-transfer induced nematic columnar phase in low-molecular-weight disk-like systems. *Liquid Crystals*, 10(2), 147–159. doi:10.1080/02678299108036421 (p. 263)
- Prince, E. (Éditeur) (2006). Mathematical, physical and chemical tables [Tables mathématiques, physiques et chimiques]. Dans *International Tables for Crystallography [Tables Internationales de Cristallographie]* (Volume C, 3^e édition). West Sussex, UK : Wiley. doi:10.1107/97809553602060000103 isbn:978-1-4020-1900-5 (p. 204 et p. 209)
- Pynn, R. (1975). X-ray and neutron-diffraction by nematic liquid-crystals. *Acta Crystallographica Section A*, A 31(MAY1), 323–327. doi:10.1107/s056773947500068x (p. 232)
- Pynn, R., Otnes, K. & Riste, T. (1972). Coherent neutron-scattering by a nematic liquid-crystal. *Solid State Communications*, 11(10), 1365–1367. doi:10.1016/0038-1098(72)90544-3 (p. 232)
- Revol, J. F., Godbout, L., Dong, X. M., Gray, D. G., Chanzy, H. & Maret, G. (1994). Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites — Phase-separation and magnetic-field orientation. *Liquid Crystals*, 16(1), 127–134. doi:10.1080/02678299408036525 (p. 282)
- Ringsdorf, H. & Zentel, R. (1982). Liquid-crystalline side-chain polymers and their behavior in the electric-field. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics*, 183(5), 1245–1256. doi:10.1002/macp.1982.021830519 (p. 278)
- Robinson, C. (1966). Cholesteric phase in polypeptide solutions and biological structures. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1(4), 467–494. doi:10.1080/15421406608083287 (p. 282)
- Rosensweig, R.-E. (1985). *Ferrohydrodynamics*. Cambridge University Press. isbn:9780521256247 (p. 256)
- Roviello, A. & Sirigu, A. (1975). Mesophasic structures in polymers. A preliminary account on the mesophases of some poly-alkanoates of p,p'-di-hydroxy- α,α' -di-methyl benzalazine. *Journal of Polymer*

- Science : Polymer Letters Edition*, 13(8), 455–463. doi:10.1002/pol.1975.130130803 (p. 278)
- Shibaev, V. P., Freidzon, Y. S. & Plate, N. A. (1976). Liquid-crystal cholesterol-containing polymers. *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 227(6), 1412–1415. (p. 278)
- Shibaev, V. P. & Plate, N. A. (1977). Liquid-crystalline polymers (review). *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 19(5), 923–972. (p. 278)
- Sims, M. T., Abbott, L. C., Richardson, R. M., Goodby, J. W. & Moore, J. N. (2019). Considerations in the determination of orientational order parameters from X-ray scattering experiments. *Liquid Crystals*, 46(1), 11–24. doi:10.1080/02678292.2018.1455227 (p. 238)
- Stewart, G. W. (1928). X-ray diffraction in liquid normal paraffins. *Physical Review*, 31(2), 174–179. doi:10.1103/PhysRev.31.174 (p. 210)
- Stewart, G. W. & Morrow, R. M. (1927). X-ray diffraction in liquids: primary normal alcohols. *Physical Review*, 30(3), 232–244. doi:10.1103/PhysRev.30.232 (p. 210, p. 213 et p. 244)
- Tarasov, L. P. & Warren, B. E. (1936). X-ray diffraction study of liquid sodium. *Journal of Chemical Physics*, 4, 236–238. doi:10.1063/1.1749828 (p. 205)
- Valasek, J. (1921). Piezo-electric and allied phenomena in rochelle salt. *Physical Review*, 17(4), 475–481. doi:10.1103/PhysRev.17.475 (p. 261)
- Vroege, G. J. & Lekkerkerker, H. N. W. (1992). Phase-transitions in lyotropic colloidal and polymer liquid-crystals. *Reports on Progress in Physics*, 55(8), 1241–1309. doi:10.1088/0034-4885/55/8/003 (p. 283)
- Warren, B. E. (1933). X-ray diffraction in long chain liquids. *Physical Review*, 44(12), 969–973. doi:10.1103/PhysRev.44.969 (pp. 209–211 et p. 260)
- Weber, P., Guillon, D. & Skoulios, A. E. (1991). Hexagonal columnar mesophases from phthalocyanine — upright and tilted intracolumnar molecular stacking, herringbone and rotationally disordered columnar packing. *Liquid Crystals*, 9(3), 369–382. doi:10.1080/02678299108045571 (p. 262)

- Yu, L. J. & Saupe, A. (1980). Observation of a biaxial nematic phase in potassium laurate-1-decanol-water mixtures. *Physical Review Letters*, 45(12), 1000–1003. doi:10.1103/PhysRevLett.45.1000 (p. 267)
- Zernike, F. T. & Prins, J. A. (1927). Die beugung von röntgenstrahlen in flüssigkeiten als effekt der molekülanordnung. *Zeitschrift für Physik*, 41(2), 184–194. doi:10.1007/BF01391926 (p. 204)
- Zhu, C., Tuchband, M. R., Young, A., Shuai, M., Scarbrough, A., Walba, D. M.... Clark, N. A. (2016). Resonant carbon K-edge soft X-ray scattering from lattice-free heliconical molecular ordering: soft dilative elasticity of the twist-bend liquid crystal phase. *Physical Review Letters*, 116, 147803. doi:10.1103/PhysRevLett.116.147803 (p. 265)

Index des phases et mésophases

- cholestérique N^* 4, 10, 41–42, 44–47, 75, 182, 219–220, 246, 250–254, 257, 260, 267, 282
- colonnaire hexagonale chirale 284
- colonnaire hexagonale (simple) 53, 59, 174, 178, 181, 186, 216
- colonnaire oblique 52–53
- colonnaire rectangulaire centrée 53, 186
- colonnaire rectangulaire (simple) 176, 178, 345
- cubique cfc 30–31, 140
- cubique $Im\bar{3}m$ 174
- hexagonale hcp 30–31
- isotrope i , 4, 9, 18, 39, 44, 55–56, 61, 63, 101, 110–113, 119, 123, 125, 137, 150, 152, 157–158, 160–163, 165–166, 181, 202–203, 213–214, 216–217, 220, 224–226, 235–236, 243, 252, 260, 266, 268, 277, 282–283, 344, 352
- lyotrope H_α 52
- lyotrope L_α 11, 39–40, 49, 51, 160, 165–166, 174, 185, 345
- lyotrope L_δ 51
- lyotrope M_α 52
- lyotrope L_β 51, 155
- lyotrope L'_β 51, 155, 171
- lyotrope P'_β 51–52, 54
- lyotrope P_β 51, 54
- lyotrope R_α 52
- lyotrope rectangulaire centré 52, 186
- nématique N 3–5, 7, 9–10, 41–42, 44–47, 49–50, 57–58, 63, 138, 153, 158, 160–166, 172, 178, 182–184, 217, 222–227, 233, 243, 251, 254, 266, 345–346
- nématique N_{bx} 45–46, 50, 139, 221, 223, 246, 249, 267–271, 275–276, 281, 284, 286
- nématique N_c 43, 45, 267–271, 273–276, 284
- nématique N_d 43, 45–46, 176, 180, 183, 248, 267–271, 275–276, 345–346
- nématique N_{SB} 264
- nématique N_{TB} 246, 264–266, 347
- smectique A 11, 42, 49, 51, 138, 153, 155, 157–166, 179, 181, 185, 187, 239–240, 245, 261, 343
- smectique A^* 49
- smectique A_b 51
- smectique \tilde{A} 51
- smectique B 42, 153–157, 160–163, 168–170, 178, 243

smectique B_{hex} 155
smectique C 11, 42, 49–50, 133, 153, 155, 158–161, 163–164, 166–167, 179,
187, 245, 258, 343, 353
smectique C* 50, 159, 166–167
smectique D 44, 153
smectique E 153, 155–157, 168–169, 178, 243
smectique F 50–51, 155, 159–161, 168–170
smectique G 154–159, 161, 168–170
smectique H 155–158, 168, 170
smectique I 50–51, 155, 160, 166–167, 171
smectique I* 159
smectique J 155, 159, 166–167
smectique K 155, 169
smectique O 155
smectique Q 153

Liste des séquences des phases

3.1	Séquence des mésophases du composé PBAPC.	157
3.2	Séquence des mésophases du composé TB4A	158
3.3	Séquence de phases du 5O.6.	161
3.4	Séquence de phases du polycaténaire	163
3.5	Séquence des mésophases du composé HOBACPC	166
5.1	Séquence de phases du para-azoxyanisole (PAA)	224
5.2	Séquence de phases du p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline .	243
5.3	Séquence de phases du CB7CB	266
5.4	Séquence des phases nématiques lyotrope	268

Index des éléments et composés

- 1,3 diaminobenzène II:491
- 1-décanol 266
- 1-méthoxy-4-[(Z)-(4-méthoxyphényl)-NNO-azoxy]benzène 222, cf. PAA
- 1-éthoxy-4-[(Z)-(4-éthoxyphényl)-NNO-azoxy]benzène cf. PAP
- 1O.4 cf. *nO.m*
- 4',4'-(heptane-1,7-diyl)bis([1',1''-biphényl]-4''-carbonitrile) cf. CB7CB
- 4-carboxylique-3'-cyano-4'-*n*-alkyloxy-biphényle II:360, II:362
- 4-carboxylique-3'-nitro-4'-*n*-alkyloxy-biphényle II:360, II:362
- 4-cyano 4'-nonalyloxybenzoyloxystilbène II:144
- 4-nitro 4'-pentyloxybenzoyloxystilbène cf. T5NO₂
- 4'-(octyloxy)-4-biphénylcarbonitrile cf. 8OCB
- 4O.2 cf. *nO.m*
- 4O.6 cf. *nO.m*
- 4O.8 cf. *nO.m*
- 5O.6 cf. (E)-N-(4-hexylphényl)-1-[4-(pentyloxy)phényl]méthanimine et *nO.m*
- 5O.7 cf. *nO.m*
- 7O.5 cf. *nO.m*
- 7O.7 cf. *nO.m*
- 8OCB cf. *nOCB* et 4'-(octyloxy)-4-biphénylcarbonitrile
- 18BTMHC cf. (R)-1-méthylheptyl 3'-fluoro-4'-(3-fluoro-4-oc-tadécyloxybenzoyloxy)tolane-4-carboxylate, II:414
-
- C₅H₁₁ 251
- C₆H₄- cf. phényle
- C₆H₁₀- II:216
- C₆H₁₃ II:214
- C₁₀H₂₁ 163
- CD₂- II:67
- CD₃ II:68
- CH= 229
- CH=C(CO₂C₅H₁₁)₂ II:98
- CH=CH- II:362
- CH₂- 209, 280
- CH₂-CH₂- 212, II:362
- CH₂-CH₃ 212
- CH₃ 229, II:75, II:217, II:236
- COO-C₃H₇ II:270
- COO-φ-C≡N II:104
- C≡N 57, 246, II:92, II:97, II:102-
II:104, II:106, II:110, II:120,
II:187, II:191, II:193, II:460,
II:485
- NH-C=O- II:283
- NH-CH₂- II:267
- NHCO₂-C₆H₄-CO₂NH- II:267
- NO₂ 57, 246, II:97, II:103, II:106,
II:110, II:187, II:237, II:460,
II:485
- O₂C-C_nH_{2n+1} II:153
- OC=OCH(CH₃)C₆H₁₃ II:244
- OC₉H₁₉ II:144
- OC₁₂H₂₅ II:224, II:273, II:350
- OCH₃ 230, II:99
- OCO-φ-C≡N II:120
- OCO-φ-O- II:273
- OH 274, II:214
- φ- cf. -C₆H₄- et phényle

a

acide alkyloxybenzoïque 58,
 cf. **nOBA**, II:102, II:167, II:214,
 II:361
 acide désoxyribonucléique cf.
 ADN
 acide formique 212
 acide gras 3, 62, 172, 209, 212–
 213, 244, 346, II:70–II:71, II:73,
 II:101, II:332
 acide heptyloxybenzoïque cf.
 HOBA, II:137
 acide hexabenoïque II:214
 acide nonyloxybenzoïque II:167
 acide octyloxybenzoïque 243,
 245, cf. Ooba, II:167
 acide oléique 3
 acide p-hexadécyloxynitro-3-phé-
 nyl-4-benzoïque 179
 acide sulfurique 63, 284
 acide 4-alkyloxybenzoïque II:101
 acide 4-carboxylique-3'-cyano-
 4'-n-octadécyloxy-biphényle
 II:364
 acide 4-carboxylique-3'-nitro-
 4'-n-alkyloxy-biphényle II:359
 acide 4-carboxylique-3'-nitro-
 4'-n-octadécyloxy-biphényle
 II:364
 acide 4-(heptyloxy)benzoïque cf.
 HOBA
 acide 4-(octyloxy)benzoïque cf.
 Ooba
 ADN 42, 56, 63, 182, 185, 230,
 282, 284, cf. acide désoxyribo-
 nucléique, II:157, II:196, II:199,
 II:212, II:248, II:259–II:260,
 II:263, II:281–II:282, II:285,
 II:291, II:408, II:466, II:487,
 II:492

Ag⁺ alkyloxydistilbazole II:360
 Ag⁺ dialkyloxydistilbazole II:360
 AgSC_nH_{2n+1} 180
 (AgSC_nH_{2n+1})_m 180–181
 AgSC₆H₁₃ 181
 AgSC₁₀H₂₁ 71
 AgSC₁₈H₃₇ 181
 AlCaH₂NaO₄Si cf. beïdellite
 alcane 209, 235, II:64, II:66–II:67,
 II:69
 alcool 209, 212–213, 244, 266, 346,
 II:7, II:73, II:238
 alkylbiphényle II:102
 alkylcyanobiphényle cf. nCB,
 II:102
 alkyloxybenzylidènealkylaniline
 cf. nO.m, II:9, II:77
 alkyloxybiphényle II:102
 alkyloxcyanobiphényle 58, cf.
 nOCB, II:102
 alkylsiloxane 61
 Al(OH)₃ cf. gibbsite
 aluminium 126, 128, 135, 168
 ammonium 62
 anthracène 249
 anthraquinone II:242
 argent 71, 127, 131, 180, II:116,
 II:361, II:483
 argile 63, 181
 argon 32–33, 204–205
 azote 77, 229, II:174
 azoxyphénétole cf. PAP

b
 Ba²⁺ II:483
 bactériophage *fd* 186, II:281
 benzoate 249
 benzoate de cholestérol 39
 benzène 126, 203, 207–208, 213,
 235, II:270

- beïdellite 183, cf. $\text{AlCaH}_2\text{NaO}_4\text{Si}$
 BF_4^- II:222, II:224, II:465
 biphényle II:265
 boehmite 63
 bore 135, 142
 Br^- 214
 brome 72, 214, II:224–II:226
 bromure d'argent 135
 butyle II:99
 butyloxybenzylidèneoctylaniline
 240, 346
 béryllium 128, 132, 135, II:128
- c**
- C-C 207–209, 239, II:66–II:67,
 II:93, II:358
 C-D II:458
 C_{12}EO_6 174–175, 216, cf.
 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^-(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_6\text{-OH}$, II:290,
 II:369, II:372
 C_{12}EO_8 II:346
 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OCO}-\phi-\text{OC}_6\text{H}_{13})_6$ 176,
 345
 $\text{C}_{18}\text{H}_6(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_6$ 176–178,
 345
 calcium II:203
 camphre 3
 carbone 35, 37, 58, 69, 77, 180,
 207, 209–213, 217, 229–230, 240,
 246–247, 265, 280, 346, II:9, II:17,
 II:36, II:67–II:68, II:73, II:92–
 II:93, II:116, II:164, II:174, II:211,
 II:215–II:216, II:219, II:247,
 II:254, II:269, II:273, II:344,
 II:358–II:359, II:362, II:394,
 II:401, II:460
 carotène 4
 CB7CB 265–266, 303, cf. 4',4'-
 (heptane-1,7-diyl)bis([1',1''-bi-
 phényl]-4''-carbonitrile)
- CB15 II:407
 cellulose 63, 279, 282
 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 212
 $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$
 222
 CH_4 37
 chitine 63
 chlore II:194–II:195, II:270–II:271
 chlorure de décylammonium 165
 cholestérol 4, 21, 39, 41, 250,
 II:457
 chrome 131
 clathrate II:349–II:351, II:482
 ClO_4^- II:154
 cobalt 127, 131, 156, II:116, II:151
 composé (tableau 10.1)
 1 II:465
 1a II:214
 1b II:204, II:210, II:270–II:271,
 II:298
 2a II:204, II:210, II:218–II:219,
 II:242, II:254, II:256–II:257,
 II:262, II:264, II:269, II:271,
 II:295, II:301, II:311, II:323,
 II:560
 2b II:204, II:210, II:220, II:235,
 II:242, II:244, II:246–II:247,
 II:254–II:257, II:269–II:270,
 II:300–II:301, II:311
 2d 197, 251, 294, II:210, II:234–
 II:235, II:254, II:313, II:323,
 II:447, II:475
 2f II:210, II:313
 3 256, II:465
 3a II:210, II:215–II:217, II:305
 3b II:242, II:276, II:517
 3c II:210, II:311, II:323
 4b II:210, II:235, II:242, II:246–
 II:247, II:255, II:313, II:325
 4c II:210, II:313, II:325

- 4d II:272
 5 II:465
 5f II:210, II:247–II:248, II:321
 6f II:210, II:247–II:248, II:321
 7b II:210, II:295
 8c II:210, II:283–II:289, II:293,
 II:319, II:435, II:465, II:467,
 II:517, II:560
 9g 197–II:210, II:314
 10g 197–II:210, II:314, II:323
 11e II:210, II:214, II:224–II:225,
 II:311, II:560
 12h 197–II:210, II:246–II:247,
 II:257, II:265–II:266, II:314
 13 II:465
 13a II:210, II:214, II:239, II:257,
 II:318–II:319
 14a II:210, II:214, II:257
 15a II:210, II:214, II:237–II:238,
 II:258
 16a II:211, II:214, II:239,
 II:318–II:319
 17h II:211, II:257, II:259,
 II:265–II:266, II:268, II:314
 18 II:465
 18g II:211, II:213, II:315, II:449,
 II:476
 18h II:205
 19a II:205, II:211, II:215–II:217,
 II:315
 20a II:205, II:211, II:213,
 II:215–II:217, II:323, II:454
 21a II:211, II:215–II:217,
 II:221–II:223, II:322, II:324,
 II:560, II:563
 22a II:211, II:294
 composé (figure 11.11)
 1 II:362–II:363
 2 II:362–II:363, II:464
 3 II:362–II:363, II:464
 cristoballite 37
 cubane 57, 246
 cuivre 3, 127, 131, 140, 156, II:116,
 II:151, II:153–II:154, II:203,
 II:214, II:231, II:486
 cyano cf. $-C\equiv N$
 cyclohexyle 57
 $C_{10}H_{21}-O-\phi-COS-\phi-COO-\phi-$
 $C^*H(CH_3)C_6H_{13}$ II:173, II:175–
 II:176, II:178, II:517
 d
 DACl 165
 DB_9ONO_2 II:108
 DB_n II:104, II:460, II:558
 DB5 II:110, II:113–II:114,
 II:140–II:141, II:143–II:144,
 II:461, II:558–II:559
 DB_nO II:104
 deutérium 76–77, 124, 142–143,
 146, 169, 232, 273, 279, II:11,
 II:13, II:31, II:67, II:93, II:117,
 II:121–II:122, II:238, II:372
 diacylphosphatidylcholine II:70
 diacylphosphatidyléthanolamine
 II:70
 dialkylsilane II:216–II:217
 diamant 135, II:357, II:401
 diméthylsiloxane II:190
 diol II:487
 dioxyde de silicium 37
 dipalmitoyl phosphatidylcholine
 170
 dipalmitoylphosphatidylcholine
 cf. DPPC, II:74
 $DIPS\phi_4$ II:155
 $DIPS(\phi OC_{12})_4$ II:156
 $DIPS(\phi OC_{12})_4TCNQ$ II:155
 dithiolium II:465, II:485
 diéther d'inositol II:214

- dodécane II:129
 dodécylsulfate II:361
 dodécylsulfate de sodium II:129
 DPPC 170–171, cf. **dipalmitoyl-phosphatidylcholine**, II:74–II:75
 décanol 267–269, 272–274, 276, 286
 décylsulfate 276
 décylsulfate de sodium 266, II:365, II:459
- e**
- (E)-N-(4-hexylphényl)-1-[4-(pentyloxy)phényl]méthanimine cf. 5O.6
 EBAC 153, cf. **éthoxybenzal p-aminocinnamate d'éthyle**
 ester d'acide gras II:70
 ester de triphénylène II:242–II:243
 ester hexaalkyloxybenzoïque II:204
 éther de triphénylène II:242
 éthoxybenzal p-aminocinnamate d'éthyle 153, cf. EBAC
 E9 II:407
- f**
- fer 131, 257, II:383
 fil d'araignée 279
 fluor II:224
 fluorure de lithium 126, 135, 140
- g**
- ganglioside II:346
 germanium 136
 gibbsite 63, 186–187, cf. $\text{Al}(\text{OH})_3$, II:281
 glucose 4
 glycérol II:73
- goethite 63, 184–186, cf. $\alpha\text{-FeOOH}$
 graphite 141, 180, 249
- h**
- $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ 63, 184–185, 346
 halogénure de carbone 37
 halogénure de décylammonium II:135
 hexabenzoate de triphénylène 254
 hexaester de benzène II:271
 hexaester de triphénylène II:204
 hexahexyloxybenzoate de triphénylène 248
 hexahexyloxybenzoyloxytriphénylène 254
 hexahexylthiotriphénylène II:271
 hexaméthylbenzène 96
 hexapentyloxytriphénylène II:218
 hexaéther de triphénylène II:204
 HOBA cf. **acide 4-(heptyloxy)benzoïque et nOBA**
 HOBACPC 166–167, cf. **(R⁻)-chloro-2-propyl-p-hexyloxybenzylidène-p'-aminocinnamate**
 huile II:130
 hydrazine II:366
 hydrogène 76–77, 142, 146, 180, 217, 221–222, 273, 279, II:13, II:23, II:26, II:31, II:116, II:211, II:219, II:224, II:238
 hélium II:175
 hétérocycle 57
 hexaéther d'inositol II:214
- i**
- imogolite 63, II:466
 inositol II:237–II:239

iodure d'argent 3

k

Kapton™ 135

Kevlar™ 63, 284

kérosène 256–257

l

laurate de potassium 268–269,
272–274, 276, 286, II:335

laurate de sodium II:483

$\text{Li}_2\text{Mo}_6\text{Se}_6$ 63

LiF cf. fluorure de lithium

lécithine 62

m

magnésium II:203

MBBA cf. N-(4-butylphényl)-1-(4-méthoxyphényl)méthanamine et 1O.4

mica 135, 168, 177, II:235

molybdène 96, 127, 131

mono n-dodécyléther d'octaéthylèneglycol cf. C_{12}EO_8 , II:346

mono n-dodécyléther d'hexaéthylèneglycol cf. C_{12}EO_6 , II:372

muscovite cf. mica

Mylar™ 135

méthane 37

méthanol 41, 212

méthoxybenzylidènebutylaniline cf. MBBA, II:10

méthyl 2, 1, 3, di-acylaminobenzène 248

méthylène II:67

n

N-(4-butylphényl)-1-(4-méthoxyphényl)méthanamine cf. MB-

BA

$(\text{Na}_{0,5}\text{Ca})_{0,3}\text{Al}_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ 183

NaCl 140

*n*CB ii, II:92, II:102–II:104, II:145

nickel II:151

nO.m cf. p-*n*-alkyloxybenzylidène-p'-alkylaniline

1O.4 II:10, II:8–II:9, II:11–II:12, II:77, II:92–II:93, II:102–II:103, II:270

4O.2 II:10

4O.6 II:117

4O.8 240, II:10, II:13, II:16–II:17, II:22, II:32–II:33, II:60, II:77, II:83, II:106–II:107

5O.6 161–162, 164–165, 214, II:16

5O.7 II:10

7O.5 II:10

7O.7 II:18, II:78–II:80, II:94, II:96, II:131, II:517

NO_2 II:246

*n*OBA II:102

HOBA II:137

OOBA 243, 245, II:167

$(\text{NOC}_9\text{H}_8)_6$ II:225

*n*OCB cf. 4'-(alkyloxy)-4-biphénylcarbonitrile, II:87, II:92, II:102–II:104

8OCB II:103, II:105–II:107, II:112, II:128–II:129

o

O-O 35, 206

octanol-2 267

octyloxycyanobiphényle cf. 8OCB

OOBA cf. acide 4-(octyloxy)benzoïque et *n*OBA

- opale 187
 or II:231, II:344, II:486
 OsO₄ II:345
 oxyde de fer 255
 oxyde de silicium 37
 oxygène 35, 77, 206, 229, II:116,
 II:174, II:219, II:224, II:271
- p**
 p-*n*-alkyloxybenzylidène-*p*'-alkyla-
 niline cf. *nO.m*
 p-phénylbenzylidène *p*'-alkylani-
 line II:11–II:12, II:557
 p-phénylbenzylidène-*p*-ami-
 no-*n*-pentyl-cinnamate 156–
 157, 344, cf. PBAPC
 p-phénylbenzylidène-*p*'-butylani-
 line 243, 245, 303
 PAA 222, 224–227, 229–230, 232–
 233, 239, 243, 246–247, 258–
 259, 278–279, 346, cf. 1-mé-
 thoxy-4-[(*Z*)-(4-méthoxyphé-
 nyl)-NNO-azoxy]benzène
 palladium II:153, II:156
 PAP 2, cf. 1-éthoxy-
 4-[(*Z*)-(4-éthoxyphényl)-NNO-
 azoxy]benzène
 para-azoxyanisole cf. PAA
 para-azoxyphénétol cf. PAP
 parabenzylidène-di-*n*-alkyl-4-ani-
 line cf. TB*n*A
 parabenzylidène-di-*n*-méthyl-
 4-aniline 163
 parabenzylidène-di-*n*-(3,4-dihepty-
 loxybenzoyloxyphényl)-4-aniline
 163
 parabiphényle II:102
 paraffine 3, 62, 209–210, 212–
 213, 258, 260, 262, 268, 274, II:27,
 II:65, II:88–II:89, II:201, II:217,
 II:250, II:269
 PA cf. polyacrylate
 PBAPC 156–157, 169, 303, cf.
 p-phénylbenzylidène-*p*-ami-
 no-*n*-pentyl-cinnamate
 PBLG 63, 282, cf. poly- γ -benzyl-
 L-glutamate, II:492
 pentanol II:129
 pentoxyde de vanadium 63, 181,
 284, 286
 pentyloxybenzylidènehexylaniline
 cf. 5O.6
 pharabenzylidène-di-*n*-butyl-4-ani-
 line cf. TB4A
 phosphatidylcholine 62, II:73–
 II:74
 phospholipide 62, II:70, II:73
 phtalocyanine 60, II:199, II:242,
 II:279
 phénanthrène II:247
 phényle 57, 207, 229–232, 235,
 240, 246, cf. -C₆H₄-, II:9–II:10,
 II:12, II:23, II:31, II:68, II:97–
 II:99, II:104–II:105, II:190,
 II:204–II:205, II:212–II:213,
 II:216, II:224, II:250, II:254–
 II:255, II:264–II:265, II:273,
 II:283, II:361–II:362, II:424,
 II:486
 platine II:344
 plomb 3, 96
 plutonium 141
 PMA cf. polyméthylacrylate
 poly- γ -benzyl-L-glutamate 282,
 cf. PBLG
 polyacrylate 61, 277, cf. PA,
 II:118, II:120, II:563
 polyamide 278
 poly(di-*n*-alkylsilane) II:215–
 II:216

- polydiméthylsiloxane 277
 polyester 278, 284
 polyméthylacrylate cf. PMA,
 II:117–II:120, II:563
 polyoxyéthylène 62
 polyparaphényle 246
 polypeptide 56, 63, 282
 polyphile II:490
 polysiloxane 61, 214, II:76
 polyéthylène 209, 212, 277, II:27
 pyrimidine 159
 pyrylium II:465
- q**
- quartz 37
- r**
- (R)-1-méthylheptyl 3'-fluoro-4'-
 (3-fluoro-4-octadécyloxybenzoy-
 loxy)tolane-4-carboxylate cf.
 18BTMHC
 (R⁻)-chloro-2-propyl-p-hexyloxy-
 benzyldène-p'-aminocinnamate
 166, 345, cf. HOBACPC
 rhodium II:203
 rutile 63
- s**
- savon vii, 3, 6, 18, 39, 42, 56, 62,
 172, II:2, II:5, II:60, II:77, II:85,
 II:203, II:228, II:332–II:333,
 II:335, II:337, II:352, II:356,
 II:359, II:457, II:460, II:483,
 II:485–II:486, II:488
 sel de Rochelle 261
 Si-O 35
 Si-O-Si 35
 Si-Si 35
 (Si(CH₃)₂-O)_n II:190
 silane II:147
- silice 35, 37, 187
 silicium 135–136, II:216–II:217
 SiO₂ 37
 SiO₄ 35
 sodium 34, 204–205, II:460
 soufre 58, 180, II:175, II:179,
 II:183–II:184, II:194–II:195,
 II:271
 Sr²⁺ II:336–II:337, II:483
 stilbazole II:361
 strontium II:335, II:337, II:352
 stéarate de potassium II:69
 sucre ii, 56, 58, 62, 124, II:485
 sulfate de brucine II:492
 sélénophène II:184
 sélénium 72, II:175, II:179,
 II:184–II:185
- t**
- TBBA cf. (E,E)-1,4-phénylène-
 nebis[N-(4-butylphényl)mé-
 thanimine], N-(4-butylphé-
 nyl)-1-[4-[(4-butylphényl)imi-
 nométhyl]phényl]méthanimine
 et TB4A
 TBnA 168, cf. parabenzylidène-
 di-*n*-alkyl-4-aniline, II:8, II:10–
 II:11, II:24, II:40, II:49, II:62–
 II:64, II:92–II:93, II:99, II:270
 TB2A 245, II:40
 TB4A 154, 156–158, 160, 163,
 168–170, 176, 303, II:7, II:9–
 II:10, II:17–II:18, II:22–II:26,
 II:28, II:30, II:32, II:36, II:85,
 II:93–II:96, II:113–II:114,
 II:131, II:517, II:557–II:558
 TB5A 170, II:40
 TB10A 163, 168, 170, II:51,
 II:68, II:83
 TB15A II:11

TB19A II:11, II:63
 TCNQ cf. **tétracyano-p-quinodiméthane**, II:156
 Teflon™ 135
 thiobenzoate II:175
 thiophène II:175, II:184
 téréphtal-bis-butylaniline 158, 345
 TMV 63, 182, cf. **virus de la mosaïque de tabac**
 Tn II:104, II:110, II:558
 T8 II:110, II:140–II:141, II:143–II:144, II:460–II:461, II:559
 TNF cf. **trinitrofluorénone**, II:156–II:157
 triglycérine 62, II:70
 trinitrofluorénone cf. TNF
 triphénylène 176, 249, II:219, II:242, II:244, II:247, II:254–II:256, II:264, II:269–II:270, II:272
 truxène 249, 256
 trydimite 37
 tungstène 127–128, II:350
 téréphtal-bis-alkylaniline cf. **TBnA**
 téréphtal-bis-butylaniline cf. **TB-BA et TB4A**
 téréphtalidène II:167
 téréphtalidène-bis-amino cinnamate II:424
 téréphtalidène-bis-amino cinnamate de 1-méthylalkyl II:166
 téréphtalidène-bis-amino cinnamate de 1-méthylheptyle II:422–II:424

téréphtalidène-bis-amino cinnamates de 1-méthylalkyl II:172
 téréphtalidène-bis-aminocinnamate de 1-méthylheptyl II:167
 téréphtalydène-bis-p-*n*-alkylaniline cf. **TBnA**
 téréphtalydène bis(p-butylaniline) cf. **TBBA**
 téréphtal bis alkyle aniline II:10
 tétrahalocuprate II:483
 tétrahalogénure de carbone 35
 tétraphényldithiapyranylidène II:155
 tétraéther d'inositol II:214, II:257
 tétroxyde d'osmium II:345
 T5NO₂ cf. **4-nitro 4'-pentyltyloxybenzoyloxystilbène**, II:110

u

uranium 141, II:350

v

V₂O₅ cf. **pentoxyde de vanadium**
 vinamidine II:236
 virus de la mosaïque de tabac 63, cf. **TMV**
 virus de la mosaïque du tabac 182
 VO II:151

x

xanthane 63

α

α-FeOOH 184
 α-FeOOH cf. **goethite**

Index des sujets

Avertissement : Pour les termes les plus communs, seules figurent ici les premières occurrences, avec la page de définition mentionnée en caractères *italiques>*.

a

amphiphile 39, 47, 61–63, 143,
170, 214–215, 273–274, II:345,
II:484, II:499
analyse enthalpique différentielle
II:171, II:408, II:410, II:412
angle magique II:138, II:428
anionique II:150, II:156, II:203,
II:215–II:216, II:221–II:222,
II:361, II:465
Anisotropic Next Nearest Neighbor Ising II:189
ANNNI cf. Anisotropic Next
Nearest Neighbor Ising
anode tournante 129
antiferroélectricité II:108, II:115,
II:164, II:166, II:168–II:169,
II:171, II:187, II:189, II:192–
II:195, II:228–II:230, II:232,
II:244, II:246–II:248, II:490,
II:503–II:504
A15 II:350

b

Babinet cf. théorème de Babinet
banane cf. forme de molécule
base de Schiff 277, II:9–II:10,
II:102
bâtonnet cf. calamitique et
forme de molécule
bcc cf. *body centered cubic* — sy-
métrie cubique centrée
bend II:492
bicouche 40, 51, 55, 171–172, 213,

266, 273–274, 276–277, II:74,
II:77, II:85, II:94, II:103, II:121,
II:123, II:148, II:156–II:157,
II:183–II:184, II:187–II:188,
II:193–II:194, II:196–II:197,
II:228, II:230–II:231, II:233,
II:331–II:332, II:340, II:344,
II:353–II:354, II:361, II:365,
II:368, II:460, II:484, II:486–
II:488, II:490

biréfringence 2, 65, 74–75, 220,
236, 267, II:96, II:171, II:174,
II:241–II:242, II:362, II:367,
II:397–II:398, II:411, II:415,
II:417, II:427–II:428, II:457

biréfringence X 72, II:174, II:462

blue phase cf. phase bleue

BP cf. phase bleue (blue phase),
II:398

Bragg cf. loi de Bragg

Bravais 23

bremstrahlung 128, 132

Brewster cf. microscopie à
l'angle de Brewster

Brillouin cf. zone de Brillouin

Buerger cf. chambre de préces-
sion de Buerger

Burger cf. vecteur de Burger

c

C-directeur 48, II:51, II:149,
II:159–II:162, II:164–II:165,
II:167–II:168, II:170, II:172–
II:174, II:177, II:179–II:182,

- II:184–II:186, II:461, II:489,
 II:492, II:559
 calamitique **cf. forme de molécule**
 calorimétrie II:210
 Cano **cf. coin de Cano**
 cationique II:150, II:156, II:199,
 II:203, II:215, II:221, II:335–
 II:337, II:359, II:361
 cauchemar du plombier II:357
 cc **cf. symétrie, cubique centrée**
 CCD 135, 138, **cf. Charge-Coupled Device**, II:466
 cellule de Couette 133, 285–286,
 II:253
 cellule de Dirichlet-Voronoi
 II:347
 cellule de Wigner-Seitz II:345,
 II:347–II:351, II:375
 cfc **cf. symétrie, cubique à faces centrées**
 chambre de Guinier 155, II:39,
 II:333–II:334
 chambre de précession de Buerger
 141
 chevrons II:25, II:28, II:30–II:31,
 II:33, II:38, II:67, II:73, II:76,
 II:229, II:236–II:239, II:241–
 II:242, II:272
 cholestérique **cf. « Index des phases et mésophases » 301**
 CMC 40, 214, **cf. concentration micellaire critique**, II:345
 coefficient de diffusion II:342,
 II:371
 coefficient élastique 96, II:374
 coin de Cano 253
 colonnaire **cf. « Index des phases et mésophases » 301**
 complexe à transfert de charge
 263, 353, II:7, II:151, II:154–
 II:156, II:567
 compressibilité 35, 37, 117, 124–
 125, II:372, II:374
 compteur de photons 135
 compteur à fils II:466
 compteur à gaz 135, 142
 Compton **cf. diffusion et effet Compton**
 concentration micellaire critique
 40, II:345
 conformation trans-trans II:69
 conoscopique 220
 constante élastique de compression
 II:125
 constante élastique de splay
 II:125, II:128
 construction d'Ewald 137–138
 copolymère-bloc 56, 61–62, 188,
 II:2–II:3, II:331, II:345–II:346,
 II:351–II:352
 Couette **cf. cellule de Couette**
 courbure gaussienne II:338–
 II:339, II:341
 courbure moyenne II:338–II:341
 cristal plastique 2–3, 10, 37, 44,
 154, 168, II:36
 cristal tournant 139
 cristallographie 22
 cristaux colloïdaux 187
 cristaux de défauts 55–56, 134
 cristaux de films 41–42, II:329,
 II:464
 cryofracture 265, II:136, II:344
 cubique **cf. « Index des phases et mésophases » 301**
 cubique bicontinue II:351–II:357,
 II:360, II:364–II:365, II:372,
 II:375, II:402
 cubique micellaire II:346, II:349,

- II:354, II:375
 Curie cf. **principe de Curie**
 cybotactique 213, 244, cf. **fluctuation prétransitionnelle**
- d**
 Dawson cf. **fonction de Dawson**
 Debye-Waller cf. **facteur Debye-Waller**
 décomposition spinodale II:115
 dendrimère II:350
 densité atomique 105
 densité électronique 84
 désordre de première espèce 78, 90, 92, 95, 101, 109–110, 115, II:39, II:126
 désordre de seconde espèce 90, 101–102, 104, 107, 109–111, II:40, II:127
 deuxième voisin 50, 102, 104, 111, 205, II:15–II:16, II:21–II:22, II:26, II:46, II:48–II:49, II:189, II:354
 diabololo cf. **forme de molécule**
 diagramme de Kossel 127, 140, II:397, II:404–II:405, II:407–II:408
 diagramme de Laue 127
 diffusion
 anormale 11, 72, 76–77, II:463
 aux petits angles 69, 76, 96, 117, 122–125, 143, 153, 159, 161–162, 172–173, 178, 182–186, 213–215, 225, 243, 251, 258, 279, II:88, II:117, II:119, II:144, II:167, II:201, II:214, II:374, II:412, II:418
 centrale 96, 117, II:374
 cohérente 69, 76–77, 100, 146, 203–204, II:31
 Compton 69, 204
 incohérente 67, 69, 75, 77, 100, 146, 203–204, 221–222, 230, II:23, II:31
 inélastique 69, 221, 230, II:23, II:31
 Rayleigh 125
 résonnante 68, 72, 143, 265, II:158, II:173, II:175, II:177, II:179, II:182–II:183, II:186, II:188, II:194–II:196, II:462
 dilatométrie II:288
 dipôle 8, 45, 51, 58, 167, 223, II:51, II:73, II:90, II:102–II:104, II:106–II:109, II:139–II:141, II:148, II:150, II:159, II:161–II:166, II:168–II:169, II:171, II:173, II:189, II:191, II:194, II:228–II:231, II:233, II:245–II:248, II:388, II:393, II:427, II:429–II:430, II:462, II:488, II:490
 Dirac cf. **distribution de Dirac**
 directeur 45
 Dirichlet-Voronoi cf. **cellule de Dirichlet-Voronoi**
 discoïde cf. **discoïde et forme de molécule**
 discoïde cf. **forme de molécule**
 dislocation
 coin II:384–II:385
 vis 55, II:383–II:387, II:432
 distribution de Dirac 117, 119
 distribution de Maier-Saupe 238
 Doppler cf. **effet Doppler**
 double brin II:260, II:262–II:263, II:283, II:285
 double hélice II:259–II:260, II:291
 DSC cf. **calorimétrie différentielle à balayage**, II:78, II:461

e

effet Compton 69
 effet Doppler 75, 100
 élastomère cristal liquide 61
 épingle à cheveux 279, 281, II:283
 espace de Fourier 114, cf. réseau réciproque
 espace réciproque iii, 88, 94–101, 107–109, 114–115, 117–118, 122, 125, 127, 135–139, 141, 144, 149–150, 171, 183, 203, 219, 226–227, 235, 237, 259, 268, cf. réseau réciproque, II:15, II:18, II:20, II:25, II:29, II:32–II:33, II:36–II:37, II:46–II:47, II:49–II:50, II:59, II:75, II:87, II:121, II:123–II:124, II:126, II:137, II:183, II:219, II:249, II:251–II:252, II:254, II:256, II:258, II:260, II:262–II:263, II:265, II:267, II:273, II:280, II:365, II:373–II:374, II:390, II:392, II:414, II:416, II:418, II:426, II:428

étoile de vecteurs d'onde II:138

Ewald cf. construction et sphère d'Ewald

EXAFS 71, 78, cf. Extended X-ray Absorption Fine Structure

f

facteur de structure incohérent quasi élastique 221
 facteur de structure quasi élastique 222, II:31
 facteur Debye-Waller 78, 95, 99, 176, II:7, II:15, II:25, II:67, II:113, II:124, II:226
 fcc cf. *face centered cubic* — symétrie cubique à faces centrées
 ferriélectricité II:172, II:186

ferrofluide 255–257, 267

ferromagnétisme 45

ferroélectricité 223, 261, II:158–II:159, II:162, II:166, II:168–II:169, II:189, II:193–II:195, II:246–II:248, II:388, II:393, II:463, II:490, II:503–II:504

film argentique 135, II:466

film de savon II:2, II:60, II:77, II:332, II:356, II:457

film libre II:175

flexoélectricité II:247

fluctuation prétransitionnelle 244, II:132–II:133, II:139, II:418

fluorescence 70, 78

Fluorescence Recovery After Photo-bleaching II:371

fonction de corrélation 101, 111, 274, 353, II:15, II:35, II:44, II:53–II:55, II:57–II:59, II:61, II:83, II:127–II:128, II:131, II:153, II:282–II:283, II:567

fonction de Dawson 238

fonction de diffraction 66

forme de molécule

banane ii, 51, 264, 277, II:151, II:190–II:191, II:490

batônnet II:216

bifourchue 163, 247, II:97

boomerang II:190

bâtonnet 3, 9–11, 41–44, 46, 54, 56–61, 151–152, 155, 161–162, 181–186, 221, 223, 233, 235, 237, 242, 246, 258, 261, 267, 278, 285, II:5, II:7, II:31, II:40, II:149, II:151–II:152, II:167, II:188, II:190, II:195, II:199, II:203, II:205, II:212–II:213, II:224, II:231, II:249, II:265, II:268, II:275, II:361, II:490

- calamitique 3, 43, 152, 160,
171, 221, 223, 239, 246–247,
249–250, 258–261, 277, 282,
II:5–II:7, II:107, II:131, II:151–
II:152, II:159, II:170, II:213,
II:228, II:277, II:281, II:361,
II:378, II:433, II:459–II:460,
II:465, II:483, II:491
- cigare II:277
- croix ii
- diabolo II:107, II:110
- discoïde ii, 9, 11, 42–43, 45–
46, 52, 54, 56, 58–61, 63, 171,
180–181, 183, 185–186, 221,
223, 246, 248–249, 251, 254–
255, 257–264, 267, 277, II:135,
II:199–II:201, II:203–II:204,
II:212, II:214–II:215, II:218,
II:224–II:225, II:234, II:237,
II:240–II:241, II:243, II:248,
II:251–II:252, II:255, II:260,
II:262, II:264–II:270, II:274–
II:279, II:491
- haltère II:265
- hélice II:272
- H II:152
- phasmidique II:205
- poire II:191, II:490
- polycaténaire ii, 163, 303,
II:97–II:98, II:107, II:205,
II:216–II:217, II:233–II:234,
II:237, II:249, II:361, II:363,
II:464, II:485–II:486
- queue d'hirondelle II:97, II:424
- ruban 181
- tonneau II:105, II:107, II:110
- formule de Laue 91, 125
- formule de Scherrer 78, 87
- formule de Thomson 67–68, 72–
73, 76
- Fourier cf. espace de Fourier,
série de Fourier et transformée
de Fourier
transformée de 18
- Frank et Kasper cf. phase de
Frank et Kasper
- FRAP cf. Fluorescence Recovery
After Photo-bleaching, II:371
- FWHM 103, cf. Full-Width Half-
Maximum
- g**
- genre II:356, II:364, II:407
- goutte à gradins II:369
- Granjean-Cano cf. paroi de
Grandjean-Cano
- groupe de symétrie 7–8, 24, 44,
47, 50, 74, 221, II:45, II:150,
II:187, II:200, II:246–II:248,
II:270, II:334–II:336, II:345,
II:347, II:411, II:484–II:485,
II:497–II:498
- groupe d'espace i, 24, 28, 52,
II:14, II:25, II:91, II:345, II:418,
II:465, II:483, II:497–II:499
- groupe plan 52, II:499
- groupe ponctuel 27, 44–45,
47, 49, 220, II:20, II:48, II:82,
II:90–II:91, II:108, II:132–
II:133, II:137, II:139, II:160,
II:405, II:415, II:488, II:490,
II:497–II:498
- Guinier cf. chambre de Guinier
- gyroïde II:357
- h**
- hairpin II:283
- héliélectricité II:194–II:195
- Hermann-Mauguin II:497–II:499,
II:517

- herringbone II:25
 hexatique cf. « Index des phases et mésophases » 301
 homéotrope II:146–II:147
 hystérésis II:158, II:162–II:163, II:169–II:170, II:232
- i**
 imaging plate 135
 indices de Miller 29, II:371
 INQES 221, cf. **Inelastic Neutron Quasi-Elastic Scattering**
 INS 147, cf. **Inelastic Neutron Scattering**
 IPMS cf. **Infinite Periodic Minimal Surface**, II:482
 isotrope cf. « Index des phases et mésophases » 301
 IXS 147, cf. **Inelastic X-ray Scattering**
- j**
 joints de grains de torsion II:171
- k**
 κάλαμος (roseau) 43, 246
 Kikuchi cf. **lignes de Kikuchi**
 Kossel cf. **diagramme et lignes de Kossel**
 Krafft cf. **point de Krafft**
 Kramers-Krönig cf. **relation de Kramers-Krönig**
- l**
 lamellaire cf. **smectique**
 lamello-colonnaire II:157
 Langmuir cf. **monocouche de Langmuir**
 Laue cf. **diagramme et formule de Laue**
- LCD 1, 5, 42, cf. **Liquid Crystal Display**, II:158
 lentille de Bragg-Fresnel 132
 liaison hydrogène 35, 58, 114, 263, 282, II:101–II:102, II:214, II:260, II:273, II:283, II:285–II:287, II:289, II:361, II:491
 ligne « blanche » II:37
 lignes de Kikuchi 140
 lignes de Kossel 140
 Lindemann cf. **verre de Lindemann**
 liquide de vortex II:396
 lock-in fault II:282
 loi de Bragg 80–81
 loi de Végard 110, II:40, II:90, II:95, II:100, II:106–II:107
 lois de Plateau II:332
 longueur caractéristique magnétique 257
 longueur de cohérence 109, 111, 144, II:128
 longueur de corrélation 101, 104, 110, II:40, II:131, II:133–II:134, II:138–II:140, II:147, II:257, II:264–II:265, II:267, II:271, II:280–II:282, II:285, II:388, II:396, II:408, II:412–II:413, II:419
 longueur de persistance 211, 278, II:260
 longueur d'écran 284
 lyotrope cf. « Index des phases et mésophases » 301
- m**
 Maier-Saupe cf. **distribution de Maier-Saupe**
 maille élémentaire vii, 22, 27–28, 30, 32, 83, 85, 98, 138, II:12,

II:73, II:165, II:215, II:217, II:232,
 II:247, II:331, II:346, II:364,
 II:400
 marquage isotopique 76
 microscopie
 de fluorescence II:70
 optique 73, 136, II:9, II:146,
 II:168, II:240, II:334, II:388,
 II:397, II:406
 polarisante iii, 1, 3, 41, 149,
 152–153, 219–220, 252, II:153,
 II:240, II:367, II:389, II:397,
 II:404, II:410, II:415, II:462
 à l'angle de Brewster II:70
 électronique 77–78, 228, 257,
 265, 284, II:136, II:342, II:344–
 II:346, II:361, II:366, II:391
 Miller cf. indices de Miller
 miscibilité 154, 247, 249, II:2, II:5,
 II:7, II:14, II:27, II:40, II:167,
 II:248, II:268–II:269, II:490
 mode acoustique 98–99
 mode de réseau 23–24, 27, 349,
 II:499
 mode optique 98–99
 module d'élasticité 35
 monocouche II:48, II:60, II:62,
 II:70–II:71, II:130, II:185, II:188,
 II:488–II:490
 monocouche de Langmuir II:48,
 II:67, II:70–II:72
 monocristal 96, 126, 134–135,
 139–141, 166, 168–171, II:10,
 II:15, II:18, II:28, II:32, II:46,
 II:49, II:51, II:63, II:74–II:75,
 II:367–II:368, II:370, II:372–
 II:373, II:403–II:405, II:412–
 II:413, II:416–II:418, II:425,
 II:427
 mosaïque 168, cf. aussi texture

mosaïque, II:46, II:63, II:146,
 II:371
 mésophase carbonée 180, 249,
 II:465
 métallomésogène ii, 353, II:151–
 II:152, II:154, II:156–II:157,
 II:483, II:567
 méthode des échos de spin II:372

n
 νεμα (fil) 41
 nématique splay-bend cf. « Index
 des phases et mésophases » 301
 nématique twist-bend cf. « Index
 des phases et mésophases » 301
 NFS 147, cf. Nuclear Forward
 Scattering
 nid d'abeille II:408
 NN 154, cf. Nearest Neighbor et
 premier voisin, II:15–II:16, II:48
 NNN 154, cf. deuxième voisin et
 Next Nearest Neighbor, II:15–
 II:16, II:48
 nombre de coordinence 33, 230
 non symmorphique 27
 nématique cf. « Index des phases
 et mésophases » 301
 nématique réentrante 261, II:108,
 II:139, II:144, II:146

o
 ODIC 37, 44, 154, cf. Orienta-
 tionally Disordered Crystal,
 II:40, II:481
 Onsager cf. transition d'Onsager
 opalescence 252
 ordre-désordre II:108–II:109,
 II:243, II:558
 organométallique II:115–II:116,
 II:153

P

pair-impair 279, II:93
 paracristal 109
 paramètre d'ordre 183–184, 223, 236–238, 240, 242, 251–252, 260–261, 275–276, 279, 283, II:68, II:89, II:113–II:115, II:134, II:136, II:188, II:251, II:285, II:409, II:414, II:458, II:490–II:491, II:493
 paraélectricité II:108, II:229, II:490
 paroi de Grandjean-Cano 254, II:389
 pas cholestérique 250, 252–253
 PCS 147, cf. **Photon Correlation Spectroscopy**
 phase bleue cf. « **Index des phases et mésophases** » 301
 phase bleue smectique cf. « **Index des phases et mésophases** » 301
 phase de Frank et Kasper II:350, II:482
 phase directe II:199, II:202, II:228, II:335–II:336, II:339, II:341–II:342, II:346, II:352–II:353, II:373, II:485
 phase inverse 41, II:199, II:202–II:203, II:205, II:228, II:342, II:344, II:346, II:352–II:353, II:364, II:485
 phase rotative 209, II:66–II:67
 phase éponge II:135
 phasmidique cf. **forme de molécule**
 phonon 96–98, 100, 115, 124, 145, II:55, II:123, II:126, II:367, II:372–II:374
 piège 96

plaque photosensible 135, 141–142
 point de Krafft 40
 poire cf. **forme de molécule**
 polaire II:150
 polarisation 65
 polycaténaire cf. **forme de molécule**
 polymère cristal-liquide II:115
 polymère cristal-liquide 60, 279
 polymère en ligne 60, 277–280, II:491
 polymère en peigne 60–61, 63, 263, 277–280, II:107, II:115–II:116, II:118, II:120, II:122–II:123, II:563
 polymère « combiné » 279
 polymère vivant II:273, II:282, II:290, II:491
 polyphile 59
 premier voisin 32–33, 35, 50, 101, 111, 113, 204–205, II:15–II:16, II:21–II:22, II:25–II:26, II:46, II:48–II:49, II:57, II:78, II:152–II:153, II:164, II:187–II:189, II:346
 principe de Curie 220, II:150
 processus de Volterra II:56, II:384
 précholestérique II:408
 pseudomorphose II:9

q
 quadrupôle 238, II:138, II:148, II:162, II:238, II:245–II:246, II:351
 quasi-longue portée II:58
 quasicristal II:350, II:483

r
 Rayleigh cf. **diffusion Rayleigh**

rayon de giration II:117
 reconnaissance moléculaire 58
 relation de dispersion II:126
 relation de Kramers-Krönig 71
 relation de mouillage II:369
 relation d'épitaxie II:368–II:369
 rhéomètre II:372
 ripple phase II:485
 RMN 174, 221, 230, 236, 260, 264,
 274, cf. **résonance magnétique
 nucléaire**, II:13, II:22, II:26,
 II:32, II:67–II:68, II:89, II:93,
 II:95, II:121, II:123, II:190, II:203,
 II:250, II:270, II:342, II:466
 règle des phases de Gibbs II:287
 réentrance 261, II:90, II:169–
 II:170, II:188–II:189, II:276
 réseau de défauts 9, 44, 54, 354,
 II:327–II:329, II:332, II:334,
 II:336, II:338, II:340, II:342,
 II:344, II:346, II:348–II:350,
 II:352, II:354, II:356–II:358,
 II:360, II:362, II:364, II:366,
 II:368, II:370, II:372, II:374,
 II:376, II:378, II:380–II:382,
 II:384, II:386, II:388, II:390,
 II:392, II:394, II:396, II:398,
 II:400, II:402, II:404, II:406,
 II:408, II:410, II:412, II:414,
 II:416, II:418, II:420, II:422,
 II:424, II:426, II:428, II:430–
 II:432, II:436, II:438, II:440,
 II:442, II:444, II:446, II:448,
 II:450, II:452, II:454, II:492,
 II:568
 réseau de vortex II:55, II:280,
 II:283, II:383–II:384, II:387,
 II:396
 réseau direct 84
 réseau réciproque 30, 82–83

s
 sanidique II:157
 SANS cf. **Small-Angle Neutron
 Scattering**
 Scherk cf. **surface minimale de
 Scherk**
 Schiff cf. **base de Schiff**
 Schlieren cf. **texture de Schlieren**
 Schönfließ II:497–II:499, II:517
 selle de cheval II:340
 semi-dilué 215
 seuil d'absorption 69–73, 77, 143,
 214, 265, II:174–II:175, II:184
 smectique cf. « **Index des phases
 et mésophases** » 301
 σμεγμα (savon) 42, II:2
 spectromètre trois axes 144–145
 spectromètre à temps de vol 146
 spectromètre à écho de spin 145
 sphère d'Ewald 127, 137, 139, 141,
 183, 226, 244, II:29, II:50, II:137,
 II:218
 splay II:125, II:133, II:492
 splay-bend 264, II:463
 supraconducteur II:134, II:280,
 II:383–II:384, II:387, II:394
 de type I II:384
 de type II II:283, II:383–II:384,
 II:387, II:394
 surface minimale II:339, II:342,
 II:351, II:356–II:359, II:362,
 II:364, II:375
 de Scherk II:421, II:493
D II:357
F II:357, II:364, II:402, II:407
G II:357, II:361, II:364, II:402,
 II:407, II:482
P II:357, II:364–II:366, II:402,
 II:482–II:483
T II:428

- susceptibilité 65
- symétrie
- achirale II:194
 - anticlinique II:158, II:164–II:169, II:172, II:177, II:179, II:183, II:185, II:188, II:192–II:194, II:196–II:197, II:409, II:422, II:426, II:430, II:432, II:462–II:463, II:488–II:489, II:502–II:503, II:559
 - biaxiale 45–46, 50, 74, 139, 160, 165, 220, 246, 267, 271, 273, 276–277, 281, 286, II:151, II:153, II:156–II:158, II:164, II:179, II:193, II:459, II:491, II:498
 - binaire 24–27, 29, II:242, II:244, II:247, II:419
 - carrée II:200, II:238–II:239
 - centrosymétrique 10, 223, II:159, II:164, II:343
 - cubique 23, 25–28, 30–31, 33, 36, 40, 44, 56, 174, 179, II:6, II:200, II:332, II:334–II:336, II:340, II:342–II:343, II:345, II:347, II:349–II:350, II:352–II:354, II:356–II:359, II:361–II:368, II:370–II:373, II:375, II:398–II:399, II:402–II:404, II:407, II:417–II:419, II:429, II:431–II:432, II:482–II:483, II:498, II:517
 - cubique bicontinue 40, II:342
 - cubique centrée 23
 - cubique micellaire 40, II:340–II:342
 - cubique à faces centrées 23, 37, 111
 - hélicoïdale 2, 12, 26, 41, 55, 252, II:162, II:164, II:177, II:180, II:183, II:185–II:186, II:194, II:238, II:259, II:264, II:269, II:271, II:273, II:277, II:379–II:380, II:382, II:386–II:393, II:402–II:403, II:406, II:409, II:411, II:421, II:426–II:427, II:430, II:461, II:488, II:493, II:498
 - hexagonale 5, 23, 25, 28–31, 40, 50, 52, 56, 97, 153–154, 157, 163, 174, 176–178, 181, 186–187, 209, 230, 284, 345, 353, II:5, II:21, II:44, II:46, II:51, II:57–II:58, II:199–II:205, II:211–II:216, II:218–II:224, II:226–II:228, II:233–II:235, II:237, II:241–II:248, II:251, II:255, II:257–II:260, II:263, II:271, II:274–II:275, II:279–II:280, II:285, II:290, II:334–II:336, II:339–II:342, II:344, II:351–II:353, II:361–II:362, II:368–II:369, II:383, II:408, II:415, II:419, II:464, II:482, II:484–II:486, II:559–II:560, II:563, II:567
 - hexatique 185, II:273, II:276, II:279–II:282
 - hélicoïdale 10–11, 264–265, 282, II:90, II:158, II:160, II:168, II:177–II:180, II:182–II:185, II:194, II:196, II:248, II:259–II:262, II:264, II:272–II:273, II:377–II:378, II:380–II:381, II:386–II:388, II:390, II:397, II:403, II:411, II:461–II:462, II:488–II:489, II:491–II:493, II:498
 - monoclinique 23–24, 27, 29, 53, 155, 168, II:20, II:23, II:25,

II:30, II:52, II:145, II:150,
 II:186–II:187, II:192, II:194–
 II:196, II:238–II:242, II:245,
 II:258, II:484, II:489, II:517
 non centrosymétrique II:246,
 II:366–II:367, II:415, II:488
 non symmorphique 47, 52,
 II:25, II:238, II:403
 oblique 176, II:146, II:200,
 II:232–II:234, II:236–II:237,
 II:242, II:246–II:247, II:560
 orthorhombique 23–25, 27–
 28, 139, II:156–II:157, II:165,
 II:186–II:188, II:192–II:195,
 II:229, II:238–II:239, II:247,
 II:257, II:272, II:416
 pseudo-hexagonale 154, 167–
 168, 171, II:26
 quadratique 23, 25–28, 56, cf.
 symétrie, quaternaire, II:257,
 II:353–II:354, II:362, II:367,
 II:408, II:426, II:429, II:482
 quaternaire 25–26, 36, 221, cf.
 symétrie, quadratique, II:349,
 II:354, II:362, II:404, II:417,
 II:425, II:428
 rectangulaire 29, 52, 176–178,
 186, 345, II:200, II:228, II:234,
 II:236–II:238, II:241–II:242,
 II:244–II:247, II:258, II:279
 rectangulaire centrée II:20–
 II:21, II:25, II:141, II:145–
 II:146, II:228–II:231, II:235–
 II:239, II:241, II:248, II:484,
 II:493
 rhomboédrique 23, 25–26, 28–
 29, 32, 52, 56, II:200, II:270,
 II:353–II:354, II:362
 synclinique II:188, II:192–
 II:194, II:490, II:504, II:559

sénaire 25, 28, 51, 163, II:51,
 II:59–II:60, II:83, II:272, II:341,
 II:416–II:419, II:425, II:429
 ternaire 25–27, 29, 221, II:219,
 II:264, II:272, II:349, II:354,
 II:401, II:416–II:418
 triangulaire II:247, II:270
 triclinique 23–24, 29
 tétragonale 25, cf. symétrie,
 quadratique
 uniaxiale 45–46, 49–50, 74, 138,
 150, 160, 173, 220, 223, 267–
 268, 272–274, 286, II:12, II:137,
 II:149, II:153, II:156, II:158,
 II:186, II:195, II:234, II:243–
 II:244, II:250, II:255, II:258,
 II:380, II:415, II:427, II:497–
 II:498
 synchrotron iv, 11, 78, 129–132,
 146, 174, II:466
 série de Fourier II:54, II:80
 série homologue 213

t

Tables internationales de cristal-
 lographie i, 21, 28, 52, 72, 131,
 204, 209, II:200, II:403
 température réduite II:129
 tensioactif 39
 tension superficielle 61, II:369,
 II:405–II:406
 texture iii, 3, 65, 74, 133, 136, 138,
 149, 152–153, 165, II:5, II:9, II:49,
 II:61, II:70, II:156, II:158, II:162,
 II:168, II:210, II:214, II:232,
 II:240–II:241, II:275, II:367,
 II:393, II:397–II:398, II:410–
 II:411, II:415, II:417, II:457
 de Schlieren 41
 en fibre II:49

en fils 41
 mosaïque II:9, II:367, II:381,
 II:398
 à coniques focales 42
 TGB 55, 134, cf. **Twist Grain
 Boundary**, II:381–II:383, II:386–
 II:387, II:389–II:392, II:394,
 II:396–II:397, II:409–II:412,
 II:417–II:418, II:421, II:426,
 II:429, II:431–II:432
 théorème de Babinet 125
 TMV cf. **virus mosaïque du ta-
 bac**
 trans-trans II:67
 transformée de Fourier 84, 88,
 91, 97, 99, 105, 114–115, 117–118,
 146, 204, 207, II:55, II:59, II:122,
 II:127, II:131, II:343
 transition d'Onsager 277
 transition du premier ordre 101,
 276, 283, II:31, II:70, II:72, II:131,
 II:138, II:147, II:171, II:186,
 II:275, II:367, II:394, II:410,
 II:488
 transition du second ordre II:70,
 II:72–II:73, II:147, II:488
 transition virtuelle II:133
 transition vitreuse II:344–II:345
 tube de Lindemann II:235
 twist II:400, II:492, II:494
 twist-bend 246, 264–265, II:463,
 II:491

u

UV cf. **ultraviolet**, II:411

v

vecteur de Burger II:56, II:384–
 II:385, II:493
 vecteurs de base 22, 24–25, 28–
 29, 85–87, 109, 150, II:16, II:20,
 II:244, II:246, II:358
 verre de Lindemann 135
 virus 42, 56, 63, 282
 Volterra cf. **processus de Volter-
 ra**
 vortex cf. **liquide de vortex et
 réseau de vortex**
 Végard cf. **loi de Végard**

w

Wigner-Seitz cf. **cellule de Wi-
 gner-Seitz**

x

XANES 71, cf. **X-ray Absorption
 Near-Edge Spectroscopy**
 XPCS 147, cf. **X-ray Photon Cor-
 relation Spectroscopy**

z

zig-zag 211, 280, II:43, II:67,
 II:73, II:94, II:96
 zone de Brillouin 97–99, 124,
 II:245, II:374
 zones blanches 96
 zwitter-ioniques II:73

Index des noms

a

Aadsen, D. II:103
Abbott, L. C. 238
Abrahamsson, S. 209
Achard, M.-F. II:103, II:109–
II:110, II:113, II:116, II:145,
II:230, II:461
Acharya, B. R. 250, 277
Agarwal, B. K. 127
Agra-Kooijman, D. M. 238
Aharony, A. II:48, II:58, II:62,
II:80–II:81
Alben, R. II:465
Albouy, P. A. II:210, II:283–
II:284, II:286, II:288, II:465
Alexander, E. 52
Alexander, L. E. 138–139
Alperine, S. II:238
Als-Nielsen, J. 70, 127, 130, II:37,
II:127–II:129, II:132, II:147, iv
Amara, M.-S. II:466
Amaranatha Reddy, R. II:191,
II:193
Amirthalingam, V. 244
Anderson, P. W. II:399
Andersson, G. II:253
Andre, D. II:271
Antonova, K. 183, II:466
Araoka, F. II:193, II:195
Artzner, F. II:211, v, xi
Asrar, J. 278

b

Bacon, G. E. 75, 100, 141, 204
Baehr, C. 263
Baena, M. J. 71, 181
Bagchi, S. N. 109

Bai, J. II:184–II:185
Baravian, Ch. 183, II:466
Barber, P.-G. 222
Barbera, J. II:154
Barbero, G. II:138
Barbet-Massin, R. II:406–II:407
Barnes, P. J. 266
Barois, P. II:114, II:140, II:142–
II:143, II:145–II:146, II:175–
II:176, II:178, II:183–II:184,
II:186–II:187, II:194–II:195,
II:364, II:382, II:391, II:393,
II:396, II:410, iv, xi, II:392
Bartolino, R. II:96, II:116
Baruchel, J. 75, 100, 124, 135, 144–
145
Batail, P. 184–185, II:466
Baumeister, U. II:195
Bawden, F. C. 5, 185, II:203,
II:458
Bedrov, D. 265
Belamie, E. 63
Bellare, J. II:345
Bellocq, A. M. II:125, II:128–
II:130
Belyakov, V. A. II:403
Benattar, J.-J. 159, 170, 245, II:11–
II:12, II:15, II:31, II:51, II:62–
II:64, II:67–II:69, II:92, II:113–
II:114, II:557, xi
Bengs, H. 263
Bennemann, D. II:362, II:369,
II:382, II:424–II:425, II:429,
II:465
Benoit, J. P. 284, II:259–II:260,
II:466
Benoît, H. 215

- Bergstrom, M. 216
 Bernal, J. D. 5, 182, 185, 222,
 II:203, II:458, II:466
 Bernstorff, S. II:372
 Bihannic, I. 183, II:466
 Billard, J. II:167, II:204, II:210,
 II:382, II:423, II:432, II:464
 Binnemans, K. II:151
 Birgeneau, R. J. II:45, II:48, II:57–
 II:58, II:62, II:80–II:81, II:127–
 II:129, II:132, II:138
 Blanc, C. 264
 Blinc, R. II:23
 Blinov, L. M. II:151
 Blumstein, A. 278
 Blumstein, R. B. 278
 Blümel, T. II:405
 Bock, H. II:247
 Boeffel, C. II:128
 Bogardus, R. K. II:103
 Bonilla, L. L. II:57
 Booth, C. II:346
 Born, M. 65, 73, 220
 Borshch, V. 265
 Bouchta, A. II:391
 Bourgaux, C. 285, II:253
 Bragg, W. II:458
 Brand, H. R. II:191
 Brand, P. II:8, II:333
 Braslau, A. II:92, II:147, iv
 Brazovskii, S. A. II:408
 Brinkman, W. F. II:399
 Brock, J. D. II:48, II:58, II:62,
 II:80–II:81
 Brooks, J. D. 180, II:465
 Brot, C. II:271
 Brown, G. H. II:458
 Bruce, D. W. II:360–II:361, iv
 Bruckner, J. R. II:85, II:487
 Bruinsma, R. F. II:283
 Brulet, A. 279–280
 Byelov, D. V. 186, II:466
 Büldt, G. II:122

 c
 Cabane, B. II:365, II:459
 Cady, A. II:183–II:184, II:186,
 II:193–II:194
 Cagnon, M. II:253, II:275
 Cailleau, H. II:375
 Caillé, A. II:127–II:128, II:272
 Caliebe, W. II:183–II:184, II:186,
 II:194–II:195
 Camerel, F. 184–185, II:466
 Cano, R. 253
 Cantat, I. II:332
 Carpio, A. II:57
 Carroll, P. II:271–II:272
 Carton, J.-P. II:245
 Caspar, D. L. D. 182
 Cestari, M. 264
 Chaikin, P. M. iii, 8, II:44, II:56
 Chandani, A. D. L. II:171, II:462
 Chandrasekhar, S. II:2, II:199,
 II:204, II:210, II:240
 Chanzy, H. 282
 Charvolin, J. 173, 267–268, 271–
 273, 277, II:13, II:23, II:67, II:69,
 II:87, II:93, II:123, II:135–II:136,
 II:203, II:238, II:332, II:342,
 II:349, II:354, II:356, II:367–
 II:368, II:458, II:465, xi
 Chatani, Y. 222
 Chatelain, P. II:458
 Chen, D. 265
 Chen, D. M. 276
 Chen, L. II:145
 Chen, X. H. II:210, II:243, II:245,
 II:247
 Chen, X. 223

- Chenwhite, V. S. II:53
 Chiang, H. T. II:53
 Chibbaro, M. A. II:139
 Chin, E. II:381, II:388
 Chistyakov, I. G. 6, 226, 233,
 II:167, II:458
 Cho, W. D. II:343, II:350
 Chung, S. J. II:145
 Ciferri, A. 278
 Cistola, D. P. II:345
 Cladis, P. E. II:103, II:106, II:191,
 II:404, II:406–II:407
 Clark, N. A. 45, 223, 265, II:53,
 II:125, II:128–II:130, II:158,
 II:193, II:253
 Clerc, M. cf. *Impérator-Clerc*, M.
 Clough, S. B. 278
 Cluzeau, P. II:172, II:175–II:178,
 II:183–II:184
 Cochran, W. II:261–II:262
 Cohen-Addad, S. II:332
 Collet, A. 59, II:210, II:235, II:242,
 II:246–II:247, II:261, II:266
 Collett, J. II:37, II:62, II:78–II:80
 Collings, P. J. II:398–II:399, II:408
 Constantin, D. 216, II:157, II:290,
 II:342, II:371, II:459, II:466,
 II:489
 Cotrait, M. II:270
 Cotton, J.-P. 278–280, II:116,
 II:119
 Cowley, R. A. 88
 Craievich, A. F. II:66
 Crick, F. H. C. 185, II:260–II:262
 Crooker, P. P. II:404
 Crowfoot, D. 222, II:458
 Cullity, B. D. 128
 Curie, P. 220
 Cvikl, B. 233
- d**
 Daillant, J. iv, xi
 Daniel, C. II:346
 Darmon, I. II:271
 Dartyge, E. 126
 Das, R. 214
 Davey, S. C. II:58, II:61–II:62,
 II:78
 Davidov, D. II:128, II:132
 Davidson, P. 63, 183–186, 216,
 238, 240, 263–264, 279–280, 282,
 284–285, II:37, II:76, II:116–
 II:119, II:139, II:155, II:157,
 II:211, II:216, II:221, II:253,
 II:274, II:290, II:342, II:371,
 II:459, II:466, II:489, iv
 de Broglie, M. 3, II:5, II:101
 de Gennes, P. G. iii, viii, 236, 262,
 II:55, II:125–II:126, II:134, II:157,
 II:267–II:268, II:274, II:277,
 II:383, II:458, iv, II:458
 de Jeu, W. H. II:128, II:271–II:272
 de Juan, F. II:57
 de la Fuente, M. R. 264
 de Vries, A. 244, II:10, II:26,
 II:137
 Delacroix, H. II:343–II:344,
 II:346, II:349, II:361
 Deloche, B. II:13, II:23, II:67,
 II:69, II:93
 Delord, P. 222, 229–231, 236, 239
 Demus, D. 161, II:97, II:99, II:333,
 II:359
 De'Neve, T. 281
 Denicolò, I. II:66
 Deniz, K. U. 244
 Deresch, J. 161
 Destrade, C. 163–164, 176, 247–
 248, 257, 261, II:87, II:97, II:172,

- II:175–II:178, II:204, II:210–
 II:211, II:233–II:235, II:269–
 II:270, II:275–II:276, II:362,
 II:391, II:465, iv
 Desvaux, H. 184–185, II:466
 Deude, S. II:283, II:287–II:288
 Deutsch, M. II:147, iv
 Devaux, H. II:70, II:301
 Dianoux, A. J. 144, 146, 221, II:23,
 II:31
 Diat, O. 285, II:253
 DiDonna, B. A. II:351
 Diele, S. II:8, II:97, II:99, II:156,
 II:193, II:333, II:366, II:432,
 II:459, II:489, iv
 Dierking, I. iii, 65, 74, II:85, II:487
 Dietrich, C. F. II:85, II:487
 Diez-Berart, S. 264
 Dimon, P. II:125, II:128–II:130
 Dingemans, T. J. 277
 Dmitrienko, V. E. II:174, II:403,
 II:462
 Dmitriev, S. G. II:408
 Dogic, Z. 63
 Dokli, I. 264, II:157, II:459, II:489
 Dolbnya, I. P. II:281
 Dong, R. Y. 221, II:203
 Dong, X. M. 282
 Doniach, S. 214
 Donnio, B. II:360–II:361, v, xi
 Dorner, B. 169, II:11, II:31
 Doucet, J. 33, 49, 156–159, 167–
 170, 284, II:9–II:15, II:23–II:24,
 II:31, II:34, II:36, II:40, II:51,
 II:62–II:63, II:66, II:75, II:92,
 II:95–II:96, II:259–II:260, II:466,
 xi
 Douglass, A. G. 266
 Dowling, T. II:364
 Dozov, I. 183, 264–265, II:157,
 II:393, II:459, II:466, II:489,
 II:493
 Dressel, Ch. II:367, II:433
 Druon, C. II:145
 Dubois, J. C. II:204, II:210
 Dubois-Violette, E. II:37, II:245,
 II:343, II:399–II:400, II:402
 Dulcey, S. E. II:350
 Dullens, R. P. A. II:281
 Dunmur, D. A. 264
 Durand, G. II:96, II:138, II:168,
 II:253, II:257, II:275
 Dutta, P. II:62, II:71–II:72

e
 Ebert, M. 263, II:157
 Eiselt, P. II:139
 Eisenstein, A. 205
 Elias, F. II:332
 Ema, K. II:186
 Emsley, J. W. 221
 Eremin, A. II:193, II:459, II:489
 Espinet, P. 71, 181, II:152, iv
 Etherington, G. II:361
 Evans, M. E. II:337, II:355
 Evans-Lutterodt, K. W. II:62,
 II:80
 Ewen, B. II:66

f
 Falgueirettes, J. 236
 Fang, Y. 163–164, 247, II:87,
 II:362, II:464
 Fankuchen, I. 5, 182, 185, II:203,
 II:458, II:466
 Farago, B. II:372
 Feigenson, G. W. 237–238
 Ferguson, J. L. 46, 49
 Fernandes, P. II:195
 Ferrarini, A. 264

- Ferrero, C. II:372
 Figueiredo Neto, A. M. 267, 269, 272
 Figueiredo-Neto, A.-M. xi
 Finkelmann, H. 278–279
 Finkelstein, K. D. 214
 Fisch, M. R. 238
 Fischer, E. W. II:66
 Fischer, S. II:366, II:432
 Fischer, W. II:356
 Fishel, D. L. II:10, II:26
 Fisher, D. S. II:280
 Flack, J. H. II:404
 Fontes, E. II:140, II:143, II:271–II:272
 Foucher, P. 257, 261, II:210, II:269, II:275
 Fourme, R. II:271
 Fournet, G. 117, 137
 Fraden, S. 63, 182
 Franck, U. 161
 Frank, F. C. II:240
 Franklin, B. II:70
 Franklin, R. E. 185, II:260
 Freidzon, Y. S. 278
 Frey, E. II:280
 Friedel, E. 3, 153, II:5, II:101, II:458
 Friedel, G. iii, vii, 2–4, 18, 41–42, 152, II:2, II:5, II:7, II:85, II:457, II:466
 Friedel, J. 66
 Friedrich, W. 5
 Frost, J. C. II:12, II:37, II:92, II:103
 Fujiwara, F. Y. 276
 Fukuda, A. II:171, II:189, II:462
 Furenlid, L. II:175–II:176, II:178
 Furukawa, K. II:462

g
 Gabriel, J.-C. P. 63, 184–185, 282, II:466
 Gahren, A. 1, 18
 Galerne, Y. 267, 269, 272, II:134, II:168, II:393, II:462
 Gally, H. U. II:122
 Gane, P. A. C. II:12, II:15, II:62, II:64
 Gao, M. 265
 Garcia, E. II:193
 Garel, T. II:404
 Garland, C. W. II:394–II:395, II:398–II:399, II:408
 Gartstein, E. 88
 Gasparoux, H. 176, 180, 248–249, 261, II:113, II:210, II:234–II:235, II:269, II:275–II:276, II:465
 Gattermann, L. 1
 Gaughan, J. P. II:12, II:92, II:103
 Gawrisch, K. II:281
 Germain, C. II:166–II:167, II:382, II:423, II:432, II:459, II:463–II:464
 Ghanem, A. II:210, II:235, II:242, II:244, II:255
 Gharbi, A. II:275, II:363
 Gharbia, M. II:253, II:275, II:363
 Ghedini, M. II:116
 Ghosh, S. S. II:274
 Gibaud, A. 21
 Giermanska-Kahn, J. II:378
 Giesselmann, F. II:85, II:487
 Gingrich, N. S. 33, 205
 Gionis, V. 263, II:155
 Giraud-Guille, M. M. 63
 Glamann, P. W. 153
 Glaser, M. A. 45, 223, 265, II:193
 Glazman, L. II:193

- Gleeson, H. F. II:183–II:187
 Godbout, L. 282
 Goldfarb, D. II:203, II:250
 Gong, T. II:193
 Goodby, J. W. iii, 154, 238, II:6,
 II:9, II:17, II:36, II:58, II:61–II:62,
 II:78, II:183–II:184, II:381–II:382,
 II:388, II:390–II:391, iv
 Gorecka, E. II:171, II:193, II:195,
 II:462
 Goring, P. II:366, II:432
 Gornik, K. II:193
 Gorre-Talini, L. II:389–II:390
 Gorter, E. 6, II:85, II:121
 Gosling, R. G. 185, II:260
 Grande, S. 161
 Grandjean, F. 2, 5
 Graner, F. II:332
 Grason, G. M. II:351
 Gray, D. G. 282
 Gray, G. W. iii, 154, II:6, II:9,
 II:17, II:92, II:103, II:333, II:359,
 II:361, ii, iv
 Grelet, E. 63, 186, II:281, II:411,
 II:413–II:414, II:416–II:418,
 II:420, xi
 Grendel, F. 6, II:85, II:121
 Grossmann, S. 161
 Grübel, G. 147
 Guillon, D. 71, 262, II:93, II:95,
 II:210, II:216, II:279, II:283–
 II:284, II:286, II:288, II:361,
 II:465
 Guinier, A. iii, viii, 21, 66, 87, 89,
 98, 112, 117, 126–127, 132, 137,
 203–204, II:37, II:283
 Gulik, A. II:346, II:349
 Gulik-Krzywicki, T. II:122, II:344,
 II:361
 Gulrich, L. W. 63
- Guo, L. II:193
 Gusakova, L. A. II:167, II:458
- h**
 Hallouin, E. II:362, II:369, II:425,
 II:429
 Halperin, B. I. II:45, II:56
 Hamelin, P. II:166, II:459, II:463–
 II:464
 Hamley, I. W. 61, II:3, II:345–
 II:346, II:351
 Han, X. F. II:193
 Hansen, J.-P. 33, 111, 203
 Happ, M. 278
 Harburn, G. 233
 Hardouin, F. 176, 248, II:103,
 II:109–II:110, II:113–II:114,
 II:116, II:144–II:145, II:210,
 II:230, II:234–II:235, II:460–
 II:461, II:465
 Hart, M. 127
 Haüy, R.-J. 2, 5, 66
 Heaton, L. 33
 Heeks, S. K. 266
 Hegmann, T. II:156
 Heiney, P. A. II:140, II:143, II:224,
 II:271–II:272, II:274, iv
 Heinrich, B. II:210, II:283–II:284,
 II:286, II:288, II:361, II:465
 Helfrich, W. II:130–II:131, II:247,
 ii
 Hendrikx, Y. 53, 165, 271–273,
 II:87, II:135, II:203, II:229, II:236,
 II:238, II:336, II:372
 Heppke, G. II:169, II:362, II:369,
 II:382, II:424–II:425, II:429,
 II:465
 Hermann, C. 5, II:5, II:8, II:458
 Herrmann, K. 52, 153, II:458
 Herrmannschonherr, O. II:157

Herschlag, D. 214
 Hervet, H. 144, 146, 221, II:23,
 II:31
 Hessel, F. 279
 Hexemer, A. 265
 Higgins, J. S. 215
 Hippert, F. 70
 Hird, M. II:183–II:184
 Hirst, L. S. II:184–II:185
 Hobbs, J. K. II:350
 Holmes, M. C. 277, II:87, II:135–
 II:136
 Hooper, J. B. 265
 Horn, P. M. II:48, II:58, II:62,
 II:80–II:81
 Hornreich, R. M. II:399
 Hosemann, R. 109
 Huang, C. C. II:175–II:176,
 II:178, II:183–II:187, II:193–
 II:195
 Hudson, S. A. II:360–II:361
 Hughel, T. J. 33
 Husson, F. II:332, II:335
 Huu, T. N. cf. Tinh, H. N.
 Hyde, S. II:337, II:355, II:364
 Hynes, J. II:274
 Hébert, M. II:272
 Höhler, R. II:332

i

Ichikawa, T. II:365
 Idziak, S. H. J. II:224, iv
 Ihn, K. J. II:381–II:382, II:391
 Impéror-Clerc, M. 175, 183, 216,
 II:211, II:253, II:274, II:290,
 II:342–II:343, II:346–II:347,
 II:362–II:363, II:365–II:366,
 II:369, II:371–II:373, II:427–
 II:428, II:464, II:466, II:482, xi
 Imrie, C. T. 265

Isaert, N. II:172, II:175–II:178,
 II:382, II:391, II:410
 Ishikawa, K. II:189, II:193, II:195
 Isozaki, T. II:189
 Israelachvili, J. N. 39, II:101,
 II:332, II:345

j

Jackson, D. J. B. 264
 Jackson, J. D. 130
 Jacques, J. 261, II:269, II:275
 Jain, S. II:280
 Jallabert, C. II:210–II:211, II:216,
 II:221, II:237
 Jamee, P. II:410, II:412
 Jancovici, B. II:44, II:55
 Jaradat, S. II:184–II:185
 Jarenov, R. I. II:167, II:458
 Jeppesen, C. II:139
 Jin, J. I. II:145
 Johnson, D. L. II:132, II:404
 Jones, B. II:333, II:359
 Jones, J. L. II:371
 Jákli, A. 265
 Jérôme, B. II:407

k

Kaganer, V. M. II:62, II:71–II:72
 Kain, J. II:156
 Kamenev, A. II:193
 Kamien, R. D. II:346, II:351,
 II:419–II:421, II:431
 Kaplan, M. II:127–II:129, II:132,
 II:138
 Karthaus, O. 263
 Keller, E. N. II:128
 Keller, P. 159, 167, 278–280, II:51,
 II:62, II:116, II:119, II:150, II:158,
 II:161, II:167, II:382, II:423,
 II:432, II:464, iv

- Kelly, B. A. II:17
 Keyes, P. H. II:408
 Kikuchi, S. 140
 Kim, Y.-K. 265
 King, H. E. II:66
 Kirschner, G. II:346, II:349
 Kishik, A. II:462
 Kittel, C. 21, 66, 89, 98, 125, II:56,
 II:383
 Kleineberg, P. II:169
 Klitnick, A. 45, 265
 Klose, G. 161
 Klug, A. II:262
 Klug, H. P. 138–139
 Kléman, M. 66, 74, 254, 281,
 II:282
 Knežević, A. 264, II:157, II:459,
 II:489
 Knipping, P. 5
 Koch, E. II:356
 Kohne, B. 263, II:210–II:211,
 II:214, II:237–II:239
 Koistinen, E. P. II:408
 Kossel, W. 140
 Kosterin, E. A. 226, 234
 Kosterlitz, J. M. II:45, II:55, II:458
 Krapf, M.-E. M. II:466
 Kratky, O. 236–237
 Kresse, H. II:193, II:459, II:489
 Krigbaum, W. R. 222, 278
 Krummacher, A. H. 153, II:458
 Kulishov, V. I. II:381, II:388
 Kumar, S. 238, 250, 277, II:145
 Kunicke, G. II:333, II:359
 Kutnjak, Z. II:398–II:399, II:408
 Kutsumizu, S. II:365, II:372
 Kwok, L. W. 214
 Kwolek, S. L. 63
 Kékicheff, P. II:365, II:459
 Körblöva, E. 223, 265, II:193
- I**
 Lagerwall, S. T. II:158
 Laggner, P. 175
 Lalinde, E. II:152
 Lambert, M. 96, 126, 153–154,
 156–157, 159, 168–170, II:11–
 II:12, II:14–II:15, II:23–II:24,
 II:31, II:34, II:36, II:62–II:64,
 II:75
 Landau, L. 110
 Langley, A. J. II:361
 Langmuir, I. II:70
 Larsson, G. 209
 Laue *cf. von Laue*
 Launois, P. II:375, II:466
 Laux, V. II:177, II:382, II:410
 Laversanne, R. II:128
 Lavrentovich, O. D. 265, II:381,
 II:388
 Leadbetter, A. J. 236–237, 239,
 II:12, II:15, II:17, II:37, II:62,
 II:64, II:92, II:103, II:361, iv
 Lechner, R. E. 221, II:23, II:31
 Lefauchaux, F. 21
 Leforestier, A. 63, 282, II:262,
 II:281
 Lehmann, O. 1–3, 18, 39, II:381
 Lehn, J. M. II:210, II:214, II:224–
 II:225
 Lekkerkerker, H. N. W. 63, 186,
 283, II:281, II:466
 Lemaire, B. J. 184–186, II:466
 Lemée-Cailleau, M. H. II:375
 Lequerica, M. C. 71, 181
 Leroux, G. 126
 Lesac, A. 264, II:157, II:459,
 II:489
 Levelut, A.-M. viii, 53, 59, 71,
 96, 126, 153–154, 156–157, 159,
 163–165, 167–170, 173, 175–176,

- 181, 238, 240, 245, 247–248, 257, 263, 267–269, 272, 279–280, 284, II:10–II:15, II:23–II:24, II:31, II:34, II:36–II:37, II:51, II:62–II:63, II:75–II:76, II:87, II:92, II:95, II:97, II:103, II:109–II:110, II:113–II:114, II:116–II:119, II:140, II:143–II:145, II:151–II:155, II:166–II:168, II:175–II:176, II:178, II:183–II:184, II:210–II:211, II:214, II:216, II:218, II:221, II:224–II:225, II:229–II:230, II:232–II:239, II:242–II:247, II:255, II:259–II:261, II:264–II:266, II:269, II:283–II:284, II:286–II:288, II:336, II:360–II:363, II:365–II:366, II:369, II:373, II:382, II:423–II:425, II:429, II:432, II:458–II:466, II:557, iii–iv
- Levitz, P. 183, II:466
- Levy, H. A. 126, 206–207
- Li, M. H. 279–280, II:382, II:410–II:412, II:417, II:420
- Liang, J. C. II:48, II:58, II:81
- Liang, K. S. II:253
- Liebert, L. 156–157, 167, 169, 248, 255, 257, 263, 267, 269, 272, II:12, II:14, II:135, II:150, II:158, II:161, II:166–II:168, II:382, II:423, II:432, II:459, II:462–II:464
- Liebmann, A. 263
- Lifchitz, E. 110
- Ligoure, C. II:139
- Lindegaard-Andersen, A. II:127–II:129
- Link, D. R. II:193, II:195
- Lisjak, D. 45
- Litster, J. D. II:45, II:48, II:57–II:58, II:62, II:80–II:81, II:127–II:129, II:132, II:138
- Liu, F. II:367, II:433
- Liu, Y. S. II:343, II:350
- Liu, Z. Q. II:184–II:186, II:193, II:195
- Livage, J. 285, II:253
- Livolant, F. 63, 282, 284, II:259–II:260, II:262, II:281, II:408, II:466
- Loeck, V. 140
- Lopez, D. O. 264
- Lord Rayleigh II:70
- Lorman, V. L. II:185
- Lubensky, T. C. iii, 8, II:44, II:56, II:113–II:114, II:142, II:157, II:381, II:383, II:387–II:388, II:391, II:397, II:419, II:421, II:462, II:489, II:493
- Lucas, C. A. 88
- Luckhurst, G. R. 221, 264–266
- Luz, Z. II:203, II:210, II:250
- Luzzati, V. 6, 187, II:52, II:73, II:95, II:101, II:121–II:122, II:203, II:233, II:332–II:333, II:335–II:336, II:343–II:344, II:346, II:349, II:352–II:353, II:361, II:458, II:460, II:464, iv
- Lydon, J. E. II:103
- Lyndenbell, R. M. 37
- Lötzsch, D. II:169, II:362, II:369, II:382, II:424–II:425, II:429, II:465
- m**
- Maaroufi, A. II:391
- Mach, P. II:175–II:176, II:178
- Maclennan, J. E. 45, 223, 265, II:193
- Madhusudana, N. V. II:193, II:397

- Madsen, A. 183, II:466
Madsen, L. A. 277
Mai, S.-M. II:346
Maier, W. 238
Malet, G. 222, 229–231, 239
Malgrange, C. 21
Maliszewskyj, N. C. II:224, II:274
Malthête, J. 59, 248, 257, 261, 263,
II:97, II:204, II:210–II:211, II:214,
II:224–II:225, II:235, II:242,
II:244, II:246–II:247, II:255,
II:259, II:261, II:265–II:266,
II:269–II:270, II:275–II:276,
II:283–II:284, II:286–II:288,
II:362–II:363, II:465–II:466, iv
Malzahn, K. II:66
Marcos, M. II:152, II:154
Maret, G. 182, 278, 282
Mariani, P. II:343–II:344, II:349,
II:372
Marignan, J. II:139
Marquardt, P. II:210–II:211,
II:214, II:237–II:239
Marsau, P. II:270
Marson, F. II:333, II:359
Martinet, A. 255, 257
Martinot-Lagarde, P. II:166,
II:459, II:463–II:464
Martínez-Miranda, L. J. II:138
Maskel, G. S. 214
Mathiesen, S. II:127–II:129
Matkin, L. S. II:183–II:184
Matskova, N. V. II:466
Matthijs de Winter, D. A. 186,
II:466
Mauguin, Ch. 2, 4
Mazid, M. A. II:12, II:17, II:37
McCauley, J. P. II:224
McClain, B. R. II:48, II:58, II:81
McCoy, B. K. II:186, II:195
McDonald, I.-R. 33, 111, 203
McEuen, P. 21, 66, 89, 98, 125,
II:56, II:383
McLeish, T. C. B. II:371
McMillan, W. L. II:157, II:193,
II:489
McMorrow, D. 70, 127, 130
McWeeny, R. 69
Megtert, S. II:283, II:287–II:288,
II:360–II:361
Mehl, G. H. 265
Meiboom, S. II:399
Melnik, G. 267
Mely, B. II:69
Meneau, F. 183, II:466
Mermin, N. D. II:44, II:54
Mertelj, A. 45
Mertesdorf, C. II:224
Messe, L. II:346
Meyer, C. 264–265, II:157, II:459,
II:489
Meyer, R. B. 167, 182, II:113,
II:150, II:157–II:158, II:161,
II:190, II:458, II:489, II:458
Michel, K. H. 37
Michot, L. J. 183, II:466
Mihailovic, M. 277, II:136
Miller, R. D. II:216
Millett, I. S. 214
Mills, T. T. 214, 237–238
Mingvanish, W. II:346
Moebius, D. II:73
Moncton, D. E. II:37, II:58, II:60–
II:62, II:78
Mondain-Monval, O. II:378
Mondon-Bernaud, M.-C. II:210
Moore, J. N. 238
Moreau, P. II:378
Morgan, P. W. 63
Morrow, R. M. 210, 213, 244

Mosley, A. II:92, II:103
 Mosseri, R. II:337, II:341, II:349–
 II:350, II:355, II:376, II:401–
 II:402
 Mourad, M. C. D. 186, II:466
 Moussa, F. II:11–II:12, II:15,
 II:31, II:62, II:64, II:119, II:375
 Muller, A. II:66
 Muralidharan, K. V. 244
 Mustacchi, H. II:332, II:335
 Möbius, G. 161
 Möhwald, H. II:62, II:71–II:72

n

Nabarro, F. R. N. 66
 Nachaliel, E. II:128
 Nagle, J. F. 237–238, II:121–II:122,
 II:128
 Nakata, M. 277, II:195
 Nallet, F. II:128, II:378
 Narkevich, Y. S. II:381, II:388
 Narten, A. H. 126, 206–208
 Nastishin, Y. A. II:381, II:388,
 II:427–II:428
 Natale, G. II:193
 Navailles, L. II:378, II:382, II:389–
 II:391, II:393–II:396, xi, II:392
 Navard, P. 281
 Neelsen, J. II:333, II:359
 Nelson, D. R. II:45, II:56, II:280
 Neubert, M. E. II:132
 Nguyen, H. T. cf. Tinh, H. N.
 Nicoletta, F. P. II:116
 Ninham, B. II:364
 Nishikawa, S. 140
 Noh, D. Y. II:48, II:58, II:81
 Noirez, L. 278, II:116, II:119
 Nojima, S. II:365
 Norris, E. K. 236–237, 239
 Nádasi, H. II:193, II:459, II:489

o

Ocko, B. M. II:147, iv
 O'Hern, C. S. II:157
 Oldenbourg, R. 182
 Onsager, L. 182, 283
 Onusseit, H. II:417
 Osadchii, S. M. II:403
 Ostrovskii, B. I. II:128
 Oswald, P. iii, 216, II:210, II:235,
 II:242, II:244, II:255, II:275,
 II:282, II:290, II:342, II:371,
 II:400, II:462
 Othman, T. II:275
 Otnes, K. 232
 Ouchi, Y. II:171, II:462
 Overbeck, G. A. II:73

p

Paineau, E. 183, II:466
 Pan, L. II:195
 Panov, V. P. 265
 Pansu, B. II:37, II:178, II:382,
 II:389–II:390, II:396, II:399–
 II:400, II:402, II:411, II:416–
 II:418, II:420, II:427–II:428,
 II:462, xi
 Paranjpe, A. S. 244
 Parsegian, V. A. II:281
 Parvathanathan, P. S. 244
 Passmore, J. L. II:398–II:399,
 II:408
 Patel, J. S. II:381, II:388, II:390–
 II:391
 Pedersen, J. S. 216
 Pelletier, O. 285, II:253
 Pelzl, G. II:99, II:156, II:193,
 II:366, II:432, II:459, II:489
 Penisson, C. II:466
 Percec, V. II:343, II:350
 Perez, J. II:152

- Perez-Jubindo, M. A. 264
 Pershan, P. S. II:37, II:62, II:78–
 II:80, II:147, iv
 Petermann, D. 238, 240, 279,
 II:283, II:287–II:288, II:360–
 II:361
 Petrache, H. I. II:122
 Petrov, M. II:168
 Petschek, R. G. 45
 Petukhov, A. V. 184–186, II:281,
 II:466, iv
 Piechocki, C. 262, II:279
 Pieranski, P. iii, viii, II:369,
 II:400, II:404, II:406–II:407,
 II:462, xi, II:405
 Piesczek, W. II:66
 Pincus, P. II:139
 Pindak, R. II:37, II:53, II:58,
 II:60–II:62, II:78, II:175–II:176,
 II:178, II:183–II:187, II:194–
 II:195, II:381–II:382, II:388,
 II:390–II:391, iv
 Pirie, N. W. 5, 185, II:203, II:458
 Pisani, M. II:372
 Pitney, J. A. II:183–II:184
 Pitos, O. II:332
 Pitsi, G. II:410, II:412
 Plate, N. A. 278
 Plateau, J. II:332
 Pleiner, H. II:191
 Pociecha, D. II:193, II:195
 Pockels, A. II:70
 Podgornik, R. II:281
 Pollack, L. 214
 Ponrathnam, S. 278
 Ponsinet, V. II:195
 Porada, J. H. 265, II:85, II:487
 Porcar, L. II:139
 Porquet, P. 159, 167, 169, II:51,
 II:62
 Portugall, M. 278
 Pouget, J.-P. viii, II:458
 Poupko, R. II:210
 Praefcke, K. 263, II:210–II:211,
 II:214, II:237–II:239
 Pramod, P. A. II:397
 Pratibha, R. II:193, II:397
 Prehm, M. II:367, II:433
 Preston, J. 278
 Primak, A. 250, 277
 Prins, J. A. 204
 Prost, J. iii, II:113–II:114, II:126,
 II:142, II:145–II:146, II:245,
 II:274, II:282, II:290, II:458
 Pucci, D. II:210
 Pynn, R. 232
 Pépy, G. II:119
- r
- Raja, V. N. II:145
 Rançon, Y. II:367–II:368
 Rapp, G. 175
 Rappolt, M. II:348
 Ratna, B. R. II:145
 Rau, D. C. II:281
 Rawiso, M. 271–273, II:135
 Rayleigh cf. Lord Rayleigh
 Reeves, L. W. 276
 Reffner, J. R. II:345
 Reinhardt, F. II:336
 Reinitzer, F. 1, 4, 18, 21, 39, II:203,
 II:381, II:457
 Reman, F. C. II:52, II:73, II:233,
 II:361
 Renaud, M. II:271
 Renn, S. R. II:381, II:383, II:387–
 II:388, II:391, II:397, II:419,
 II:462, II:493
 Revol, J. F. 282
 Rhodes, D. II:262

- Richardson, R. M. 264
 Richardson, R. M. 238
 Richter, L. 161
 Ricolleau, C. 21
 Riera, A. II:271–II:272
 Rieutord, F. II:396
 Ringsdorf, H. 263, 278, II:157,
 II:224
 Riste, T. 232
 Rivas, E. II:122
 Roberts, N. W. II:184–II:185
 Robinson, C. 63, 282
 Rohe, D. II:369
 Romero, P. II:154
 Rosensweig, R.-E. 256
 Roser, S. iv
 Roubineau, A. 163–164, II:233
 Rouillon, J. C. II:172, II:175–
 II:176, II:178
 Rousseau, J.-J. 21
 Roux, D. II:125, II:128–II:130,
 II:378
 Rouyer, F. II:332
 Rouzière, S. II:466
 Roviello, A. 278
 Rupprecht, A. II:281
 Rustichelli, F. II:116
 Ryan, A. J. II:346
 Röntgen, W. C. 5
- s**
 Sackmann, H. II:8, II:333, II:359
 Sadashiva, B. K. II:2, II:193,
 II:199, II:204, II:210
 Sadoc, A. 71
 Sadoc, J.-F. viii, II:337, II:341–
 II:342, II:349–II:350, II:354–
 II:356, II:369, II:376, II:401–
 II:402, II:458, xi
 Safinya, C. R. II:53, II:125, II:127–
 II:130, II:132, II:138–II:139,
 II:157, II:253, iv
 Saint-Jalmes, A. II:332
 Salfetnikova, J. II:193, II:459,
 II:489
 Salud, J. 264
 Samulski, E. T. 173, 267–268, 277,
 II:465
 Sarma, G. II:55
 Sato, H. II:231
 Saupe, A. 238, 267, II:381
 Scarbrough, A. 265
 Schabischev, L. S. II:167, II:458
 Schadt, M. II:458, ii, II:458
 Schaefgen, J. R. 63
 Schenck, F. R. 1
 Scherowsky, G. II:210, II:243,
 II:245, II:247
 Schmidt, H. W. II:139
 Schwarz, H. A. II:342, II:357
 Seelig, J. II:122
 Seliger, J. II:23
 Selinger, J. V. II:283
 Sergan, V. II:157, II:459, II:489
 Serrano, J. L. II:152, II:154, iv
 Sethna, J. P. II:399
 Seul, M. II:53
 Seurin, P. II:93
 Shalaginov, A. N. II:128
 Shao, H. H. II:66
 Shao, R. II:193
 Shashidhar, R. II:145
 Shaw, W. G. II:458
 Shearer, R. II:203
 Shen, Y. 45, 265, II:193
 Shibaev, V. P. 278
 Shih, C. II:465
 Shiyanovskii, S. V. II:381, II:388
 Shtrikman, S. II:399
 Shuai, M. 45, 265

- Sigaud, G. II:103, II:109–II:110,
II:113–II:114, II:144–II:145,
II:172, II:175–II:176, II:178,
II:230, II:382, II:408, II:410,
II:412, II:461
- Sikorav, J.-L. xi
- Simon, J. 262, II:151, II:279
- Sims, M. T. 238
- Singer, D. 263
- Singer, D. M. II:66
- Sinha, S. K. II:125, II:128–II:130
- Sirigu, A. 278
- Sirota, E. B. II:53, II:62, II:66,
II:78–II:80, II:281
- Sittler, L. II:369
- Skoulios, A. E. 262, II:93, II:95,
II:216, II:279, II:332, II:335, iv
- Slack, N. L. II:139
- Slaney, A. J. II:381–II:382, II:391
- Small, D. M. II:345
- Smilgies, D. M. 237–238
- Smith, A. B. II:224, II:271–II:272,
II:274
- Smith, G. P. 45
- Smith, G. S. II:53, II:125, II:128–
II:130
- Soeder, H. II:336
- Sorensen, L. B. II:37, II:62, II:78–
II:80
- Sotta, P. 216, II:211, II:216, II:221,
II:290, II:342, II:369–II:371
- Spegt, P. A. II:336, II:352
- Srajer, G. II:381, II:390–II:391
- Stegemeyer, H. II:366, II:405,
II:417, II:432
- Stein, S. M. II:381, II:388
- Stephan, W. II:210–II:211, II:214,
II:237–II:239
- Stephenson, G. B. II:62, II:80
- Stewart, G. W. 210, 213, 244
- Stoescu, D. II:157, II:459, II:489
- Strazielle, C. 279
- Strey, H. H. II:281
- Strobl, G. R. II:66
- Strzelecka, H. 263, II:155, II:210–
II:211, II:216, II:221, II:237
- Strzelecki, L. 156–157, 167, 169,
245, 257, II:11–II:12, II:14, II:116,
II:150, II:158, II:161, II:557
- Sun, W. II:122
- Surendranath, V. II:145
- Suresh, K. A. II:2, II:199, II:204,
II:210
- Suter, R. M. II:122
- t**
- Tajbakhsh, A. R. II:62, II:80,
II:361
- Takanishi, Y. II:189, II:191, II:195
- Takekoshi, K. II:186
- Takezoe, H. II:171, II:189, II:191,
II:193, II:195, II:462
- Tamba, M. G. 265
- Tarasov, L. P. 34, 205
- Tardieu, A. II:52, II:73, II:123,
II:233, II:361, II:458
- Tarento, R. J. II:110, II:461
- Taylor, A. 128
- Taylor, C. A. 233
- Taylor, G. H. 180, II:465
- Templeton, D. H. II:173, II:462
- Templeton, L. K. II:173, II:462
- Terashima, K. II:462
- Terrones, H. II:428
- Thies-Weesie, D. M. E. 184–186
- Thill, A. II:466
- Thisayukta, J. II:195
- Thoen, J. II:410, II:412
- Thomas, E. L. II:345
- Thouless, D. J. II:45, II:55, II:458

- Thurlow, M. S. II:184–II:185
 Thyen, W. II:366, II:432
 Timimi, B. A. 264
 Tinh, H. N. 163–164, 176, 248,
 257, 261, II:97, II:172, II:175–
 II:178, II:186, II:194–II:195,
 II:204, II:210–II:211, II:233–
 II:235, II:269, II:275–II:276,
 II:362–II:363, II:382, II:389–
 II:391, II:393–II:396, II:410–
 II:412, II:416–II:418, II:420,
 II:427–II:428, II:465–II:466, iv
 Tolochko, A. S. II:381, II:388
 Tompson, C. W. 33
 Toombes, G. E. S. 237–238
 Toriumi, H. 278
 Toth, R. S. II:231
 Tournilhac, F. II:151
 Tristram-Nagle, S. 237–238,
 II:121–II:122, II:128
 Tschierske, C. II:156, II:191,
 II:367, II:433
 Tschirner, P. II:157
 Tuchband, M. R. 45, 265
 Twieg, R. J. II:391
 Török, C. 182
- u**
 Ungar, G. II:343, II:350, II:365–
 II:367, II:433, iv
 Usol'tseva, V. A. 6, II:458
- v**
 Valasek, J. 261
 van der Beek, D. II:281
 Vand, V. II:261–II:262
 Varady, W. A. II:253
 Vargas, R. II:349
 Vaucher, C. II:210
 Vaughan, G. B. M. II:224
- Vaupotič, N. II:193
 Vaïnshteïn, B.-K. iii
 Veber, M. II:210–II:211, II:216,
 II:221, II:237, II:360–II:361,
 II:366, II:369, II:427–II:428
 Veracini, C. A. 221
 Verkleij, A. J. 186, II:466
 Vij, J. K. 265
 Vilasagar, S. 278
 Vilfan, M. II:23
 Vill, V. II:7
 Voges, H. 140
 Volino, F. 144, 146, 221, II:23,
 II:31
 von Laue, M. 5, iv
 von Sydow, E. 209
 Vorländer, D. 1, 18
 Vozmediano, M. A. H. II:57
 Vroege, G. J. 63, 184–186, 283,
 II:281
- w**
 Wachtel, E. II:210–II:211, II:214,
 II:237–II:239
 Walba, D. M. 223, 265, II:193
 Wang, C. 265
 Wang, J. II:142, II:281
 Wang, S. II:195
 Wang, S. T. II:184–II:186, II:193,
 II:195
 Wang, X. J. II:361
 Wang, Y. II:184–II:185
 Warren, B. E. iii, 21, 34, 66, 87,
 205, 209–211, 260, II:89
 Warriner, H. E. II:139
 Watanabe, J. 278, II:195
 Watson, J. D. 185, II:260
 Watson, S. J. II:183–II:184
 Waugh, M. A. II:381, II:388,
 II:390–II:391

Weber, P. 262, II:216, II:279
 Weiss, A. H. II:147
 Weissflog, W. II:97, II:99, II:193–
 II:195, II:459, II:489

Welberry, T. R. 233
 Wen, X. 182
 Wendorff, J. H. 263, 278, II:157
 Wiegeleben, A. 161, II:97, II:366,
 II:432

Wolf, E. 65, 73, 220
 Wrighton, P.-G. 236

x

Xiang, J. 265

y

Yablonsky, S. V. II:151
 Yaghmur, A. II:348
 Yamada, M. II:372
 Yamaguchi, T. II:372
 Yano, S. II:365, II:372
 Ybert, C. II:396
 Yoneda, Y. 127
 Young, A. 265
 Young, A. P. II:45
 Young, M. II:410, II:412
 Yu, L. J. 267

Yu, L. II:281
 Yun, Y. K. II:145

z

Zaccai, G. II:122
 Zann, A. II:204, II:210
 Zasadzinski, J. A. N. II:381–
 II:382, II:391
 Zeng, X. B. II:343, II:350, II:365–
 II:367, II:433
 Zentel, R. 278
 Zernike, F. T. 204
 Zhang, R. II:122
 Zhu, C. 45, 265, II:193
 Zihlerl, P. II:346
 Zimmermann, H. 264, II:203,
 II:210, II:250
 Zinsou, A. II:237
 Zocher, H. 182
 Zontone, F. 147

c

Čepič, M. II:193
 Čopič, M. 45

z

Žagar, V. II:23

Liste des figures

1.1	Représentation d'un cristal	22
1.2	Les sept systèmes cristallins et les quatorze réseaux qui leur sont associés	23
1.3	Éléments de symétrie complexes et répartition des motifs élémentaires	26
1.4	Empilement compact de sphères	31
1.5	Empilement compact de sphères en 3D	31
1.6	Représentation schématique d'un liquide de bâtonnets	33
1.7	Fonction de répartition des atomes dans le sodium liquide à 103 °C	34
1.8	Effet de la pression exercée sur un corps contenu dans un cube à parois mobiles	36
1.9	Ordre orientationnel et ordre positionnel	38
1.10	Le polymorphisme lyotrope	40
1.11	Propriétés de symétrie et représentation schématique des phases nématiques	46
1.12	Trois exemples de mode d'empilement de lamelles anisotropes, parallèles et équidistantes	48
1.13	Les phases smectique A et smectique C	49
1.14	Différents exemples de structures de phases colonnaires	53
1.15	Représentation schématique de la transformation progressive d'une phase lamellaire en une mésophase cylindrique	55
1.16	Quelques exemples de molécules mésogènes	59
1.17	Polymères cristaux liquides	60
2.1	Diffusion des rayons X par un électron libre	68
2.2	Facteur de diffusion atomique	69
2.3	Facteur de transmission d'une lame de silice	70
2.4	Mesure du facteur de transmission du composé mésogène $\text{AgSC}_{10}\text{H}_{21}$ en fonction de l'énergie du faisceau de rayons X	71
2.5	Évolution des composantes réelle et imaginaire du facteur de diffusion atomique	72
2.6	Propagation d'un pinceau lumineux à travers une lame cristalline	73
2.7	Interaction neutrons-matière	76
2.8	Diffraction par un réseau	81

2.9	Loi de Bragg et réseau réciproque	82
2.10	Réseaux direct et réciproque	84
2.11	Diffraction par un cristal s'étendant sur N mailles dans la direction parallèle au vecteur de base a	87
2.12	Schémas d'un cristal atomique présentant différents désordres de première espèce	92
2.13	Différents effets d'une onde de déplacement sur les pics de Bragg d'un cristal.	94
2.14	Représentation schématique de l'effet de la diffusion thermique	95
2.15	Cliché de diffraction d'un monocristal d'hexaméthylbenzène ..	96
2.16	Exemple de zone de Brillouin	97
2.17	Exemple de désordre de seconde espèce	102
2.18	Deux exemples de loi de distribution des distances entre objets dans la chaîne linéaire	103
2.19	Représentations schématiques de la distribution de l'intensité diffusée par une chaîne linéaire	107
2.20	Fonction de corrélation de paires et facteur de diffusion pour un liquide isotrope monoatomique	112
2.21	Représentations schématiques du facteur de forme d'objets isolés ayant une symétrie de révolution	116
2.22	Représentations schématiques du pouvoir diffusant d'un échantillon de petites dimensions	120
2.23	Pouvoir diffusant de monocristaux et de liquides	126
2.24	Vue d'un tube de rayons X de laboratoire	128
2.25	Schéma d'une installation de production de rayonnement synchrotron	129
2.26	Densités spectrales des sources synchrotron	130
2.27	Deux exemples de conditionnement des échantillons mésomorphes	134
2.28	Construction d'Ewald	137
2.29	Diagramme de Kossel d'un cristal de LiF	140
2.30	Les neutrons	142
2.31	La diffusion inélastique	145
2.32	Représentation dans l'espace (\vec{Q}, ω) des domaines explorés par différentes techniques de diffusion de rayonnement.	147
3.1	Diagrammes de poudre du PBAPC et TB4A	156
3.2	p-phénylbenzylidène-p-amino- n -pentyl-cinnamate	157
3.3	Diagrammes de poudre de la phase cristalline et des cinq mésophases du TB4A	158

3.4	théraphthal-bis-butylaniline	158
3.5	Diagrammes de poudre des mésophases smectiques G, F et C d'un dérivé de la pyrimidine	159
3.6	Diagrammes de diffraction d'un échantillon de 5O.6 placé dans l'entrefer d'un électroaimant	162
3.7	pentylxybenzylidènehexylaniline	161
3.8	Diagrammes de diffraction d'un échantillon du mélange de molécule polycaténaire et de TB10A	163
3.9	Composé I, série II	164
3.10	Diagramme de diffraction d'un échantillon d'un mélange DACl/H ₂ O dans la phase lamellaire lyotrope L _α aligné sous champ magnétique	165
3.11	(R ⁻)-chloro-2-propyl-p-hexyloxybenzylidène-p'- aminocinnamate	166
3.12	Clichés de diffraction des deux phases smectiques basse température du HOBACPC	167
3.13	Diagrammes de diffraction des mésophases B et E, obtenus en chauffant un monocristal de PBAPC	169
3.14	Les mésophases H, G et F du TB4A et TB10A	170
3.15	Diagrammes de diffraction d'un monocristal de dipalmitoyl phosphatidylcholine hydraté	171
3.16	Clichés de diffusion des rayons X des phases nématiques lyotropes	173
3.17	Transformations de phases du mélange lyotrope de composition : C ₁₂ EO ₆ /D ₂ O	175
3.18	Diagrammes de poudre des mésophases nématique N _d et colonnaire rectangulaire (simple) du C ₁₈ H ₆ (OCO-φ-OC ₆ H ₁₃) ₆	176
3.19	Diagrammes de poudre des mésophases cristalline, rectangulaire et hexagonale du C ₁₈ H ₆ (OCOC ₁₁ H ₂₃) ₆	177
3.20	Tracé au microdensitomètre autour de la première raie en phase rectangulaire.	177
3.21	Diagrammes de diffraction d'échantillons du C ₁₈ H ₆ (OCOC ₁₁ H ₂₃) ₆	178
3.22	La phase cubique de l'acide p-hexadécyloxynitro- 3-phényl-4-benzoïque	179
3.23	Diagrammes de diffraction des phases lamellaire et hexagonale du (AgSC _n H _{2n+1}) _m	181
3.24	Clichés de diffusion de la phase nématique N d'une suspension de bâtonnets de TMV	182

3.25	Cliché de la phase nématique N d'une suspension de feuillets beidellite	183
3.26	Cliché de la phase lamellaire d'une suspension colloïdale de bâtonnets de goethite et de feuillets de $H_3Sb_3P_2O_{14}$	184
3.27	Cliché de diffusion de la phase colonnaire	186
4.1	Facteur de structure liquide	205
4.2	Fonctions de distribution dans l'eau à 20 °C et à 200 °C	206
4.3	Fonction de distribution radiale dans le benzène	208
4.4	Organisation locale des chaînes dans les alcanes	209
4.5	Profils d'intensité diffusée des alcanes, alcools et acides gras .	210
4.6	Modélisation du facteur de structure des alcanes liquides	211
4.7	Variation de la distance D_l en fonction du nombre l d'atomes de carbone de la molécule pour les alcools et les acides	212
4.8	Diagramme de diffraction de la phase isotrope	214
4.9	Diagramme de diffusion de la phase micellaire isotrope du mélange $C_{12}EO_6/H_2O$	216
5.1	Différents types de désordres	222
5.2	Para-azoxyanisole	222
5.3	Diagrammes de diffraction du PAA	225
5.4	Les fonctions de distribution sphérique $G(r)$ pour le PAA	226
5.5	Analyse de la figure de diffraction d'un monodomaine nématique N	227
5.6	Deux méthodes d'analyse de la structure du PAA en phase nématique	229
5.7	Représentations schématiques de la section de la molécule perpendiculairement au directeur.	231
5.8	Modèles de nématique et figures de diffraction optique associées	234
5.9	Fluctuations orientationnelles dans un nématique	236
5.10	Détermination du paramètre d'ordre dans la phase nématique du butyloxybenzylidèneoctylaniline	240
5.11	Diagrammes schématiques de l'intensité diffusée	242
5.12	p-phénylbenzylidène-p'-butylaniline	243
5.13	Diagrammes de diffraction de la phase nématique montrant différentes organisations locales des molécules	245
5.14	Exemples de diagramme de diffraction de la phase nématique N_d discoïde orientée	248

5.15	Diagramme de diffraction d'une mésophase cholestérique discoïde	251
5.16	Principe de la mesure du pas dans un cholestérique par la méthode du coin de Cano	253
5.17	Agrandissement du centre d'un diagramme de diffraction d'une phase nématique de molécules discoïdes ...	254
5.18	Schémas du processus d'orientation	255
5.19	Diagrammes de diffraction obtenus avec un échantillon constitué d'un mélange de molécules en forme de disques ...	256
5.20	Scénario pouvant expliquer l'alignement en présence de ferrofluide	257
5.21	Représentation schématique de la structure hélicoïdale de la phase nématique <i>twist-bend</i>	264
5.22	Évolution du signal de diffraction de la phase nématique N_{TB} <i>twist-bend</i>	265
5.23	CB7CB	266
5.24	Diagrammes de diffraction des phases nématiques du mélange ternaire (laurate de potassium, 1-décanol, D_2O)	269
5.25	Géométrie des expériences de diffraction sur le phase nématique lyotrope	270
5.26	Variation de la distance entre micelles	272
5.27	Détermination de la forme des objets dans la phase uniaxe ...	273
5.28	Formation d'objets par symétrie de révolution	275
5.29	Clichés de diffraction de deux polymères cristal-liquides	280
5.30	Défauts topologiques en phase nématique des polymères cristaux-liquides	281
5.31	Cellule de Couette	285

Liste des tableaux

1.1	Modes de réseau	27
2.1	Relations liant l'énergie et la longueur d'onde.	79
3.1	Nomenclature des phases smectiques 3D et 2D.	155

Table des matières du tome I

Préface	i
Bibliographie	v
Avant-propos	vii
Bibliographie	ix
Remerciements	xi
Introduction	1
Bibliographie	12
Partie I Structure de la matière : propriétés générales et méthodes d'investigation	17
Chapitre 1 Le cristal liquide : un état de la matière intermédiaire entre liquide et cristal	21
1.1 Ordre de position et ordre d'orientation	21
1.2 Les mésophases : classification et symétrie	39
1.3 Les objets mésogènes	56
Chapitre 2 Méthodes d'investigation	65
2.1 Détermination de la nature d'une mésophase	65
2.2 Interaction rayonnement-matière	67
2.3 Diffraction par un réseau périodique	78
2.4 Distribution non périodique et diffraction	101
2.5 Effets de taille finie, fluctuations de densité à grande échelle	117
2.6 Méthodes expérimentales	127
Chapitre 3 Le polymorphisme des substances mésogènes : une première approche	149
3.1 Résumé de quelques notions importantes	149
3.2 L'apparition progressive du désordre, diversité des phases smectiques	152
3.3 Désordre dans les mésogènes calamitiques	160
3.4 Mésomorphisme et courbure des interfaces	171
3.5 Diversité des composés mésogènes	180
3.6 Conclusion	187
Bibliographie de la partie I	189

Partie II	L'état liquide	201
Chapitre 4	Le fluide isotrope : quelques exemples	203
4.1	Quelques fluides simples	203
4.2	Les liquides de chaînes hydrocarbonées	209
4.3	Liquide isotrope de mésogènes thermotropes	213
4.4	La phase micellaire	214
4.5	Conclusions	217
Chapitre 5	Les phases nématiques et cholestérique	219
5.1	Propriétés de symétrie de la phase nématique	219
5.2	La phase nématique uniaxe de molécules allongées	223
5.3	L'analyse structurale de la phase nématique	246
5.4	Les polymères nématiques	277
Bibliographie de la partie II		287
Index des phases et mésophases		301
Liste des séquences des phases		303
Index des éléments et composés		305
Index des sujets		315
Index des noms		327
Liste des figures		343
Liste des tableaux		349

Table des matières du tome II

Partie III	Périodicité des structures mésomorphes	II:1
Chapitre 6	Smectiques tridimensionnels et désordre moléculaire ..	II:5
6.1	Richesse du polymorphisme smectique	II:8
6.2	Les diagrammes de diffraction et les symétries des phases smectiques organisées à trois dimensions	II:14
6.3	Ordre local dans les phases smectiques organisées à trois dimensions	II:28
6.4	Conclusions	II:38
Chapitre 7	L'ordre bidimensionnel dans les smectiques	II:43
7.1	Définitions des réseaux dans les mésophases bidimensionnelles	II:46
7.2	L'ordre bidimensionnel : définition et fonction de corrélation	II:53
7.3	Les phases smectiques bidimensionnelles sont-elles cristallines ou hexatiques ?	II:59
7.4	Généralisation du concept de mésophase ordonnée	II:64
7.5	Conclusions	II:82
Chapitre 8	Les phases lamellaires fluides	II:85
8.1	Contenu moyen de chaque couche	II:90
8.2	Nature de l'ordre lamellaire	II:123
8.3	Les transitions de phases dans les systèmes lamellaires fluides	II:131
8.4	Conclusions	II:147
Chapitre 9	Propriétés de symétrie de la molécule et des mésophases lamellaires fluides	II:149
9.1	Composés métallomésogènes, complexes à transfert de charge et sels organiques	II:151
9.2	La phase smectique C et les molécules chirales ...	II:158
9.3	Les molécules arquées et les phases smectiques fluides	II:189
9.4	Conclusions	II:195
Chapitre 10	Réseaux bidimensionnels de cylindres ou de colonnes	II:199
10.1	La phase hexagonale simple	II:201

10.2	Les différentes symétries des mésophases colonnaires	II:227
10.3	Organisation des molécules dans une colonne ...	II:248
10.4	Fluctuations et défauts des réseaux de colonnes ..	II:273
10.5	Conclusions	II:290
Bibliographie de la partie III		II:293
Partie IV Réseaux tridimensionnels de défauts		II:327
Chapitre 11 Les cristaux de films (interfaces)		II:331
11.1	Groupes de symétrie et topologie des cristaux de films	II:332
11.2	Les phases cubiques micellaires	II:345
11.3	Les phases cubiques bicontinues	II:352
11.4	Les phases cubiques : cristal et liquide en même temps ?	II:367
11.5	Conclusions	II:375
Chapitre 12 Réseaux périodiques 3D spécifiques des molécules chirales		II:377
12.1	Jointes de grains de torsion dans les phases smectiques fluides : phases TGB	II:383
12.2	Modulation tridimensionnelle de l'ordre orientationnel : les phases bleues	II:397
12.3	Ordre périodique tridimensionnel et organisation en couches smectiques	II:408
12.4	Conclusions	II:431
Bibliographie de la partie IV		II:435
Conclusions et perspectives		II:457
1	Passage du solide cristallin au liquide anisotrope .	II:459
2	Les mésophases fluides des molécules calamitiques	II:460
3	Les cristaux de films ou d'interfaces	II:464
4	Les mésophases de molécules discoïdes	II:465
Bibliographie		II:467
Annexe A Revue des structures		II:481
A.1	Ordre positionnel périodique	II:481
A.2	Ordre orientationnel uniforme : la phase nématique	II:490

A.3	Torsion spontanée du champ des directeurs	II:491
A.4	Réseaux de défauts topologiques engendrés par la tendance à la torsion	II:492
	Bibliographie	II:494
Annexe B	Classement des phases et mésophases	II:497
	Index des phases et mésophases	II:513
	Liste des séquences de phases	II:517
	Index des éléments et composés	II:519
	Index des sujets	II:529
	Index des noms	II:541
	Liste des figures	II:557
	Liste des tableaux	II:563

