

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité:

Physique théorique

Sujet de la thèse:

**Structure et élasticité des interfaces liquides:
une étude par diffusion de rayons x
sous incidence rasante**

Présentée par Melle Cécile FRADIN

pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Soutenue le 20 Octobre 1999 devant un jury composé de:

M. B. Berge	
Mme A.-M. Cazabat	
M. D. Chatenay	rapporteur
M. J. Daillant	
M. W. H. de Jeu	rapporteur
M. J. Meunier	

*A mes deux grand-pères,
qui chacun à leur manière ont su me donner le goût des sciences.*

Remerciements

Cette thèse a été effectuée au Service de Physique de l'Etat Condensé du CEA de Saclay, Sous la direction de Jean Daillant. Celui-ci a su me guider avec une honnêteté et une rigueur scientifique qui, je l'espère, sauront me servir d'exemple par la suite. Mes très sincères remerciements lui reviennent donc en premier lieu.

De nombreuses personnes de l'équipe "matière molle" ont d'autre part participé de très près aux expériences décrites dans ce manuscrit. Merci de tout coeur à Alan Braslau, qui tout au long de ces trois ans a porté beaucoup d'attention à mon travail. Je l'ai très souvent sollicité, et il a toujours su m'écouter et me répondre avec attention et gentillesse. Je garde en bonne place le carton "Ne pas déranger/Prière de faire ma chambre" qu'il a obtenu pour moi de la maison d'hôte à l'ESRF, à la suite de plusieurs discussions à batons rompus sur l'influence de l'éducation et de la société sur le nombre de femmes faisant de la recherche. Merci à Michel Alba pour ses nombreux enseignements, le tutoiement du flanc du faisceau n'étant pas des moindres. Merci pour sa relecture terriblement attentive du chapitre 4. Merci aussi pour les nombreuses canettes de Coca Light qu'il a ramené sur la ligne à des moments où l'absorption d'une boisson caféinée était terriblement nécessaire. Merci à Daniel Luzet, qui a construit les différentes cuves de Langmuir que nous avons utilisées. Sans ces splendides objets (voir par exemple la photo de la page 73), aucune des expériences de cette thèse n'aurait été possible. J'ai souvent été amenée à travailler en tandem avec Daniel lors des expériences synchrotron, et le plaisir de cette association ne s'est jamais démenti. Merci à Christian Blot pour son aide précieuse en de nombreuses occasions (l'une d'elle, où j'étais accrochée sur un rocher à Fontainebleau, me revient en particulier en mémoire). Son inépuisable joie de vivre a grandement contribué à egayer ces trois années de recherche austère. Merci à Gilbert Szalczer, Patrick Guenoun et Philippe Fontaine pour l'environnement scientifique et amical qu'ils ont participé à créer dans l'équipe, et les nombreux conseils que j'ai pu glaner auprès d'eux. Merci également au premier d'avoir accepté de relire le premier chapitre de cette thèse. Un grand merci à Frederic Dubreuil, qui a accepté de relire pas moins de trois chapitres durant l'un de ses WE. Un chaleureux merci à Sophie Raibaud pour sa relecture du chapitre 2, pour son soutien cet été, et plus généralement pour son amitié. Plusieurs dessins que le lecteur pourra admirer dans ce qui suit doivent beaucoup à son rapport de stage.

Je remercie également Jacques Hamman, directeur du service, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire; Mme Marciano, pour m'avoir gentiment et efficacement aidée à me démêler de nombreux problèmes administratifs; Mme Bouvier, qui a été d'une grande aide en plusieurs occasions, notamment en ce qui concerne les diverses éditions et reliures de manuscrits; Dorothee Colson et Anne Forget pour avoir plusieurs fois répondu à mes questions de chimie; et tous les membres de l'équipe informatique, pour avoir supporté mes quotas dépassés et mes passages réguliers et affolés dans leurs bureaux durant ces derniers mois de rédaction.

Les expériences ont été effectuées sur différents synchrotrons (LURE à Orsay, ESRF à Grenoble). Merci à Michel Goldmann, Detlef Smilgies & Nathalie Boudet, et Gherard Grübel & Jyotsana Lal de nous avoir accueillis et épaulés sur leur lignes respectives. Je remercie plus particulièrement le premier



FIG. – Panneaux de porte de la maison d'hôte de l'ESRF (ancienne version).

d'avoir accepté de relire au dernier moment la partie de la thèse consacrée à la diffraction, et le second pour les différentes discussions que nous avons eues à propos des expériences.

J'ai régulièrement, au cours de mon travail, été consulter Jacques Meunier, et il a toujours su trouver le temps pour m'écouter et me conseiller, avec énormément de justesse. Je le remercie vivement pour cela. Un merci aussi grand que ce manuscrit est long à Wim de Jeu et Didier Chatenay qui ont accepté de jouer le rôle de rapporteurs, et à Anne-Marie Cazabat et Bruno Berge qui ont accepté de faire partie du jury.

Enfin, j'aimerais remercier les gens qui ont apporté à cette thèse une aide plus indirecte mais néanmoins très précieuse. En matière de mécanique, j'aimerais remercier Sophie Noguét de m'avoir prêté sa R5 pendant deux ans, ma mère et ma soeur de m'avoir laissé utiliser leur 205 pendant 6 mois, et Virginie et Vincent Giroux de m'avoir accordé le droit de conduire leur carrosse pendant 1 mois. Lorsque l'on travail à Saclay, ce genre de service est inestimable. En matière de gastronomie, je remercie tous les thésards du jeudi pour les nombreux déjeuners homonymes pris ensembles. Enfin, je remercie du fond du coeur les personnes avec qui j'ai partagé ma vie et mon logement ces trois années, et qui m'ont écoutée et soutenue tout du long sans faillir: Prabhat, Aurélie, Claire, Sophie, et surtout François qui, jusqu'au dernier soir avant la soutenance a su garder son calme malgré tout ce que j'ai pu imaginer pour qu'il le perde.

Table des matières

Avant propos	11
I Interfaces liquides	13
Introduction	15
1 Interfaces liquides simples	17
1.1 Définitions et notions générales	17
1.2 Définition de la tension de surface	18
1.2.1 Thermodynamique d'une interface fluide	18
1.2.2 Description statistique d'un fluide	20
1.3 Description théorique d'une interface	25
1.3.1 Interface de Van der Waals	25
1.3.2 Modèle d'ondes capillaires	28
1.3.3 Au delà du modèle d'ondes capillaires.	33
1.4 Les simulations moléculaires	38
1.5 Méthodes expérimentales d'étude des interfaces	39
1.5.1 Organisation au sein des liquides: diffusion de volume	39
1.5.2 Largeur d'interface: Ellipsométrie et reflectivité	41
1.5.3 Orientation des molécules à l'interface: optique non-linéaire	42
2 Films de surfactants	45
2.1 Pression de surface	46
2.1.1 Définition de la pression de surface	46
2.1.2 Mesure de la pression de surface	46
2.2 Structure des phases condensées	50
2.2.1 Les différents types de phases	51
2.2.2 Homogénéité des films	54
2.2.3 Collapse	55
2.3 Systèmes étudiés	55
2.3.1 Les films à l'interface eau-air	55
2.3.2 Les films à l'interface liquide-liquide	61
2.4 Propriétés élastiques des films	61
2.4.1 Compressibilité	61
2.4.2 Rigidité	65
II Diffusion de rayons x par une interface liquide	73
Introduction	75

3	Section efficace de diffusion	77
3.1	Méthode de calcul de la section efficace de diffusion	77
3.1.1	Géométrie	77
3.1.2	Profondeur de pénétration, angle critique de réflexion totale	78
3.1.3	Expression de la section efficace en fonction du champ électrique	78
3.1.4	Calcul en perturbation du champ électrique diffusé	79
3.2	Application au cas général d'une multicouche	82
3.2.1	Approximation de Born de l'onde distordue.	82
3.2.2	Calcul du champ électrique se propageant dans le milieu de référence	83
3.2.3	Calcul du propagateur	84
3.2.4	Calcul du champ diffusé	84
3.2.5	Expression générale de la section efficace de diffusion pour une multicouche	85
3.3	Application à des cas particuliers de fluctuations de densité	86
3.3.1	Fluctuations de hauteur d'une interface: diffusion de surface	86
3.3.2	Fluctuations de densité au sein d'une couche: diffusion de volume	93
3.3.3	Corrélations de densité dans un film de surfactant: diffraction	100
4	Méthodes expérimentales	111
4.1	Les expériences sur synchrotron	111
4.1.1	Pourquoi utiliser un synchrotron?	111
4.1.2	Les synchrotrons	112
4.1.3	Montage expérimental	115
4.1.4	Protocoles expérimentaux	118
4.2	Configurations expérimentales	125
4.2.1	Diffusion dans le plan d'incidence	125
4.2.2	Diffusion dans le plan de la surface	126
4.2.3	Diffraction	128
4.3	Relation entre le signal mesuré et la section efficace calculée	128
4.3.1	Expression de l'intensité recueillie dans le détecteur	128
4.3.2	Convolution, multiplication, fonction de résolution, facteur de résolution	128
4.3.3	Calcul du facteur de résolution	129
III	Fluctuations de hauteur des interfaces	133
	Introduction	135
5	Fluctuations de hauteur des interfaces liquide/vapeur simples	137
	Introduction	137
5.1	Choix expérimentaux	137
5.1.1	Ligne de lumière	137
5.1.2	Cuve	138
5.1.3	Configuration expérimentale	138
5.1.4	Choix des liquides	139
5.2	Résultats obtenus sur l'eau	141
5.2.1	Courbes de diffusion	141
5.2.2	Pic de structure liquide	146
5.2.3	Variation de la tension de surface avec l'échelle	148
5.3	Résultats obtenus pour d'autres liquides	151
5.3.1	Éthylène glycol	151
5.3.2	Tétrachlorure de carbone	153
5.3.3	Hexadécane	155

5.3.4	Comparaison des résultats sur les différents liquides	155
	Conclusion	155
6	Fluctuations de hauteur des films à l'interface eau/air	159
	Introduction	159
6.1	Choix expérimentaux	159
6.2	Influence de la rigidité sur la diffusion	159
6.2.1	Diffusion hors du plan d'incidence	161
6.2.2	Diffusion dans le plan d'incidence	161
6.3	Diffusion hors du plan de la surface	162
6.3.1	Méthode de détermination de la structure et de la rigidité à partir des rodscans . .	162
6.3.2	Collapse	162
6.3.3	Paramètres structuraux	164
6.3.4	Rigidité	164
6.4	Fluctuations de hauteur et fluctuations de densité	164
6.4.1	Spectre des fluctuations de l'eau pure	164
6.4.2	Influence de la compressibilité des films sur le spectre	165
6.4.3	Influence de la rigidité des films sur le spectre	167
	Conclusion	167
7	Fluctuations de hauteur aux interfaces liquide/liquide	169
	Introduction	169
7.1	Choix expérimentaux	170
7.1.1	Système	170
7.1.2	Configuration	170
7.1.3	Cuve	171
7.2	Soustraction du bruit de fond	171
7.2.1	Rapport signal sur bruit	171
7.2.2	Pics de structure de l'alcane	171
7.3	Résultats	173
7.3.1	Tension de surface	173
7.3.2	Structure du film	173
7.3.3	Rigidité	175
	Conclusion	175
IV	Structure des films	177
	Introduction	179
8	Localisation de transitions de phase par diffusion diffuse	181
	Introduction	181
8.1	Principe	181
8.1.1	Diffusion diffuse à angle fixe	181
8.1.2	Choix expérimentaux	182
8.1.3	Système	182
8.2	Isothermes en diffusion diffuse	183
8.2.1	Structure du film	183
8.2.2	Diffusion par les inhomogénéités du film	187
8.2.3	Localisation des transitions de phase du premier ordre	190
8.3	Structure du film mesurée par diffraction de rayons x	191
8.3.1	Largeur des pics	193
8.3.2	Observe-t-on une phase <i>I</i> sur le C_{22} ?	194

Conclusion	196
9 Compressibilité des films d'acide gras	199
Introduction	199
9.1 Ajustement des pics de diffraction	199
9.2 Structure des phases L_2 , L'_2 , L''_2 , S et CS	201
9.2.1 Paramètres de la cellule	201
9.2.2 Largeur des pics	204
9.2.3 Paramètres de la cellule transverse	204
9.3 Compressibilité des phases L_2 , L'_2 , L''_2 , S et CS	206
9.3.1 Compressibilités dans le plan de la surface	207
9.3.2 Compressibilités dans le plan transverse	208
9.3.3 Les différents mécanismes responsables de la compressibilité des films	208
9.4 Évolution des compressibilités avec la température	213
9.4.1 Influence de la température en phase L_2	213
9.4.2 Influence de la température en phase S	214
Conclusion	217
 Conclusion	 219
A Constantes	221
B Caractéristiques de l'eau à 20⁰C	222
C Rappels mathématiques	223
D Rappels d'électromagnétisme	225
E Calculs des paramètres du réseau moléculaire	229
 Bibliographie	 235

Avant propos

Le sujet de cette thèse est l'étude des interfaces liquides. Deux sortes d'interfaces ont été étudiées: les interfaces liquide/vapeur simples, et les interfaces liquides recouvertes d'un film de surfactant.

L'étude des interfaces liquide/vapeur simples présente un caractère très fondamental. En effet la structure des interfaces liquides est l'objet de nombreux débats depuis l'époque de van der Waals, et reste mal comprise à l'échelle moléculaire. L'étude des films de surfactant présente un caractère plus appliqué, dans la mesure où les molécules de surfactant ont la capacité de s'organiser en structures complexes d'un grand intérêt physique (films plans bidimensionnels, phases éponges, microémulsions) ou biologique (parois des cellules vivantes), débouchant parfois sur des applications industrielles (lessives, savons). La compréhension des liens existant entre leur structure microscopique, leurs propriétés élastiques, et leur structure macroscopique, représente un enjeu considérable.

Nous avons étudiées ces différentes interfaces par diffusion de rayons x sous incidence rasante. Cette méthode (qui regroupe à la fois des mesures de diffraction et de diffusion diffuse) présente l'immense intérêt de donner des renseignements qualitatifs à la fois sur la structure et sur l'élasticité des interfaces. La diffraction permet de déterminer les paramètres du réseau moléculaire formé par les molécules de surfactant à l'interface. La diffusion diffuse permet à la fois de sonder la structure verticale, et de mesurer le spectre des fluctuations de hauteur de l'interface. A l'occasion de cette thèse, une nouvelle géométrie expérimentale a été développée, permettant une mesure de ce spectre jusqu'à des transferts de vecteur d'onde plus élevés que ce qu'il avait été possible de faire auparavant.

Le manuscrit est divisé en quatre parties.

La première partie est une présentation des interfaces liquides, des résultats expérimentaux nous renseignant sur leur nature, et des théories permettant de les décrire.

La seconde partie est consacrée à la diffusion de rayons x: les différentes sections efficaces nécessaires à la description des expériences présentées dans cette thèse y sont calculées, et les méthodes expérimentales utilisées y sont détaillées.

La troisième partie présente les mesures des spectres de fluctuation de hauteur obtenus grâce à la diffusion diffuse. Dans le cas des interfaces simples, les résultats présentés prouvent qu'il est nécessaire de considérer une tension de surface variant avec l'échelle. Dans le cas des films de surfactant à l'interface eau/air, il est possible d'observer l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur, et d'évaluer les coefficients de courbure. Le cas des films à l'interface liquide/liquide est plus délicat d'un point de vue expérimental, mais les résultats préliminaires présentés montrent qu'il est néanmoins possible d'obtenir une évaluation des coefficients de courbure du film.

La quatrième partie présente les résultats obtenus sur la structure des films de surfactant. Il y est montré qu'il est possible de déceler les transitions de phases du premier ordre grâce à la diffusion diffuse. La nature et certaines propriétés élastiques (compressibilités surfaciques et linéaires) de différentes phases, étudiées par diffraction, sont ensuite discutées.

Première partie

Interfaces liquides

Introduction

Une interface est une région de transition entre deux milieux possédant des caractéristiques distinctes: différentes densités pour une interface entre deux phases d'un même composé, différentes organisations pour une interface entre deux mésophases, différentes compositions pour une interface entre deux fluides partiellement miscibles, etc... Dans le cas particulier d'une interface entre un liquide et sa vapeur on parlera plutôt de surface (ou même de surface libre), tandis qu'on gardera le terme interface dans le cas général.

Contrairement à la majorité des interfaces solides, les interfaces liquides possèdent une largeur finie non négligeable: d'une part parce que le passage d'un fluide à l'autre se fait de manière continue, d'autre part parce qu'elles sont l'objet de fluctuations dues à l'agitation thermique,

Lorsque les caractéristiques des deux milieux en présence sont très différentes (par exemple lorsque l'interface se forme entre un milieu polaire et un milieu apolaire), on peut adsorber à l'interface des molécules de surfactant (possédant une partie soluble dans le premier milieu, et une partie soluble dans le second milieu). Les propriétés de l'interface sont alors considérablement modifiées.

Le but de cette première partie est de présenter la structure et les propriétés des interfaces liquides. Les différents modèles permettant de décrire ses interfaces seront détaillés, ainsi que certains résultats expérimentaux éclairant leur nature.

Le **chapitre 1** est consacré aux interfaces liquides simples, mais introduit beaucoup de notions utilisées dans le **chapitre 2**, qui est consacré aux interfaces liquides recouvertes d'un film de surfactant.

Chapitre 1

Interfaces liquides simples

Le but de ce chapitre est de donner une description des interfaces liquide/vapeur simples.

Les notions essentielles à l'étude de la thermodynamique et de la statistique des interfaces liquides sont introduites dans la première section.

Dans la seconde section, les deux principales théories proposant une description de la structure des interfaces liquides sont exposées: celle de van der Waals d'une part et celle de Buff, Lovett, et Stillinger d'autre part (théorie des ondes capillaires). Nous verrons également quelles ont été les tentatives de conciliations de ces deux approches.

Enfin, dans la troisième et dernière section, diverses méthodes expérimentales permettant l'étude de la structure des interfaces liquides sont présentées, ainsi que certains de leur principaux résultats, afin de donner une idée de la compréhension actuelle de ces systèmes.

1.1 Définitions et notions générales

Du fait de la transition progressive entre le liquide et le gaz (entraînant une variation continue de la densité), et de la forme complexe de l'interface (due aux fluctuations de hauteur causées par l'agitation thermique), la description de la région interfaciale est difficile.

Plusieurs approches peuvent être développées (cf. figure 1.1).

- Une première approche consiste à considérer que l'interface est plane, mais le profil de densité perpendiculairement à cette interface, $\rho(z)$, est continue (figure 1.1(b)). C'est, à peu de choses près, l'approche proposée par van der Waals. Si l'on moyenne la masse volumique ρ dans le temps (ou, ce qui est équivalent, sur les différentes configurations du système, que l'on suppose ergodique), on arrive également à une interface plane avec un profil de densité $\rho(z)$. Cette approche a l'avantage de ramener l'interface à une fonction d'une seule variable, en principe calculable pour n'importe quel modèle, ce qui permettra de les comparer entre eux. Le profil lui-même est difficilement accessible à l'expérience, mais il permet de définir une largeur d'interface qui elle est mesurable, par réflectivité ou ellipsométrie par exemple.

- Une seconde approche, à la base de la théorie des ondes capillaires de F. Buff, R. Lovett et F. Stillinger, consiste à considérer que l'interface est discontinue (densité ρ_1 d'un côté et ρ_2 de l'autre, voir figure 1.1(c)), et que sa position fluctue au cours du temps. Ceci permet d'obtenir des renseignements sur les corrélations de hauteur (qui entraînent dans ce cas des corrélations de densité) dans le plan de l'interface.

- Enfin, une manière souvent très utile (bien que correspondant à une simplification drastique) de considérer l'interface est de la supposer discontinue, plane et fixe (figure 1.1(d)). Nous verrons que différents critères peuvent influencer le choix de la position de cette interface idéale selon l'utilisation que l'on veut en faire.

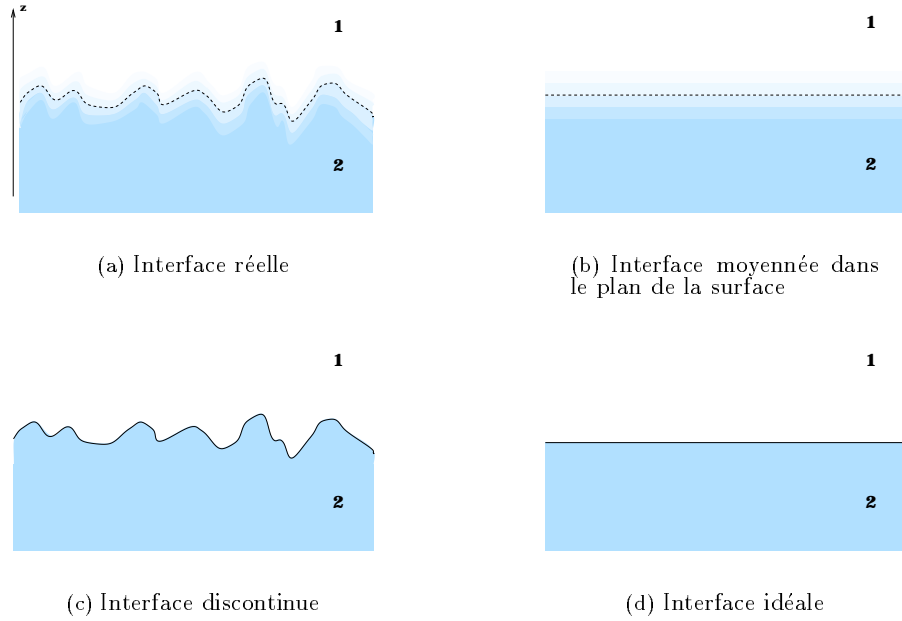


FIG. 1.1 – Région interfaciale entre deux milieux fluides 1 et 2 (a), et différentes manières de la simplifier (b, c, et d). Les lignes en pointillés indiquent des surfaces isodensités, tandis que les lignes pleines indiquent des discontinuités de densité.

1.2 Définition de la tension de surface

Sans s'occuper de la structure exacte de l'interface, on peut toujours définir pour une interface plane une grandeur γ , appelée tension de surface, correspondant au travail W nécessaire pour accroître son aire A d'une unité:

$$\delta W = \gamma \delta A \quad (1.1)$$

Cette quantité représente l'énergie qu'il en coûte au système pour maintenir une interface d'aire unit'e.

1.2.1 Thermodynamique d'une interface fluide

Une description thermodynamique des interfaces a été mise en oeuvre par Gibbs¹ dès la deuxième moitié du dix-neuvième siècle.

Considérons une interface entre deux fluides, que nous appellerons 1 et 2, localisée aux alentours d'un plan horizontal $z = 0$, représentée figure 1.1(a). Les variables extensives du système sont: son volume V , son entropie S , le nombre de molécules N de l'unique composant dont nous le supposons constitué, et l'aire A de la région interfaciale. Une variation d'énergie interne s'écrit:

$$dU = -pdV + TdS + \mu dN + \gamma dA, \quad (1.2)$$

où p , T et μ sont respectivement la pression, la température, et le potentiel chimique des deux fluides, égaux puisque l'on se trouve à l'équilibre. L'énergie libre est définie par:

$$F = U - TS, \quad (1.3)$$

d'où l'expression de sa différentielle:

$$dF = -pdV - SdT + \mu dN + \gamma dA. \quad (1.4)$$

FIG. 1.2 – *Josiah Willard Gibbs (1839-1903).*

Il est commode de considérer le grand potentiel Ω défini par:

$$\Omega = U - TS - \mu N, \quad (1.5)$$

et dont la différentielle est:

$$d\Omega = -pdV - SdT - Nd\mu + \gamma dA. \quad (1.6)$$

La définition thermodynamique de la tension de surface est donc:

$$\gamma = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V,T,\mu} = \left(\frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{V,T,\mu}. \quad (1.7)$$

Une autre façon de procéder consiste à définir des quantités dites de surface. Imaginons qu'au lieu du système complexe représenté figure 1.1(a) nous ayons simplement deux régions séparées par une surface géométrique (interface idéale, représentée figure 1.1(d), parallèle aux plans isodensités moyens de l'interface mais de position verticale indéfinie pour l'instant), l'une de masse volumique ρ_1 et l'autre de masse volumique ρ_2 , les masses volumiques respectives des phases 1 et 2 loin de l'interface. Nous avons:

$$V = V_1 + V_2. \quad (1.8)$$

Les grandeurs intensives des deux systèmes sont les mêmes, ce sont les valeurs d'équilibre du système total: p, T, μ .

Le nombre de molécules dans chacun des milieux 1 et 2 du système idéal est par définition:

$$N_{1,2} = \rho_{1,2} V_{1,2}, \quad (1.9)$$

Étant entendu que dans le système idéal les deux milieux n'interagissent l'un avec l'autre qu'à travers un terme de surface, et qu'ils sont homogènes et uniformes, on peut définir de la même manière, à partir de leur densité loin de l'interface dans le système réel, toutes leurs grandeurs extensives dans le système idéal.

Les quantités de surface, ou quantités en excès sont alors définies par:

$$N^S = N - N_1 - N_2, \quad (1.10)$$

$$U^S = U - U_1 - U_2, \quad (1.11)$$

$$S^S = S - S_1 - S_2. \quad (1.12)$$

Elles dépendent des volumes de V_1 et V_2 , c'est-à-dire de la position de l'interface du système idéal.

Le grand potentiel de surface est donné par:

$$\Omega^S = -pV + \gamma A - (-pV_1) - (-pV_2) = \gamma A. \quad (1.13)$$

Dès lors:

$$\gamma = \Omega^S / A. \quad (1.14)$$

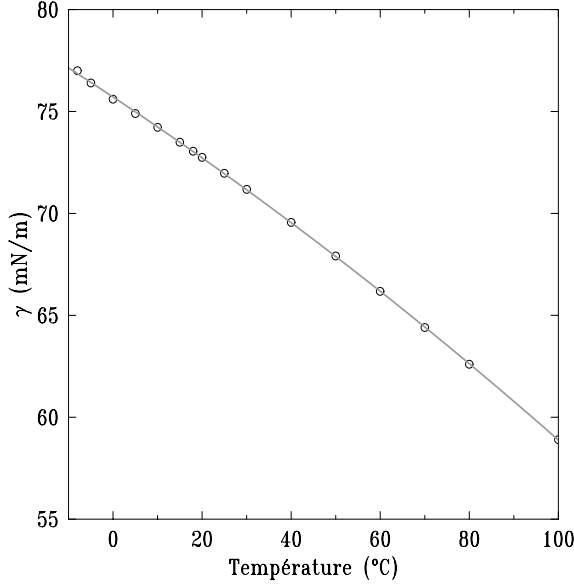


FIG. 1.3 – Tension de surface de l'eau en fonction de la température. Données tirées de la Ref.2. La ligne continue représente un ajustement par un polynôme du second degré.

Remarquons que l'on peut choisir la surface idéale de manière à ce que $N_S = 0$: on dit dans ce cas que l'on se place dans la convention de Gibbs. L'énergie libre de surface devient alors:

$$F^S = \gamma A + \mu N^S = \gamma A. \quad (1.15)$$

La définition de γ qui en découle:

$$\gamma = F^S / A, \quad (1.16)$$

fait apparaître la tension de surface comme la densité d'énergie libre de la région interfaciale. La thermodynamique donne une définition très générale de la tension de surface, sans rien supposer de la structure exacte de l'interface.

On peut obtenir une expression de la variation de γ avec la température en écrivant la différentielle de l'excès de surface du grand potentiel. D'une part:

$$d\Omega^S = d\Omega - d\Omega_1 - d\Omega_2 = -S^S dT - N^S d\mu + \gamma dA. \quad (1.17)$$

D'autre part:

$$d\Omega^S = \gamma dA + A d\gamma. \quad (1.18)$$

Ceci amène à:

$$S^S dT + N^S d\mu + A d\gamma = 0. \quad (1.19)$$

D'où l'on peut tirer, en se plaçant dans la convention de Gibbs:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial T} = -S^S / A. \quad (1.20)$$

La figure 1.3 montre l'évolution de la tension de surface de l'eau en fonction de la température. On voit que l'on a dans ce cas $d\gamma/dT < 0$.

1.2.2 Description statistique d'un fluide

La mécanique statistique permet, dans le cas classique, de calculer (entre autres) le champ de densité et le champ de pression du système, à partir de la donnée d'un potentiel d'interaction Φ entre les N molécules du système, et d'un potentiel d'interaction Φ_{ext} du système avec l'extérieur. On peut ainsi, à partir de données microscopiques, remonter aux propriétés macroscopiques du système. Différentes quantités nécessaires à la description d'un système composé de fluides vont à présent être introduites.

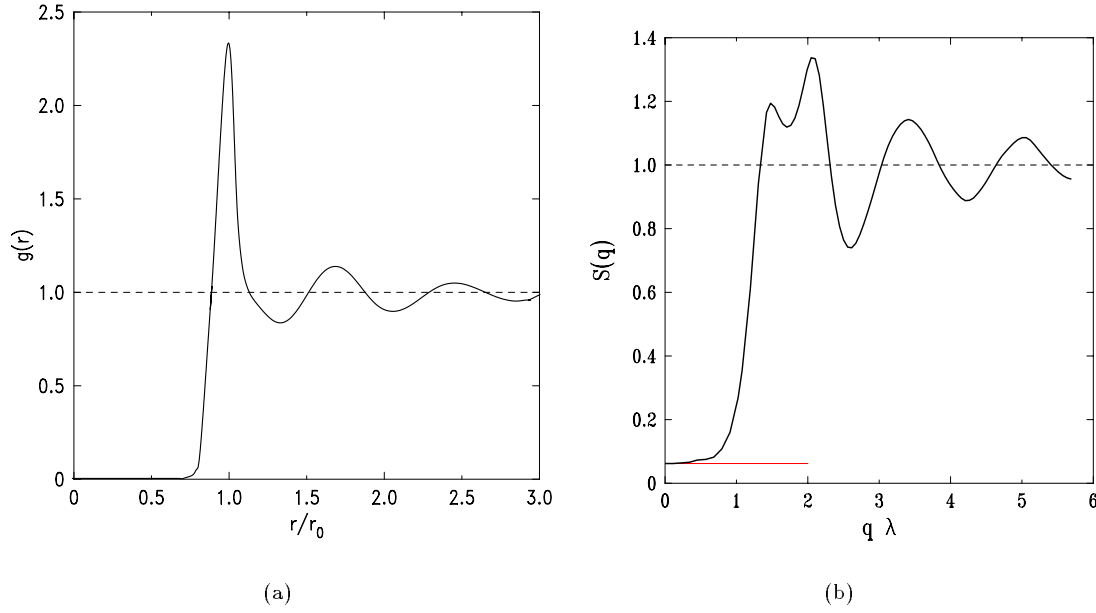


FIG. 1.4 – (a) Allure de la fonction de distribution radiale pour un liquide isotrope. Cette fonction présente des maxima aux distances correspondant aux plus proches voisins, second voisins, etc... (b) Facteur de structure de l'eau ($T = 20^\circ\text{C}$) mesuré par diffusion de rayons x (données tirées de la référence 3). La ligne claire indique la valeur de $\rho_M k_B T \kappa_T = 6.2 \times 10^{-2}$ à 20°C (les valeurs de ρ_M et κ_T sont données dans l'annexe B).

Densité moléculaire

A un instant donné, un système de N particules (considérées ici ponctuelles) peut être partiellement décrit par la fonction discontinue de densité moléculaire:

$$\rho_M(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (1.21)$$

à laquelle il faudrait rajouter une fonction rendant compte de la quantité de mouvement de chaque molécule pour décrire complètement l'état du système.

La densité moyenne du système est donnée par la moyenne d'ensemble de $\rho_M(\mathbf{r})$ (notée $\langle \dots \rangle$). Dans le cas d'un liquide homogène et isotrope cette densité moléculaire moyenne est constante, et simplement notée ρ_M . Ce sont alors les fonctions de corrélations qui permettent d'obtenir les renseignements les plus pertinents sur l'organisation moléculaire.

Fonctions de corrélation dans un fluide

La fonction de distribution de paire, décrivant la densité de probabilité de trouver une particule en \mathbf{r}_2 s'il y en a une en \mathbf{r}_1 , est donnée par:

$$\rho_M^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (1.22)$$

ce qui peut se réécrire facilement en utilisant (1.21):

$$\rho_M^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \langle \rho_M(\mathbf{r}_1) \rho_M(\mathbf{r}_2) \rangle - \langle \rho_M(\mathbf{r}_1) \rangle \delta(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2). \quad (1.23)$$

La fonction des corrélations de densité est ensuite définie par:

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho_M^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) - \langle \rho_M(\mathbf{r}_1) \rangle \langle \rho_M(\mathbf{r}_2) \rangle. \quad (1.24)$$

Dans le cas du volume d'un liquide isotrope, les fonctions de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 deviennent des fonctions de $r = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La fonction la plus souvent utilisée est alors la fonction de distribution radiale:

$$g(r) = \rho_M^{(2)}(r) / \rho_M^2. \quad (1.25)$$

L'allure typique d'une fonction de distribution radiale est montrée figure 1.4(a). Elle permet de lire les distances privilégiées entre molécules (position des pics) et la portée de l'ordre positionnel (disparition des pics). La fonction:

$$\int_0^R 4\pi r^2 \rho_M g(r) dr = N(R) \quad (1.26)$$

qui donne le nombre moyen de molécules $N(R)$ que l'on trouve dans une sphère de rayon R centrée sur une molécule particulière permet d'accéder à la coordination dans le fluide. Lorsque r tend vers l'infini, $g(r)$ tend vers 1, les corrélations devenant nulles, ce qui implique $\rho_M^{(2)}(r) \rightarrow \rho_M^2$.

Facteur de structure

Le facteur de structure du liquide est défini par:

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_i \sum_j e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right\rangle. \quad (1.27)$$

Ceci peut s'écrire:

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle, \quad (1.28)$$

où $\rho_M(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de $\rho_M(\mathbf{r})$ (cf. annexe C pour une définition précise de la transformée de Fourier utilisée). On peut également exprimer $\mathcal{S}(q)$ à partir de la fonction de distribution radiale. Dans le cas d'un liquide isotrope:

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = 1 + \rho_M \iiint_0^\infty e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} (g(r) - 1) d\mathbf{r}. \quad (1.29)$$

Le facteur de structure est une quantité essentielle puisque, comme nous le verrons dans le chapitre 3, c'est à elle que donne accès expérimentalement la diffusion de volume. Un exemple de facteur de structure, celui de l'eau à 20°C, mesuré par diffusion de rayons x, est montré figure 1.4(b) (données tirées de la référence 3).

On peut exprimer la compressibilité isotherme κ_T du fluide, en utilisant l'ensemble grand canonique de manière à laisser varier la quantité de molécules N (voit par exemple référence 4):

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho_M k_B T} \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle}. \quad (1.30)$$

Et en réécrivant le terme de droite à partir des fonctions de distribution pour un potentiel d'interaction à symétrie sphérique on arrive à⁵:

$$\rho_M k_B T \kappa_T = 1 + 4\pi \rho \int_0^{+\infty} r^2 (g(r) - 1) dr = \mathcal{S}(0). \quad (1.31)$$

L'équation (1.31) (vérifiée sur les données de la figure 1.4(b)) signifie que l'amplitude des fluctuations de densité à grande échelle est régie par la compressibilité isotherme du fluide.

En effectuant une transformée de Fourier inverse sur le facteur de structure mesuré expérimentalement, on peut remonter aux fonctions de distribution et de corrélations décrivant la structure du liquide. En pratique cette inversion dépendra bien sûr de l'étendue sur laquelle le facteur de structure a pu être mesuré (si la mesure de $\mathcal{S}(q)$ est faite seulement jusqu'à q_M des oscillations non-physiques de longueur d'onde $2\pi/q_M$ seront retrouvées dans $g(r)$), ainsi que de la précision des mesures.

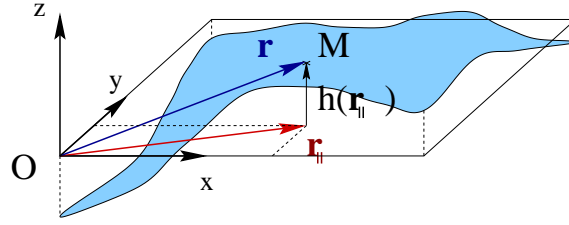


FIG. 1.5 – Paramétrisation de l'interface. Un point M de l'interface est repéré par ses coordonnées $\mathbf{r} = (\mathbf{r}_{\parallel}, h(\mathbf{r}_{\parallel}))$, où \mathbf{r}_{\parallel} est le vecteur position dans le plan moyen de l'interface (représenté sur la figure). L'origine de l'axe vertical est choisi sur ce plan moyen, de sorte que $\langle h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = 0$.

Facteur de forme

La quantité à considérer n'est pas toujours la densité moléculaire: ainsi c'est à la densité électronique que les rayons \mathbf{x} sont sensibles. Pour un système de N particules, chacune ayant une distribution électronique $\rho_{e,i}^M(\mathbf{r})$, la densité électronique s'écrit:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_{e,i}^M(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \rho_{e,i}^M(\mathbf{r}) \otimes \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.32)$$

Si toutes les molécules du système ont la même distribution électronique (molécules de même espèce ayant la même orientation, ou la même densité électronique moyenne) ceci peut se réécrire:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e^M(\mathbf{r}) \otimes \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i). \quad (1.33)$$

La transformée de Fourier $\rho_e(\mathbf{q})$ de cette densité électronique est:

$$\rho_e(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\mathbf{q}) \times \rho_M(\mathbf{q}) \quad (1.34)$$

où $\mathcal{F}(\mathbf{q}) = \rho_e^M(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique d'une molécule. Cette quantité est appelée facteur de forme électronique de la molécule.

Le spectre des corrélations de densité électronique s'écrit, dans le cas où la structure intramoléculaire se découple de la structure intermoléculaire et où les molécules sont en moyenne centrosymétriques:

$$\langle \rho_e(\mathbf{q}) \rho_e(-\mathbf{q}) \rangle = |\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle. \quad (1.35)$$

Ou encore:

$$\langle \rho_e(\mathbf{q}) \rho_e(-\mathbf{q}) \rangle = |\langle \mathcal{F}(\mathbf{q}) \rangle|^2 \mathcal{S}(\mathbf{q}). \quad (1.36)$$

Longueur de corrélation

Une dernière grandeur qui revêt une très grande importance dans l'étude des surfaces liquides (dans l'approche de van der Waals, elle est intimement liée à la structure de l'interface), est la longueur de corrélation. C'est la longueur caractéristique sur laquelle les corrélations décroissent dans le fluide. Elle est de l'ordre d'un diamètre moléculaire dans un liquide loin du point critique, mais lorsque l'on se rapproche de la température critique elle diverge avec un exposant universel proche de 0.63.⁴

Fonction et spectre des corrélations de hauteur d'une interface

Si l'on effectue une moyenne d'ensemble du système interfacial pour obtenir un profil de densité moyen on perd les corrélations de densité parallèlement à l'interface. Pour obtenir des renseignements sur ces corrélations, le plus simple est de considérer une interface discontinue entre les milieux 1 et 2, fluctuant

dans l'espace et dans le temps (cf. figure 1.1(c)). Sa position est repérée par une fonction $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ donnant l'écart de l'interface à sa position moyenne (voir figure 1.5 pour les notations), de sorte que $\langle h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = 0$.

On peut définir une quantité $h(\mathbf{q}_{\parallel})$, homogène à une longueur, telle que $A_{\parallel}h(\mathbf{q}_{\parallel})$ soit la transformée de Fourier de $h(\mathbf{r}_{\parallel})$:

$$h(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{1}{A_{\parallel}} \iint h(\mathbf{r}_{\parallel}) e^{-i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} d^2\mathbf{r}_{\parallel}, \quad (1.37)$$

où A_{\parallel} est l'aire du plan moyen de la surface (on considère ici des interfaces dont la position moyenne est plane, l'aire réelle A de la surface sera donc supérieure à l'aire projetée A_{\parallel}). On retrouve $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ par inversion (cf. annexe C):

$$h(\mathbf{r}_{\parallel}) = \frac{A_{\parallel}}{(2\pi)^2} \iint h(\mathbf{q}_{\parallel}) e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} d^2\mathbf{q}_{\parallel}. \quad (1.38)$$

La fonction décrivant les corrélations de l'interface est la fonction des corrélations de hauteur $\langle h(\mathbf{0})h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$ (dépendant d'une seule variable dans le cas d'une surface isotrope). Il est aisé de voir à partir de (1.38) que le spectre des corrélations de hauteur $\langle h(\mathbf{q}_{\parallel})h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle$ est relié à la transformée de Fourier de la fonction des corrélations de hauteur:

$$\langle h(\mathbf{q}_{\parallel})h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \iint \langle h(\mathbf{0})h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle e^{-i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} d^2\mathbf{r}_{\parallel}. \quad (1.39)$$

Le spectre des fluctuations de hauteur est une quantité à laquelle on peut avoir accès expérimentalement grâce à la diffusion de photons ou de neutrons par la surface.

Relation entre fluctuations de hauteur et fluctuations latérales de densité

Position de l'interface et densité moléculaire sont liées par la relation:

$$\rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}, z) = \overline{\rho_M} + \frac{\Delta\rho_M}{2} \langle \text{sgn}(h(\mathbf{r}_{\parallel}) - z) \rangle, \quad (1.40)$$

où l'on a noté $\overline{\rho_M} = (\rho_M^1 + \rho_M^2)/2$ et $\Delta\rho_M = \rho_M^1 - \rho_M^2$. La fonction signe $\text{sgn}(t)$ vaut -1 si $t < 0$ et 1 si $t > 0$.

Pour une hauteur z donnée on peut définir la fonction de corrélation:

$$\mathcal{G}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}', z) = \langle \rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}', z) \rangle - \langle \rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \rangle \langle \rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}', z) \rangle, \quad (1.41)$$

qui rendra compte exclusivement de corrélations de densité parallèles à l'interface. La statistique de cette famille de fonctions de corrélations est développée par exemple dans la référence 6. Elle est étroitement liée à la statistique des corrélations de hauteur. Ceci peut se voir de manière simple en considérant la projection de \mathcal{G} sur le plan de l'interface:

$$\mathcal{G}_{\parallel}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}') = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz' \mathcal{G}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}) \rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}') \rangle - \langle \rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \langle \rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}') \rangle, \quad (1.42)$$

où:

$$\rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}) = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} \rho_M(\mathbf{r}_{\parallel}, z) dz \quad (1.43)$$

est la quantité de molécules par unité de surface que l'on trouve au point \mathbf{r}_{\parallel} sur une hauteur d de part et d'autre de l'interface. Lorsque $d/2$ est supérieur à la valeur maximale de $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ on obtient, en utilisant la relation (1.40):

$$\rho_M^d(\mathbf{r}_{\parallel}) = d\overline{\rho_M} + \Delta\rho_M h(\mathbf{r}_{\parallel}). \quad (1.44)$$

Pourvu que la longueur d soit choisie assez grande pour que l'intégration dans (1.43) recouvre toute la région interfaciale, on peut donc écrire:

$$\mathcal{G}_{\parallel}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}') = (\Delta\rho_M)^2 \langle h(\mathbf{r}_{\parallel}) h(\mathbf{r}_{\parallel}') \rangle. \quad (1.45)$$

Corrélations de hauteur et corrélations de densité sont donc dans ce cas très étroitement liées.

Profil de densité et largeur d'interface

Il est possible de repasser à une description moyennée en considérant la probabilité $P(z)$ (pour un \mathbf{r}_{\parallel} donné quelconque) de trouver l'interface à une distance z de sa position moyenne. Autrement dit:

$$P(z) = \langle \delta(h(\mathbf{r}_{\parallel}) - z) \rangle. \quad (1.46)$$

Étant donné que position de l'interface et densité moléculaire sont liées par la relation (1.40), le profil moyen de l'interface est obtenu en intégrant:

$$\frac{d\langle \rho_M \rangle}{dz} = -\Delta \rho_M P(z) \quad (1.47)$$

(où l'on a utilisé le fait que la dérivée de la fonction signe $\text{sgn}(t)$, qui vaut -1 si $t < 0$ et 1 si $t > 0$, est la fonction δ). La largeur d'interface peut elle être exprimée grâce au second moment de $P(z)$:

$$\langle h^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 P(z) dz. \quad (1.48)$$

Contrairement aux moments d'ordre supérieurs il est directement accessible expérimentalement (par réflectivité, voir section 1.5.2).

On retrouve ainsi un système dont les caractéristiques (densité, composition,...) varient de manière continue aux environs de l'interface.

1.3 Description théorique d'une interface

1.3.1 Interface de Van der Waals

Le formalisme thermodynamique développé ci-dessus permet de décrire une interface à partir du moment où l'on se donne une énergie interne. Cette approche a été développée par J. D. van der Waals^{7,8} dès la fin du siècle dernier pour les interfaces liquide/vapeur, en partant de l'équation à laquelle il a donné son nom. Elle n'a été étendue aux systèmes binaires (interfaces liquide/liquide) que beaucoup plus tard, en 1958, par J. W. Cahn and J. E. Hilliard.⁹ Elle a depuis été généralisée (par S. Fisk et B. Widom) à des fluides décrits par une catégorie plus large d'équations d'état.¹⁰ Seuls les résultats du modèle simple de van der Waals pour une interface liquide/vapeur sont présentés ici, les références 9 et 10 n'y apportant que de légères modifications.

Dans le cas d'un gaz parfait monoatomique (de chaleur spécifique à volume constant $3R/2$, R étant la constante des gaz parfaits) et homogène, les molécules n'interagissent pas entre elles et la densité d'énergie libre s'écrit (cf. par exemple référence 11):

$$f_{GP} = \rho_M k_B T [\ln(\rho_M \Lambda^3) - 1], \quad (1.49)$$

où $\Lambda = \sqrt{2\pi\hbar^2/mk_B T}$ (m est la masse d'un atome) est la longueur d'onde de de Broglie d'une particule d'énergie $k_B T$.

Dans le cas d'un fluide de van der Waals homogène, caractérisé par un volume exclu bN et des interactions à longue portée définies par:

$$\phi_{att} = -\epsilon^{\text{vdw}} (r_0^{\text{vdw}}/r)^6, \quad (1.50)$$

l'équation (1.49) doit être modifiée. Tout d'abord la densité d'entropie s est diminuée par l'apparition du volume exclu: si N_C^{GP} était le nombre de configurations accessibles au gaz parfait, le nombre de configurations accessibles au gaz de van der Waals est $N_C^{\text{vdw}} = N_C^{GP} \times (V - bN)/V$. Dès lors:

$$-Tds = -T\rho_M k_B \ln \left[\frac{V - bN}{V} \right] = -\rho_M k_B T \ln [1 - b\rho_M]. \quad (1.51)$$

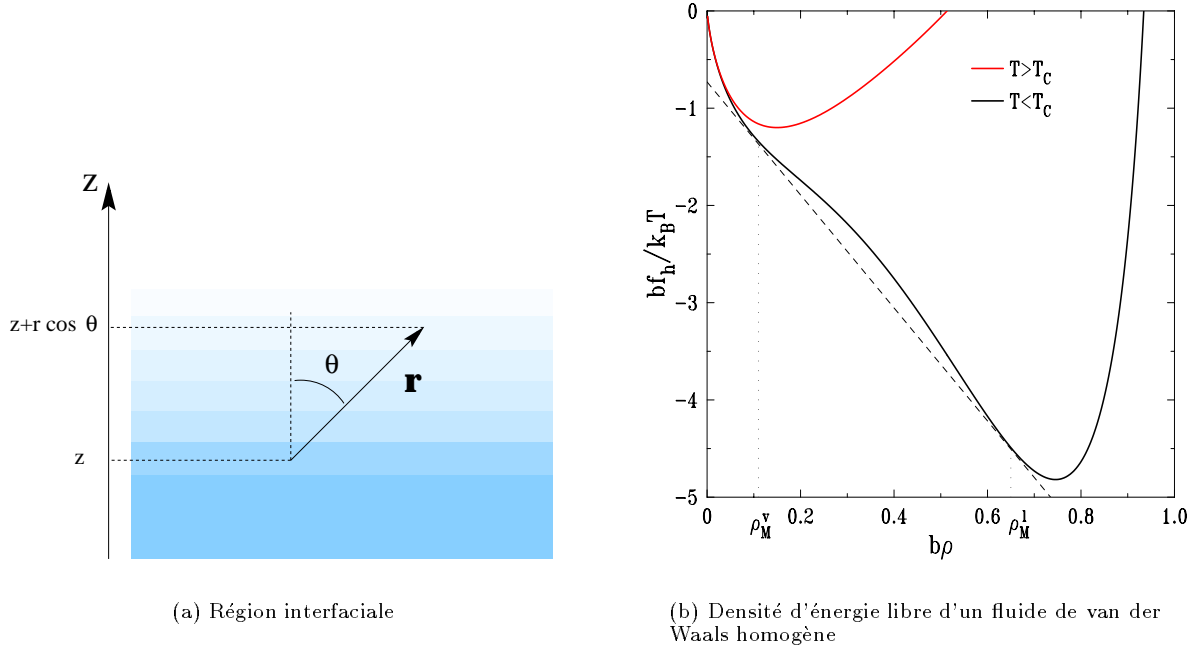


FIG. 1.6 – (a) Définition des paramètres géométriques z , r , θ . (b) Densité d'énergie libre f_h d'un fluide de van der Waals homogène en fonction de sa densité moléculaire ρ_M pour $T > T_c$ et $T < T_c$.

D'autre part la densité d'énergie diminue à cause des interactions à longue portée (qui sont les interaction attractives de potentiel ϕ_{att}):

$$du = \frac{1}{2} \rho_M \iiint_{V-bN} \rho_M \phi_{att}(r) d\mathbf{r} = -a \rho_M^2, \quad (1.52)$$

où l'on a posé $a = 2\pi\epsilon r_0^{\text{vdw}^3}/3$. Les interactions à courtes et à longue portée sont ainsi prises en compte dans deux termes distincts de la densité d'énergie libre qui s'écrit finalement (nous sommes toujours dans le cas d'un fluide homogène):

$$f_h(\rho_M) = \rho_M k_B T \ln \left(\frac{\rho_M \Lambda^3}{1 - b\rho_M} \right) - \rho_M k_B T - a \rho_M^2. \quad (1.53)$$

Si l'on dérive cette expression on retrouve l'équation d'état bien connue:

$$(p + a \rho_M^2)(1 - b\rho_M) = \rho_M k_B T \quad (1.54)$$

(où k_B est la constante de Boltzmann).

L'allure de f_h en fonction de ρ_M (dans le cas d'un fluide homogène) est représentée figure 1.6(b). Pour $k_B T > k_B T_c = 8a/27b$ le système est sous une seule phase, dont la densité est déterminée par le minimum de $f_h(\rho_M)$. Pour $k_B T < k_B T_c$, $f_h(\rho_M)$ présente un point d'inflexion: on a alors coexistence entre une phase liquide et une phase vapeur de même potentiel chimique μ et de même pression p , dont les densités respectives ρ_M^l et ρ_M^v sont déterminées par la méthode de la double tangente. Cette dernière a pour équation:

$$f_t(\rho_M) = f_h^v - (\rho_M - \rho_M^v) \frac{f_h^v - f_h^l}{\rho_M^l - \rho_M^v}. \quad (1.55)$$

On peut remarquer que dans le cas d'un modèle de sphères dures, qui revient à prendre $a = 0$, le dernier terme de (1.53) s'annule, et $T_c = 0$. Il n'y a jamais coexistence de phase.

Qui dit coexistence de phase dit interface. Supposons que l'on ait une interface dans un plan (x, y) . Près de cette interface, la densité moléculaire varie selon z , et il faut réécrire l'équation (1.52):

$$du(z) = \frac{1}{2} \rho_M(z) \iiint_{V-bN} \rho_M(z + r \cos \theta) \phi_{att}(r) d\mathbf{r}, \quad (1.56)$$

où $r \cos \theta$ est la différence de hauteur entre les deux particules considérées (voir figure 1.6(a) pour la définition des paramètres géométriques). Le calcul de l'intégrale se fait en développant ρ_M en z :

$$\rho_M(z + r \cos \theta) = \rho_M(z) + r \cos \theta \rho'_M(z) + r^2 \cos^2 \theta / 2 \rho''_M(z), \quad (1.57)$$

et donne:

$$du(z) = -a \rho_M^2 + \frac{1}{2} c \rho_M(z) \rho''_M(z), \quad (1.58)$$

où:

$$c = -\frac{1}{6} \iiint r^2 \phi_{att}(r) d\mathbf{r}. \quad (1.59)$$

La densité d'énergie libre aux environs de l'interface est donc:

$$f(\rho_M(z)) = f_h(\rho_M) - \frac{1}{2} c \rho_M(z) \rho''_M(z). \quad (1.60)$$

En se plaçant dans la convention de Gibbs (on utilise pour une fonction g quelconque la notation $g^{l,v}(z) = g^l$ pour $z < 0$ et g^v pour $z > 0$):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho_M(z) dz = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_M^{l,v}, \quad (1.61)$$

et la tension de surface peut être calculée comme excès de surface de l'énergie libre (formule (1.14)), à savoir:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f_h(\rho_M(z)) - \frac{1}{2} c \rho_M(z) \rho''_M(z) - f_h^{l,v} \right] dz. \quad (1.62)$$

En utilisant l'égalité (1.61) et l'expression (1.55) définissant la double tangente f_t on voit que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f_h^{l,v} dz = \int_{-\infty}^{+\infty} f_t(\rho_M(z)) dz. \quad (1.63)$$

En effectuant alors une intégration par partie pour le deuxième terme de (1.62) on arrive à:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[f_h(\rho_M(z)) + \frac{1}{2} c \rho_M'^2(z) - f_t(\rho_M(z)) \right] dz, \quad (1.64)$$

où $f_t(\rho_M)$ est l'équation de la double tangente (cf. figure 1.6(b)). En introduisant $\mathcal{W}(\rho_M) = f_h(\rho_M) - f_t(\rho_M)$, écart entre la densité d'énergie libre du système homogène et la double tangente, (1.64) se réécrit:

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\mathcal{W}(\rho_M(z)) + \frac{1}{2} c \rho_M'^2(z) \right] dz. \quad (1.65)$$

La minimisation de cette expression au moyen des équations de Lagrange⁹ permet d'accéder au profil de l'interface (représenté figure 1.7) par:

$$\mathcal{W}(\rho_M) = \frac{c}{2} \left(\frac{d\rho_M}{dz} \right)^2, \quad (1.66)$$

qui, après intégration, et moyennant certaines approximations (valables lorsque l'on est proche du point critique), donne pour la masse volumique un profil en tangente hyperbolique:

$$\rho(z) = \bar{\rho} + \frac{\Delta\rho}{2} \tanh\left(\frac{2z}{d}\right). \quad (1.67)$$

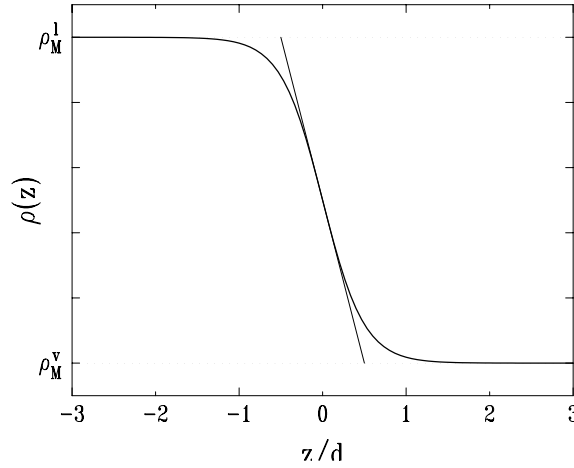


FIG. 1.7 – Profil en tangente hyperbolique d'une interface entre un liquide et un gaz de van der Waals (ligne continue, équation (1.67)).

On peut montrer^{9,12} que, près du point critique, la largeur de l'interface d est de l'ordre de la longueur de corrélation commune aux deux fluides: $d \simeq 4\xi$. Cette relation doit être également valable loin du point critique, lorsque ξ dans le liquide n'est plus que de l'ordre d'un rayon moléculaire. Ce résultat est très important et montre que dans cette vision des choses la nature de l'interface est liée à celle des fluctuations de densité des fluides.

Une fois le profil d'interface déterminé, on peut simplifier l'expression (1.62):

$$\gamma = c \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{d\rho}{dz} \right)^2 dz = \sqrt{2}c \int_{\rho_M^v}^{\rho_M^l} \sqrt{-\mathcal{W}(\rho_M)} d\rho_M. \quad (1.68)$$

On voit que plus l'attraction entre les molécules est forte, plus le facteur c est important, et plus la tension de surface est grande. Ceci est bien sûr dû au fait que l'origine de la tension de surface doit être trouvée dans les interactions moléculaires.

1.3.2 Modèle d'ondes capillaires

Le modèle d'ondes capillaires introduit par F. P. Buff, R. A. Lovett, et R. H. Stillinger¹³ en 1965 propose une description statistique de l'interface liquide/vapeur basée sur les fluctuations de hauteur dues à l'agitation thermique.

Hamiltonien d'interface

On commence par évaluer la densité d'énergie interfaciale f^S (énergie libre F^S par unité de surface) :

$$f^S = \frac{1}{A_{\parallel}} \iint_{A_{\parallel}} d^2 \mathbf{r}_{\parallel} \left[\frac{\Delta \rho g}{2} h(\mathbf{r}_{\parallel})^2 + \gamma \sqrt{1 + (\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2} \right]. \quad (1.69)$$

Le premier terme correspond à l'énergie potentielle de gravitation du système, et le deuxième est dû à la tension de surface: il est en conséquence proportionnel à γ et à l'aire réelle de l'interface. Dans le cas d'une interface plane ($h(\mathbf{r}_{\parallel}) = 0$), on retrouve $f^S = \gamma$. On regarde ensuite la correction à f^S apportée par une petite déformation de l'interface. Un développement de la racine au premier ordre en $\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel})$ donne:

$$\mathcal{H}^S = f^S - \gamma \simeq \frac{1}{2A_{\parallel}} \iint_{A_{\parallel}} d^2 \mathbf{r}_{\parallel} [\Delta \rho g h(\mathbf{r}_{\parallel})^2 + \gamma (\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2]. \quad (1.70)$$

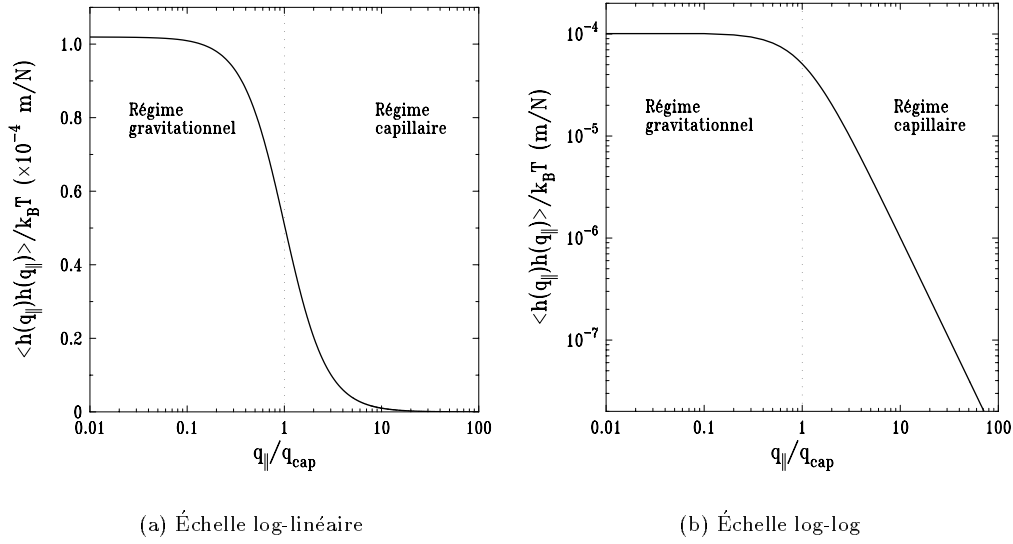


FIG. 1.8 – Spectre des corrélations de hauteur d'une interface liquide simple, calculé grâce au modèle d'ondes capillaires (pour une aire A_{\parallel} unité).

La quantité \mathcal{H}^S est un hamiltonien effectif de l'interface. La donnée de ce hamiltonien, reposant sur la forme phénoménologique (1.69) de l'énergie de surface et sur le développement au premier ordre de la racine carrée, est la base de la théorie d'ondes capillaires. De très nombreuses propriétés peuvent être déduites à partir de (1.70).

Ondes capillaires

Si l'on passe dans l'espace de Fourier en utilisant la transformée de $h(\mathbf{q}_{\parallel})$ (équations (1.37) et (1.38)), les différents modes se découpent (grâce à l'approximation faite en développant la racine dans l'expression (1.69)) et l'on obtient dans la limite thermodynamique:

$$\mathcal{H}^S = \iint \mathcal{H}^S(q_{\parallel}) d^2 \mathbf{q}_{\parallel}, \quad (1.71)$$

où $\mathcal{H}^S(q_{\parallel})$ est l'énergie d'un mode de vecteur d'onde q_{\parallel} et d'amplitude $h(q_{\parallel})$ (et non plus une énergie par unité de surface comme \mathcal{H}^S):

$$\mathcal{H}^S(q_{\parallel}) = \frac{A_{\parallel}}{2} [\Delta \rho g + \gamma q_{\parallel}^2] h(q_{\parallel}) h(-q_{\parallel}). \quad (1.72)$$

Toujours grâce à l'approximation effectuée pour passer de (1.69) à (1.70), on aboutit à un hamiltonien $\mathcal{H}^S(q_{\parallel})$ gaussien (ne possédant pas de terme en h d'ordre plus élevé que h^2), ce qui permet, en utilisant la statistique de Maxwell-Boltzmann, d'arriver à des expressions que l'on sait calculer analytiquement. On peut par exemple calculer l'amplitude carrée moyenne $\langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle$ des modes de vecteur d'onde q_{\parallel} . On obtient¹⁴:

$$\langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta \rho g + \gamma q_{\parallel}^2}. \quad (1.73)$$

On arrive ainsi à une équipartition de l'énergie thermique entre les modes, c'est-à-dire qu'un mode de vecteur d'onde q_{\parallel} donné possède en moyenne une énergie $\mathcal{H}^S(q_{\parallel}) = k_B T/2$ (équations (1.72) et (1.73)).

La représentation du spectre des fluctuations de hauteur obtenue dans ce cadre est donnée figure 1.8. On voit apparaître deux domaines distincts, chacun correspondant à une énergie des fluctuations dominée

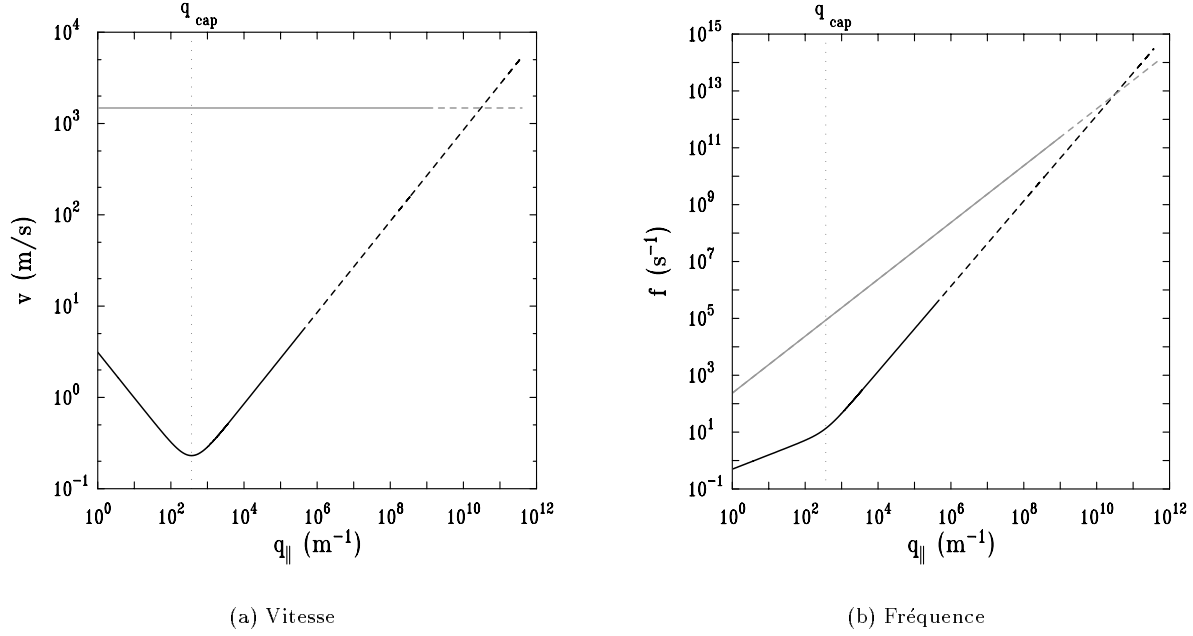


FIG. 1.9 – Vitesse (a) et fréquence (b) des ondes de surface de l'eau en fonction de leur vecteur d'onde (lignes noires). Les mêmes quantités sont tracées pour les ondes sonores présentes dans le volume pour comparaison (lignes grises). Les lignes continues indiquent, par opposition aux lignes en pointillés, les régions où la relation de dispersion (1.75) a été vérifiée expérimentalement pour l'eau. Les valeurs numériques des différents paramètres utilisés sont données dans l'annexe B.

par un phénomène différent: à faibles vecteurs d'onde par la gravité (régime gravitationnel), et à grand vecteurs d'onde par la tension de surface (régime capillaire). Ces deux domaines sont délimités par un vecteur d'onde de coupure:

$$q_{\text{cap}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g}{\gamma}} = \frac{1}{l_{\text{cap}}} \quad (1.74)$$

qui est l'inverse de la longueur l_{cap} appelée longueur capillaire, et égale à quelques mm dans le cas de l'eau à température ambiante (cf annexe B).

Pour $q_{\parallel} > q_{\text{cap}}$ les ondes de surface sont appelées ondes capillaires. Dans le régime capillaire le spectre est proportionnel à $1/\gamma q_{\parallel}^2$. Cette propriété importante des interfaces liquides a été vérifiée expérimentalement par diffusion de surface de lumière¹⁵ pour des vecteurs d'onde de l'ordre de $10^4 - 10^5 m^{-1}$ et de rayons x^{16-18} pour des vecteurs d'onde de l'ordre de $10^7 - 10^8 m^{-1}$. Ce point sera détaillé dans le chapitre 5.

Equation de dispersion

La relation de dispersion d'une onde de surface régie par la gravité et la tension de surface a été calculée par Lord Kelvin en 1871. Elle s'écrit, si l'on ne tient pas compte de la dissipation due à la viscosité des fluides:

$$\gamma q_{\parallel}^3 + \Delta\rho g q_{\parallel} = \rho\omega^2, \quad (1.75)$$

ω étant relié à la vitesse v et la fréquence f des ondes par $\omega = 2\pi f = q_{\parallel} v$. Cette relation a été vérifiée par diffusion de lumière inélastique,^{15, 19-21} pour différents liquides dont l'eau, jusque vers $q_{\parallel} = 10^5 m^{-1}$. Pour l'hélium 4 elle a pu être vérifiée par diffusion de neutrons inélastique²² jusqu'à $q_{\parallel} = 0.5 \times 10^{10} m^{-1}$ (ceci est rendu possible par la très basse viscosité de l'hélium, les ondes capillaires, ou ripples dans le

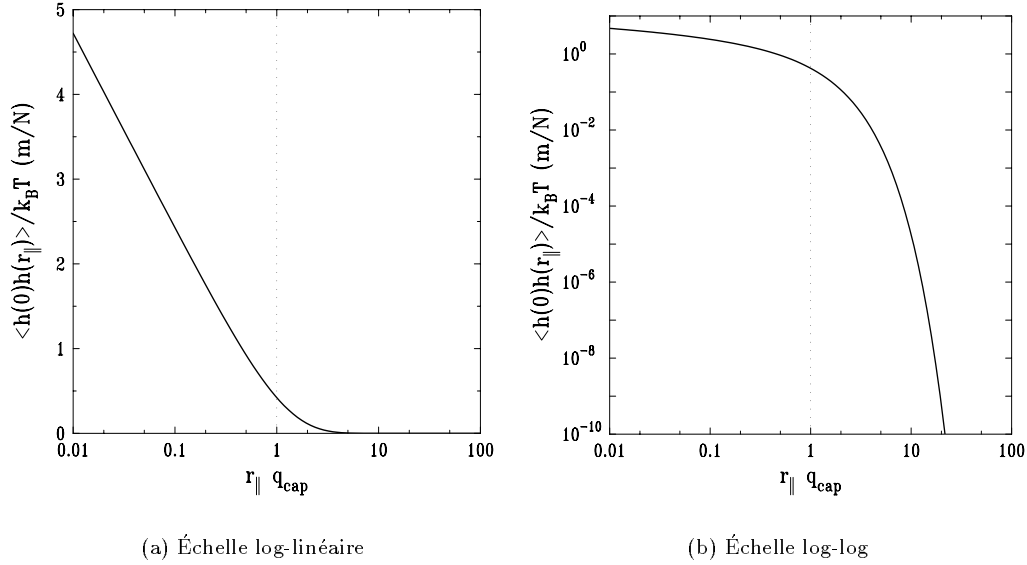


FIG. 1.10 – *Fonction des corrélations de hauteur du modèle d'ondes capillaires pour une interface liquide simple (et pour une aire A_{\parallel} unité).*

language de la physique des très basses températures, sont donc très peu atténuées et peuvent être vues en diffusion inélastique). Au delà de cette limite des corrections quantiques doivent être prises en compte.

Les deux quantités v et f sont tracées pour l'eau en fonction du vecteur d'onde q_{\parallel} sur la figure 1.9, et comparées à la vitesse et à la fréquence des ondes sonores se propageant dans le volume. Les deux régimes (ondes de gravité, ondes capillaires) se distinguent nettement. Les zones où la validité de la relation de dispersion (1.75) a été vérifiée expérimentalement pour l'eau est indiquée en lignes continues. Pour les ondes sonores, il a été montré, par diffusion inélastique de rayons x,²³ qu'elle cesse d'être valable aux alentours de $q_{\parallel} \simeq 10^9 \text{ m}^{-1}$, des phénomènes de relaxation des liaisons entre molécules entrant alors en jeu: la propagation du son se fait alors à une vitesse près de deux fois supérieure à sa vitesse basse fréquence. Les lignes en pointillés ne sont donc tracées que de manière indicative, sachant que dans ces régions l'équation de dispersion est peut être légèrement modifiée. On peut cependant penser que la relation de dispersion des ondes de surface reste valable jusque vers $q_{\parallel} \simeq 10^9 \text{ m}^{-1}$ comme celle des ondes de volume.

Fonctions des corrélations de hauteur

La fonction des corrélations de hauteur (représentée figure 1.10) est obtenue par transformée de Fourier inverse de $A_{\parallel} \langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle$ (cf. (1.73):

$$\langle h(0)h(r_{\parallel}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \times K_0(r_{\parallel} q_c), \quad (1.76)$$

où K_0 est la fonction de Bessel de seconde espèce d'ordre 0. On voit que lorsque $r_{\parallel} \rightarrow 0$ la fonction de corrélation diverge logarithmiquement. Ceci est une conséquence directe de la dépendance en $1/q_{\parallel}^2$ du spectre à grands vecteurs d'onde.

Largeur et profil d'interface

La rugosité σ de l'interface, qui donne une estimation de la largeur d'interface dans le modèle d'ondes capillaires, est obtenue en faisant la somme de l'amplitude carrée moyenne de tous les modes accessibles

(une autre définition de la même quantité a déjà été donnée équation (1.48)):

$$\sigma^2 = \langle h^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{(2\pi)^2} \iint \frac{k_B T}{\Delta\rho g + \gamma q^2} d\mathbf{q}_{\parallel} = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \int \frac{q_{\parallel}}{q_{\text{cap}}^2 + q_{\parallel}^2} dq_{\parallel}. \quad (1.77)$$

Cette intégrale est divergente à cause des modes de grand vecteurs d'onde: on parle alors de divergence ultraviolette. Ceci est physiquement inacceptable puisque l'on sait qu'une interface liquide soumise à l'action d'un champ de gravité (ce que l'on a supposé ici, le champ de gravité introduisant la coupure à petits vecteurs d'ondes $q_{\parallel} < q_{\text{cap}}$ qui empêche les divergences infrarouges) est localisée. Le paradoxe est résolu de la manière habituelle, en remarquant que, de la même manière que les modes pour lesquels $q_{\parallel} < \pi/\sqrt{A_{\parallel}}$ sont exclus à cause de la taille finie de l'interface, ceux pour lesquels $q_{\parallel} > \pi/r_0$ sont exclus à cause de la nature discrète des molécules (r_0 étant de l'ordre d'un rayon moléculaire). On a donc en réalité:

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{4\pi\gamma} \left[\ln \left(q_{\text{cap}}^2 + q_{\parallel}^2 \right) \right]_{q_{\min}}^{q_{\max}}, \quad (1.78)$$

où $q_{\min} = \pi/\sqrt{A_{\parallel}}$: les divergences infrarouges que l'on aurait si $g \rightarrow 0$ sont de toute manière évitées à cause de la taille finie de l'interface. Il est plus difficile de définir la valeur exacte de q_{\max} , vecteur d'onde au delà duquel il n'est plus possible d'exciter d'ondes capillaires A cause de la taille finie des molécules (de diamètre r_0), il est possible d'affirmer que $q_{\max} < \pi/r_0$. Buff, Lovett et Stillinger ont proposé de prendre $q_{\max} \simeq \pi/d$ (d étant la largeur intrinsèque de l'interface). Ceci reste seulement une estimation, basée sur le fait que l'on s'attend, lorsque la déformation de l'interface devient de l'ordre de la largeur intrinsèque de l'interface, à ce que le modèle d'ondes capillaires, qui néglige justement cette largeur intrinsèque, ne soit plus valable. En pratique on aura souvent $q_{\min} \ll q_{\text{cap}}$ et dans tous les cas $q_{\max} \gg q_{\text{cap}}$ ce qui permet de réécrire (1.78)

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left[\frac{q_{\max}}{q_{\text{cap}}} \right]. \quad (1.79)$$

Notons cependant que dans le cas des simulations moléculaires la taille des systèmes est toujours telle que $q_{\min} > q_{\text{cap}}$. On doit donc remplacer q_{cap} par q_{\min} dans l'expression précédente, ce qui amène à une valeur de σ^2 qui va dépendre de la taille du système simulé. Notons également que les expériences de réflectivité, qui permettent de mesurer σ^2 , ne sont pas sensibles aux modes capillaires pour lesquels $q_{\min} < q_{\parallel} < q_{\min}^{\text{exp}}$, où q_{\min}^{exp} est un vecteur d'ondes qui dépend de la résolution de l'expérience. Il faut alors remplacer q_{\min} par q_{\min}^{exp} dans l'expression précédente, et on voit que la rugosité que l'on mesure n'est donc pas (1.79) mais dépend des conditions expérimentales.

Le profil de l'interface est retrouvé en considérant la probabilité $P(z)$ définie par (1.46). Le calcul est fait de manière détaillée dans la référence 24. On arrive à:

$$P(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-z^2/2\sigma^2}. \quad (1.80)$$

Il découle de (1.47) que le profil de densité prend alors la forme d'une fonction erreur:

$$\rho(z) = \bar{\rho} - \frac{\Delta\rho}{\sqrt{2\pi}\sigma} \int_0^z e^{-z'^2/2\sigma^2} dz' = \bar{\rho} - \frac{\Delta\rho}{2} \text{erf}\left[\frac{z}{\sqrt{2}\sigma}\right]. \quad (1.81)$$

La largeur de l'interface dépend donc, dans le modèle d'ondes capillaires de la rugosité moyenne σ due aux fluctuations de l'interface. On parle alors de largeur statistique de l'interface, ou tout simplement de rugosité. Cette quantité est qualitativement différente de la largeur intrinsèque de l'interface, qui serait la largeur locale du profil de densité perpendiculairement à la position instantanée de l'interface. Le problème de la coexistence entre largeur intrinsèque et largeur statistique sera posé dans la section suivante.

Le modèle d'ondes capillaires aboutit à une largeur d'interface qui diverge proportionnellement à $\sqrt{-\ln g}$ si la constante de gravité g tend vers 0 (pour une interface d'aire infinie), ou proportionnellement à $\sqrt{\ln A_{\parallel}}$ si l'aire A_{\parallel} de l'interface tend vers l'infini (pour $g = 0$). Ceci à cause de la dépendance

logarithmique de σ^2 à q_{\min} (voir équation (1.77)). Cette caractéristique qui, nous le verrons dans la section 1.5, est vérifiée expérimentalement, n'est pas prédite par la théorie de van der Waals. Si l'on ajoute à cela que les valeurs de largeur d'interface prédites par le modèle d'ondes capillaires sont beaucoup plus proches des valeurs expérimentales que celles prédites par le modèle de van der Waals, on comprendra que la théorie d'ondes capillaires soit la plus utilisée pour décrire une interface.

1.3.3 Au delà du modèle d'ondes capillaires.

Le modèle d'ondes capillaires présente cependant trois défauts importants. Le premier est que, s'il est clair qu'au delà de $q_{\parallel} = \pi/r_0$ il ne peut plus exister d'ondes capillaires à cause de la taille finie des molécules, la valeur du vecteur d'onde q_{\max} jusqu'auquel il existe réellement des ondes capillaires reste mal définie (voir référence 25 pour une discussion détaillée). Ceci est lié au fait que le modèle d'ondes capillaires ne s'appuie pas sur les propriétés microscopiques du système, et qu'il est incapable de prédire quelle est la structure de l'interface lorsque l'on approche des échelles comparable à la longueur de corrélation dans le volume (quelques diamètres moléculaires pour des températures suffisamment inférieures à la température critique). Le second problème provient du fait que le modèle d'ondes capillaires ne prend pas en compte les variations de densité dans le volume des fluides. Il s'en affranchit en supposant que $q_{\max} \sim 1/\xi$ (puisque $\xi \sim d$) ce qui, plutôt que de fournir un q_{\max} légitime, fixe la limite de validité du modèle à des échelles supérieures à la longueur de corrélation ξ . Le troisième problème réside dans l'introduction phénoménologique de γ dans le hamiltonien \mathcal{H}^S , sans qu'il soit très clair si cette tension de surface correspond à une tension de surface microscopique, thermodynamique, ou encore à celle mesurée expérimentalement. Ceci a été discuté par Kayser,¹⁴ et va déboucher sur le problème de la renormalisation de la tension de surface. Nous allons maintenant examiner différentes théories qui ont essayé de s'affranchir de l'un et/ou l'autre de ces problèmes, dans un ordre chronologique.

Conciliation entre modèle d'ondes capillaires et largeur intrinsèque de l'interface

Pour éviter d'avoir à considérer une interface discontinue, J.D. Weeks^{24, 26} a proposé de découper le système en colonnes verticales de côté 2ξ et infiniment étendues selon z . A l'intérieur de chaque colonne l'interface possède un profil intrinsèque de densité avec une largeur qui est de l'ordre de ξ , pour laquelle on peut définir une surface de Gibbs (cf. section 1.2.1) dont la position sera considérée comme étant celle de l'interface. La fonction $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ qui en découle est ensuite traitée par le modèle d'ondes capillaires. Il en résulte une interface gouvernée par les fluctuations de hauteur de l'interface (ondes capillaires) aux grandes échelles (supérieures à la longueur de corrélation ξ dans le volume) et par les fluctuations de densité du volume aux petites échelles. Les prédictions de ce modèle sont très peu différentes de celles du modèle d'ondes capillaires initial: la divergence de l'interface pour $g \rightarrow 0$ ou $A_{\parallel} \rightarrow \infty$ est conservée, la largeur d'interface reste la même, le profil est juste convolué par un profil en tangente hyperbolique de van der Waals (ce qui le modifie très peu puisque la largeur du profil de van der Waals est très inférieure à celle du profil statistique). La description à petite échelle est plus satisfaisante, puisqu'elle ne consiste plus en un profil de l'interface abrupt. Par contre la transition entre petites échelles et grandes échelles se fait de manière artificielle, grâce à un q_{\max} supposé de l'ordre de π/ξ . L'amélioration par rapport au modèle d'ondes capillaires est donc en quelque sorte simplement intellectuelle. De plus la description reste, une fois de plus, phénoménologique.

Renormalisation

La tension de surface thermodynamique est définie par:

$$\gamma = (\partial F^S / \partial A)_{V, T, N}. \quad (1.82)$$

Elle peut être calculée pour un système donné, après que l'état de celui-ci ait été déterminé par minimisation de la fonction (ou de la fonctionnelle) voulue. C'est par exemple ce que nous avons fait en suivant les traces de van der Waals, aboutissant pour γ à l'expression (1.68), qui dépend de l'état du système.

Lorsque l'énergie libre F^S peut être exprimée en fonction de paramètres ne dépendant pas de l'état du système (par exemple, dans l'approche de van der Waals, F^S dépend de la forme du potentiel d'interaction), le calcul de γ peut se faire sans ambiguïté. Mais dans le modèle d'ondes capillaires, l'énergie F^S de la surface dépend des fluctuations de position de la surface :

$$F^S = \gamma A + \sum \mathcal{H}^S(q_{\parallel}), \quad (1.83)$$

qui dépendent à leur tour de la tension de surface. L'équation (1.82) n'est alors plus une simple définition de γ , mais une équation différentielle qu'il va falloir résoudre. La tension de surface n'est dans ce cas pas une constante, mais une fonction de q_{\parallel} . En effet, F^S va dépend du nombre de modes sur lequel se fait la sommation de l'expression (1.83): la tension de surface $\gamma(q_{\parallel})$ associée à une déformation de vecteur d'onde q_{\parallel} sera calculée en ne tenant compte que des modes de vecteur d'onde $q'_{\parallel} > q_{\parallel}$.

Tout ceci est expliqué par Kayser (référence 14), qui propose également un calcul explicite de $\gamma(q_{\parallel})$. Cependant, l'expression qu'il obtient dépend à la fois de la valeur de q_{\max} et d'un second paramètre arbitraire (qui correspondant à un découpage vertical des colonnes de Weeks, beaucoup de calculs de renormalisation s'appuient sur le travail de Weeks, qui est utilisé pour découper l'espace et introduire une sommation sur les modes). J. Sengers et J. van Leeuwen²⁷ ont ensuite montré que, en imposant certaines conditions, on pouvait faire disparaître ce second paramètre arbitraire. Leur approche est la suivante.

La tension de surface d'une déformation de vecteur d'onde q_{\max} peut-être calculée comme celle d'un système où les ondes capillaires n'interviennent pas, puisqu'il ne peut pas exister d'onde capillaire pour laquelle $q_{\parallel} > q_{\max}$. Cette tension de surface (notée parfois γ_b à cause de son appellation anglaise: "bare surface tension") est celle que l'on calcule en considérant l'interface plane (calcul fait par exemple par S. Fisk et B. Widom¹⁰). On aura donc $\gamma(q_{\max}) = \gamma_b$. A cause de la symétrie $q_{\parallel} \rightarrow -q_{\parallel}$, γ sera une fonction de q_{\parallel}^2 . Si l'on exige qu'elle soit continue en q_{\max} et que de plus sa dérivée soit nulle en ce point (c'est sur cette dernière exigence que Sengers et van Leeuwen vont plus loin que Kayser) on obtient comme équation différentielle pour $\gamma(q_{\parallel}^2)$:

$$\frac{d\gamma(q_{\parallel}^2)}{dq_{\parallel}^2} = -\frac{1}{8\pi} \ln \left(\frac{q_{\parallel}^2 \gamma(q_{\parallel}^2)}{q_{\max}^2 \gamma_b} \right). \quad (1.84)$$

La tension de surface va diminuer à mesure que la taille des déformations augmente (donc que q_{\parallel} diminue): l'interface est d'autant plus facile à déformer qu'il existe des déformations à plus petite échelle. Les ondes capillaires renormalisent la tension de surface. Au delà de q_{\max} , la tension de surface est considérée comme infinie, puisque l'on n'arrive plus à exciter d'ondes capillaires.

La tension de surface $\gamma_m = \gamma(0)$ est la tension de surface macroscopique qui est mesurée en général (par la méthode de la lame de Wilhelmy par exemple, voir chapitre 2). D'autre part il est possible de calculer γ_b . Le rapport γ_m/γ_b est donc accessible, et va dépendre de q_{\max} : plus q_{\max} sera grand, plus le nombre d'ondes capillaires excitées sera grand, et plus γ_m/γ_b sera faible. Sengers et van Leeuwen donnent l'estimation: $\gamma_m/\gamma_b \simeq 0.82$ (ils utilisent pour cela des lois d'échelles valables seulement près du point critique). Le calcul donne alors $q_{\max} = 2\sqrt{\pi}/(4.8\xi)$.

Ces travaux ont l'immense avantage de clarifier la notion de tension de surface utilisée dans le modèle d'onde capillaire. On voit en particulier que l'existence des ondes capillaires va de pair avec une variation de γ en fonction de l'échelle. Cependant le problème de la coupure moléculaire n'est pas résolu puisque sa détermination s'appuie toujours sur des mesures: si la théorie est exacte on peut obtenir q_{\max} à partir de la mesure de γ_m , de même que si (1.79) donne la largeur exacte de l'interface, on peut obtenir la valeur de q_{\max} à partir de la mesure de σ^2 .

Couplage de modes.

En ne gardant que le premier terme dans le développement de la racine carrée de l'équation (1.69), le modèle d'onde capillaire se place dans une approximation dans laquelle les différents modes sont

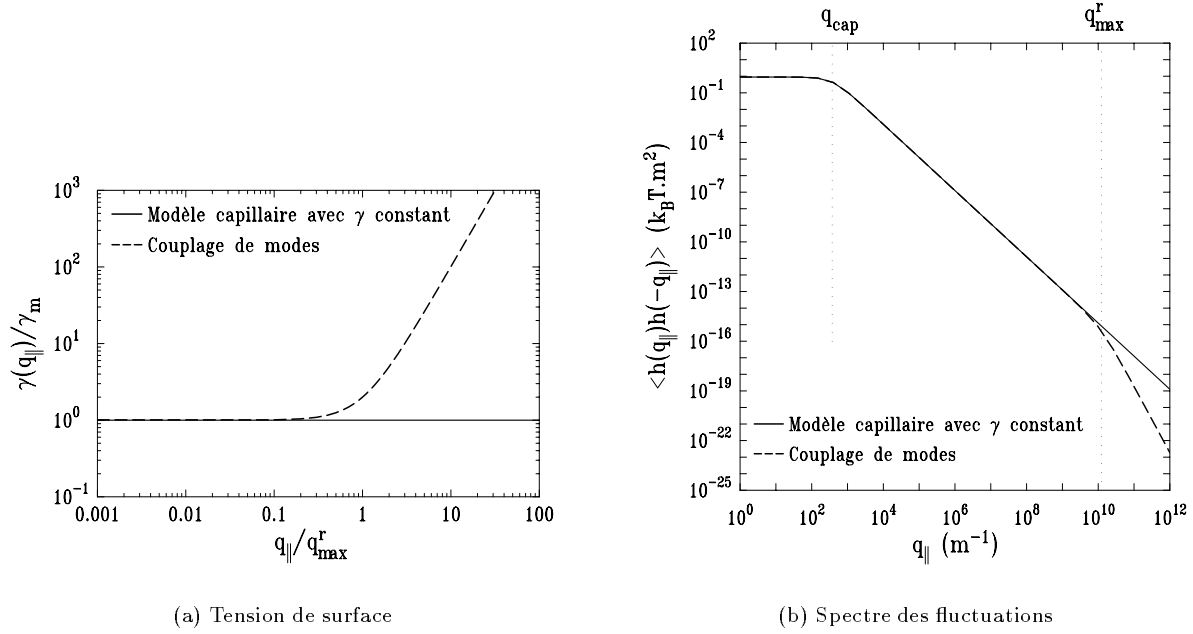


FIG. 1.11 – Modifications apportées à la tension de surface et au spectre des fluctuations de hauteur lorsque l'on tient compte du couplage de modes.

découplés. Les propriétés d'un mode, et en particulier la tension de surface associée à la déformation correspondante de l'interface, ne dépendent donc pas de la présence ou non d'autres modes de plus petite longueur d'onde.

J. Meunier a montré²⁸ qu'il est possible de renormaliser explicitement la tension de surface en développant l'équation (1.69) à l'ordre suivant. On obtient alors:

$$\gamma(q_{\parallel}) = \gamma_m + \frac{3k_B T}{8\pi} q_{\parallel}^2, \quad (1.85)$$

où γ_m est la tension de surface macroscopique. L'allure de $\gamma(q_{\parallel})$ est représentée figure 1.11(b). Le terme proportionnel à q^2 de $\gamma(q)$ donne naissance à un terme proportionnel à q^4 dans le hamiltonien de l'interface (le spectre des fluctuations de hauteur correspondant est représenté figure 1.11(b)), ce qui peut-être interprété comme une faible rigidité de courbure de l'interface liquide/vapeur (cf. chapitre 2), qui ne se fera ressentir qu'à des échelles moléculaires.

Cette manière de faire est très intéressante, car elle fournit une valeur du vecteur d'onde de coupure non arbitraire:

$$q_{\max}^r = \sqrt{\frac{8\pi\gamma_m}{3k_B T}}. \quad (1.86)$$

On obtient ainsi une largeur d'interface finie dans le cadre de la théorie des ondes capillaires, ce qui permet une comparaison directe entre les mesures de largeur d'interface et la théorie des ondes capillaires. Cependant le modèle reste phénoménologique, donc sans justification moléculaire, et bien que fournissant une valeur du vecteur d'onde de coupure, ne cherche pas donner une description exacte de ce qui se passe au-delà.

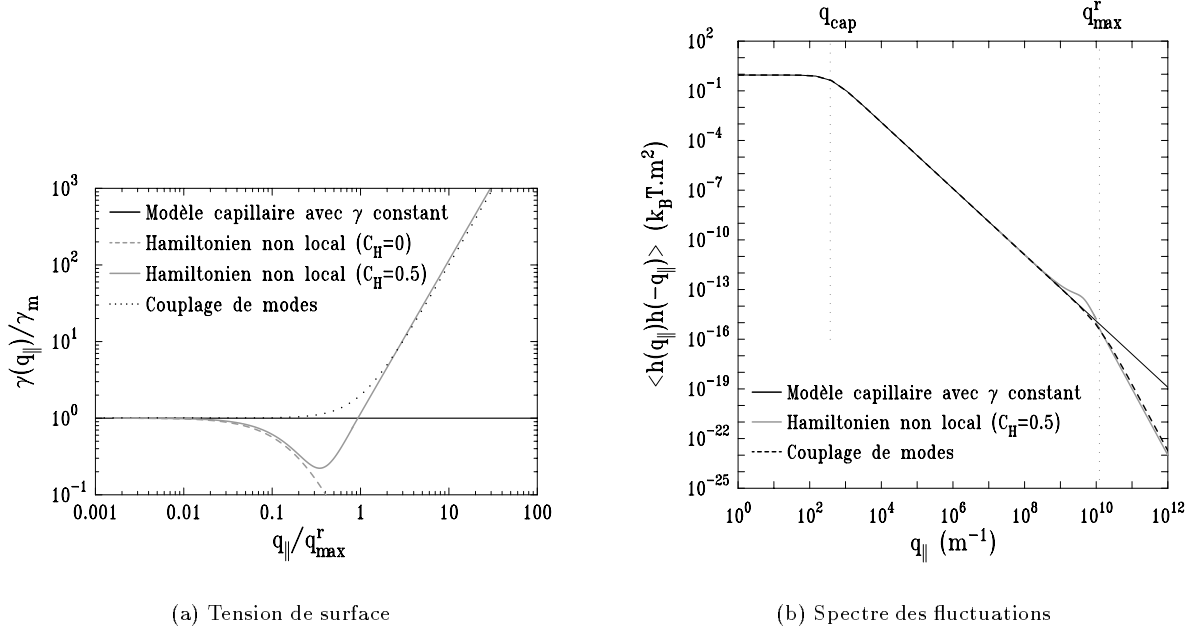


FIG. 1.12 – Modifications apportées à la tension de surface et au spectre des fluctuations de hauteur lorsque l'on tient compte de la portée finie des interactions dans un hamiltonien non local (ici pour $r_0 = 1\text{nm}$ et $\xi = r_0/3$) et du couplage entre la courbure de l'interface et la déformation du profil intrinsèque. Le paramètre C_H quantifie la force de ce couplage: lorsque $C_H = 0$ il n'y a pas de couplage, pour $C_H \neq 0$ on retrouve le même comportement à grands vecteurs d'onde que celui prévu par le couplage de mode. Pour $C_H = 0.5$ on voit que les deux courbes sont presque superposées.

Fonctionnelles de densité, interactions à longue portée, et hamiltonien non local

Le modèle proposé récemment par K. Mecke et S. Dietrich²⁹ (qui introduit plusieurs améliorations par rapport à celui proposé précédemment par M. Napiórkowski et S. Dietrich³⁰) permet de prendre en compte les interactions microscopiques, et aboutit à des prédictions surprenantes. Il consiste à considérer une position d'interface donnée $h(\mathbf{r}_{||})$, qui sera traitée non pas comme la position d'une interface discontinue, mais comme une surface isodensité (par exemple de densité moyenne $\rho(h(\mathbf{r}_{||})) = \bar{\rho}$). À partir de cette contrainte, la densité $\rho(\mathbf{r})$ en chaque point du système est calculée par minimisation du grand potentiel $\Omega\{\rho(\mathbf{r})\}$ qui est ici une fonctionnelle de la densité. Une fois la densité en tout point du système déterminée, l'énergie libre de l'interface associée au profil isodensité $h(\mathbf{r}_{||})$ (d'où l'on tire les expressions de γ et du hamiltonien de surface, cf. équation 1.70) peut être évaluée à partir d'un potentiel d'interaction donné. Cette énergie libre est ensuite utilisée comme hamiltonien effectif de l'interface, à partir duquel sont calculées ses propriétés statistiques.

Effectué explicitement avec un potentiel de van der Waals, le calcul aboutit, dans une approximation gaussienne ne conservant que les termes en $h^2(\mathbf{r}_{||})$, à un hamiltonien non-local. Si l'on essaie de l'écrire sous la forme d'une sommation sur $\mathbf{r}_{||}$:

$$\mathcal{H}_{NL}^S = \frac{1}{A_{||}} \iint_{A_{||}} \mathcal{H}_{NL}^S\{h(\mathbf{r}_{||})\} d\mathbf{r}_{||}, \quad (1.87)$$

on doit considérer une fonctionnelle de densité $\mathcal{H}_{NL}^S\{h(\mathbf{r}_{||})\}$: l'énergie de l'interface en $\mathbf{r}_{||}$ dépend maintenant de la position du reste de l'interface, en tout cas dans un rayon correspondant à la portée des interactions moléculaires considérées.

Dans l'espace de Fourier cependant les différents modes se découpent, et \mathcal{H}_{NL}^S prend la forme:

$$\mathcal{H}_{NL}^S = \frac{A_{\parallel}}{2\pi} \iint \mathcal{H}_{NL}^S(q_{\parallel}) d^2 \mathbf{q}_{\parallel}, \quad (1.88)$$

avec (équation (3.10) de la référence 29):

$$\mathcal{H}_{NL}^S(q_{\parallel}) = \frac{A_{\parallel}}{2} \left[\Delta \rho g + \gamma(q_{\parallel}) q_{\parallel}^2 \right] h^2(\mathbf{q}_{\parallel}). \quad (1.89)$$

Toutes les données sont ainsi prises en compte dans une tension de surface effective $\gamma(q_{\parallel})$, qui n'a pas de forme analytique simple. Elle peut s'écrire:

$$\gamma(q_{\parallel}) = \iint_{-\infty}^{+\infty} \mathcal{C}_{r_0, q_{\parallel}}(z - z') \{ \rho_{\xi, C_H, q_{\parallel}}(z) \rho_{\xi, C_H, q_{\parallel}}(z') \} dz dz', \quad (1.90)$$

où \mathcal{C} est un opérateur (dépendant de la distance intermoléculaire r_0 et du vecteur d'onde q_{\parallel}) agissant sur les profils de densité perpendiculaires à l'interface $\rho(z)$ et $\rho(z')$ calculés pour un vecteur d'onde, une longueur de corrélation et un facteur C_H donné. Le facteur C_H est représentatif du couplage entre courbure de l'interface et distorsion du profil de densité, et doit dépendre du liquide que l'on considère. Les seules contraintes à son sujet sont qu'il doit être compris entre 0 et 1. L'allure de $\gamma(q_{\parallel})$ est représentée figure 1.12(a) (et l'allure du spectre des fluctuations de hauteur correspondant figure 1.12(b)). Trois comportements peuvent être dégagés:

- A grand vecteur d'onde, c'est un terme en q_{\parallel}^2 qui domine le comportement de $\gamma(q_{\parallel})$. Il provient directement de la déformation du profil intrinsèque causé par la courbure de l'interface et dépend donc fortement du coefficient C_H , et de la courbure de l'interface (d'où sa dépendance en q_{\parallel}^2). Ce terme est équivalent à celui introduit par J. Meunier, et apparait comme une conséquence naturelle du couplage entre profil intrinsèque et ondes capillaires. Les deux premiers problèmes évoqués au début de la section disparaissent donc en même temps. Cependant l'absence de prédiction théorique sur la valeur de C_H permet seulement une évaluation qualitative du comportement à grand q_{\parallel} .

- Lorsque $q_{\parallel} \rightarrow 0$ $\gamma(q_{\parallel})$ tend vers une valeur macroscopique finie:

$$\gamma_m = \iint_{-\infty}^{+\infty} c_{NL}(z - z') \frac{\partial \rho}{\partial z}(z) \frac{\partial \rho}{\partial z'}(z') dz dz', \quad (1.91)$$

où le coefficient c_{NL} est défini par:

$$c_{NL}(u) = -\frac{1}{2} \iint_0^{\infty} r_{\parallel}^2 \phi_{att}(\sqrt{r_{\parallel}^2 + u^2}) d\mathbf{r}_{\parallel}. \quad (1.92)$$

L'expression (1.91) est à comparer à (1.68): la non localité s'exprime dans la double intégrale sur z . Les dérivées du profil d'interface $\rho(z)$ par rapport à z sont maintenant des dérivées partielles puisque celui-ci dépend également de la courbure de l'interface en \mathbf{r}_{\parallel} .

- La prédiction la plus étonnante de ce modèle provient du comportement de γ aux vecteurs d'onde intermédiaires: un terme négatif (en $-q_{\parallel} \ln q_{\parallel}$), découlant de la non localité du hamiltonien, provoque l'apparition d'un minimum. Cet effet ne pouvait être proposé par aucun autre modèle puisque celui de Mecke *et al.* est le premier à prendre en compte des interactions non locales autrement que dans une approximation de champ moyen (comme dans l'approche de van der Waals débouchant sur l'introduction d'un moment de l'interaction, équation (1.59)).

Dans l'approximation gaussienne le spectre des fluctuations de hauteur peut se calculer à partir de (1.89), et amène à (équartition des modes):

$$\langle h(q_{\parallel}) h(-q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta \rho g + \gamma(q_{\parallel}) q_{\parallel}^2}. \quad (1.93)$$

Ce spectre est représenté figure 1.12(b) pour comparaison avec les spectres prédit par le modèle d'ondes capillaires et le couplage de modes.

En partant des interactions moléculaires et en prenant en compte à la fois un profil intrinsèque et des fluctuations de hauteur de l'interface, le modèle de K. Mecke est le seul pouvant aboutir à une description microscopique, et donc à une description complètement satisfaisante de l'interface. Cependant la discrimination entre ce modèle et le simple modèle phénoménologique d'ondes capillaires n'est pas évidente, puisque la largeur d'interface, souvent utilisée pour départager les différents modèles entre eux, est trop proche de la largeur capillaire pour permettre de le faire dans ce cas (comme dans le cas du modèle de J.D. Weeks). La manière la plus directe d'observer les effets spécifiques prédit par ce modèle serait de mesurer l'énergie de surface γ de l'interface en fonction de q_{\parallel} , qui d'après (1.93) est inversement proportionnelle à $q^2 \langle h(q_{\parallel}) h(-q_{\parallel}) \rangle$ lorsque le terme de gravité est négligeable. L'un des résultats principaux de cette thèse sera de montrer que la diffusion de rayons x, qui donne accès à $\langle h(q_{\parallel}) h(-q_{\parallel}) \rangle$, permet de remonter à $\gamma(q_{\parallel})$ jusqu'à des échelles nécessaires à la discrimination entre les différents modèles (en fait c'est à ce jour certainement la seule méthode qui puisse le permettre), et d'apporter la preuve expérimentale que la théorie décrite dans cette section donne une excellente description de la structure de l'interface jusqu'aux échelles microscopiques.

1.4 Les simulations moléculaires

Les simulations moléculaires permettent d'aller examiner des propriétés (en particulier des propriétés microscopiques) qui ne sont pas accessibles à l'expérience. Elles ont également l'avantage de permettre de faire varier chaque paramètre du problème séparément. Cependant elles s'appuient sur des suppositions parfois difficiles à vérifier: par exemple, pour les simulations d'interfaces liquide/vapeur, la forme du potentiel d'interaction entre molécules. Si la donnée de départ est fausse ou incomplète, la simulation ne reproduira donc que partiellement la réalité.

Le principe d'une simulation moléculaire est de faire évoluer un système contenant un nombre fini de molécules, de manière à ce qu'il explore l'espace des phases. L'évolution du système peut se faire soit de manière aléatoire (méthode de Monte-Carlo), soit en utilisant les équations du mouvement (dynamique moléculaire). Toutes les moyennes d'ensemble peuvent être calculées de cette manière, en effectuant la moyenne sur les configurations prises par le système simulé.

Les premières simulations d'interfaces liquide/vapeur ont été effectuées dans les années 70, au départ pour des liquides correctement décrits par des potentiels de Lennard-Jones, tels que l'Argon.⁶ Dès les années 80, des travaux de simulation ont été effectués sur l'interface eau-air.³¹⁻³⁴ Les molécules polaires et polarisables de l'eau rendent difficile l'utilisation d'un potentiel effectif de paire de forme simple. Ainsi le premier essai de simulation des propriétés volumiques de l'eau, réalisé en 1971 par A. Rahman et F. Stillinger,³⁵ qui utilisait un potentiel moléculaire simple (essentiellement un potentiel de Lennard-Jones auquel a été rajouté un terme d'interactions électrostatiques dépendant de l'orientation respective des molécules), donne des résultats qui ne sont exacts que qualitativement. Des modèles plus satisfaisants ont été proposés depuis pour prendre en compte la complexité des interactions dans l'eau,³⁶⁻³⁸ qui reviennent tous à apporter des corrections au potentiel de Lennard-Jones, dues aux moments dipolaires des molécules d'eau. Ils permettent de simuler les propriétés de volume de l'eau de manière très satisfaisante: toutes les grandeurs qu'il est possible de comparer directement avec l'expérience (densité, facteur de structure, constante diélectrique, coefficient d'autodiffusion,...) sont à présent en très bon accord avec celle-ci. Il faut cependant noter que certains paramètres des modèles utilisés ont justement été ajustés de manière à obtenir des résultats en accord avec l'expérience. La capacité de prédiction des simulations reste donc limitée.

Pour les interfaces, deux données ont longtemps posé problème: la tension de surface et la largeur d'interface. Ce n'est que très récemment que la tension de surface de l'eau, pour laquelle les simulations numériques donnaient systématiquement des valeurs beaucoup trop élevées, a été calculée de manière correcte,³³ en prenant en compte des corrections dues à la longue portée des interactions dipolaires (les

potentiels utilisées dans les simulations sont toujours tronqués, habituellement à partir d'une distance de l'ordre de 10 Å). La largeur d'interface calculée par dynamique moléculaire est toujours trop faible (pour l'eau, au mieux 3 Å à 20°C contre ≈ 3.9 Å expérimentalement). Ceci est dû à un effet de taille finie causé par la petite taille des cellules de simulation (typiquement 20 ou 30 Å de côté pour l'interface), qui interdit de voir les ondes capillaires de longueur d'onde plus de deux fois supérieure à la taille du système, c'est-à-dire celles qui sont en majeure partie à l'origine de la largeur d'interface. Les simulations moléculaires voient donc principalement la largeur intrinsèque de l'interface, légèrement augmentée par les fluctuations de l'interface de très petites longueurs d'onde. En augmentant la taille de la cellule de simulation on augmente donc la largeur de l'interface.^{6, 39}

Les simulations moléculaires ne "voient" donc pas l'ensemble des ondes capillaires, et ne pourront jamais les voir, à moins d'utiliser des cellules de simulation gigantesques. Elles passent de ce fait à côté d'un phénomène essentiel à la compréhension de la nature de l'interface. Cette critique doit cependant être nuancée. D'une part parce qu'il est intéressant d'étudier la largeur intrinsèque, puisque celle-ci, et de manière générale toutes les propriétés de l'interface à l'échelle moléculaire, où les ondes capillaires ne sont plus prédominantes, ne sont pour l'instant pas directement accessibles à l'expérience. D'autre part les simulations devraient être capables de "voir" les ondes capillaires de petites longueurs d'onde (qui ne sont pas les moins intéressantes à étudier, preuve en est la difficile définition de q_{\max}). Elles permettent donc par exemple d'observer des corrélations de densité transverses.^{6, 40} Il est en particulier très intéressant de noter que la référence 40 prévoit que le premier terme correctif à la tension de surface, lorsque l'échelle diminue, est négatif, en accord avec le modèle non local présenté à la section précédente. Elle ne prévoit pas en revanche de coupure moléculaire, ce qui doit pouvoir s'expliquer par le fait que, perpendiculairement à l'interface, le profil de densité y est supposé indéformable, et l'on a vu que c'était justement sa déformation (couplée avec les ondes capillaires) qui amenait, dans le modèle non local, un terme de coupure moléculaire équivalent à celui prévu par le couplage de modes.

Les simulations moléculaires permettent également de prévoir une éventuelle orientation préférentielle des molécules à l'interface. C'est par exemple le cas pour l'eau^{31, 41}: du côté liquide les molécules ont tendance à orienter leur moment dipolaire vers le liquide, tandis que du côté vapeur elles ont tendance à l'orienter vers la vapeur (voir figure 1.13). Ceci reste vrai pour une interface eau/alcane (liquide polaire/liquide apolaire).³²

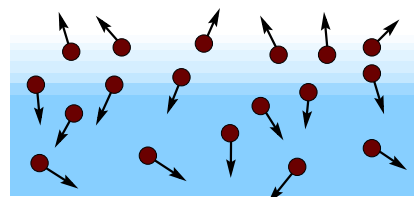


FIG. 1.13 – Schématisation de l'orientation des molécules à l'interface calculée par dynamique moléculaire. L'orientation moyenne de leurs dipôles (figurés par des flèches) varie de 180° lorsque l'on traverse l'interface.

1.5 Méthodes expérimentales d'étude des interfaces

1.5.1 Organisation au sein des liquides: diffusion de volume

En envoyant un faisceau de neutrons ou de rayons x de longueur d'onde λ dans le volume d'un liquide et en mesurant l'intensité diffusée I en fonction du transfert de vecteur d'onde $q = (4\pi/\lambda) \sin \theta$ (cf. figure 1.14), on obtient une fonction $I(q)$ qui, après diverses corrections prenant en compte l'absorption dans le liquide, les effets de polarisation, la géométrie de l'expérience et la diffusion Compton, est directement proportionnelle à $|\mathcal{F}(q)|^2 \mathcal{S}(q)$. $\mathcal{F}(q)$ et $\mathcal{S}(q)$ sont respectivement le facteur de forme moléculaire et le facteur de structure définis page 23. Le facteur de forme peut être déterminé à partir des distances interatomiques mesurées par spectroscopie, ou bien encore par diffusion dans le gaz. On peut donc accéder à $\mathcal{S}(q)$ et ensuite, par transformée de Fourier, à la fonction de distribution radiale $g(r)$. La référence 42 est un article de revue très complet (mais déjà ancien) sur la théorie, les techniques, les problèmes spécifiques, et les résultats de la diffusion dans les liquides.

La connaissance de $g(r)$ fournit beaucoup moins de renseignements sur la structure du liquide que ne le fait la diffraction pour la structure d'un solide. On peut néanmoins tirer de $g(r)$ avec une relativement

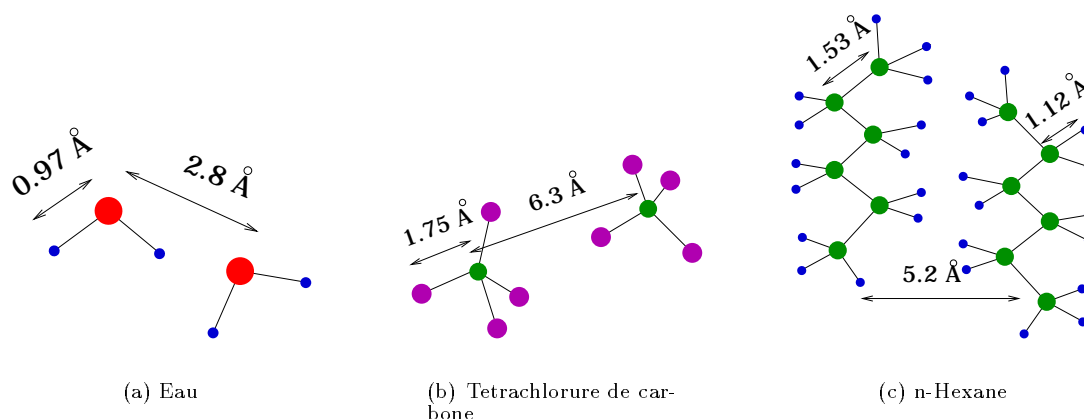


FIG. 1.15 – Longueurs de liaison et distances intermoléculaires pour trois différents liquides.

bonne précision la position et le nombre des premiers et parfois des seconds voisins d'une molécule en regardant la position et l'aire des maxima de la fonction, et avoir une estimation de l'ordre, c'est-à-dire de la longueur de corrélation, en regardant leur largeur.

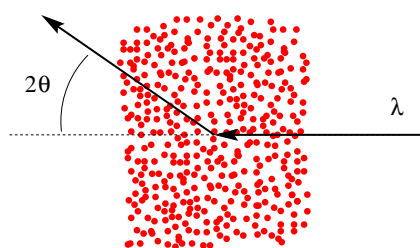


FIG. 1.14 – Schématisation de la géométrie d'une expérience de diffusion dans le volume d'un liquide.

La structure de l'eau a été étudiée par diffusion de rayons x dès les années 30.⁴³ La précision des mesures a depuis été beaucoup améliorée depuis.⁴⁴ Ces expériences mettent en évidence une distance intermoléculaire entre proches voisins de 2.8 Å, et une coordination légèrement supérieure à 4. En deçà de la sphère de première coordination, l'entourage d'une molécule d'eau liquide est donc proche de celui qu'elle aurait dans la glace. Mais dans le liquide, au delà de cette sphère, les corrélations disparaissent très vite. L'eau présente une caractéristique visible d'habitude uniquement dans les fluides conducteurs (métaux liquides ou sels fondus) : le premier pic du facteur de structure est double, comme on peut le voir sur la figure 1.4(b). Ceci

semble être le signe que les interactions mettant en jeu plus de deux molécules sont non négligeables.³ Il a également été suggéré⁴⁵ que le second pic pouvait correspondre à des corrélations de position entre les interstices pouvant exister de manière passagère entre les molécules du liquide.

Dans le tétrachlorure de carbone, pour lequel la coordination est également de 4, la distance intermoléculaire passe à environ 6.3 Å.^{46,47} Le premier pic du facteur de structure est simple, indiquant des interactions moins fortes que dans l'eau, ce qui peut s'expliquer par le fait que la molécule de tétrachlorure de carbone est parfaitement tétraédrique, et qu'elle est donc apolaire.

Les alcanes (C_nH_{2n+2}) sont également formés de molécules apolaires, à cause de la faible polarisabilité des liaisons $C-C$ et $C-H$. Pour les alcanes non-branchés (n-alcanes), il a été montré⁴⁸ que la distance intermoléculaire moyenne d'environ 5.2 Å ne variait pas avec la longueur de chaîne, tandis que le nombre de coordination décroissait régulièrement de 8.4 à 2.1 lorsque l'on passait du n-hexane ($n = 6$) au n-triacontane ($n = 30$). La faible largeur des pics des facteurs de structure indique qu'il existe dans ces liquides un ordre positionnel à courte portée. Il est en fait probable que les molécules soient localement alignées. Quelques degrés au dessus de leur température de solidification ($T = 18.2^\circ C$ pour l'hexadécane), il a d'ailleurs été montré que quelques couches moléculaires étaient cristallisées à l'interface alcane/air.⁴⁹

Les résultats obtenus en diffusion de rayons pour ces trois types de liquides sont résumés de manière schématique figure 1.15.

1.5.2 Largeur d'interface: Ellipsométrie et reflectivité

Reflectivité

Le coefficient de réflexion, dans la direction spéculaire, d'une interface idéale a été calculé par Fresnel et s'écrit⁵⁰:

$$R_F(\theta) = \left(\frac{n_1 \sin \theta - \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \theta}}{n_1 \sin \theta + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \cos^2 \theta}} \right)^2 \quad (1.94)$$

pour un faisceau traversant un milieu d'indice n_1 et se réfléchissant sur un milieu d'indice n_2 avec un angle d'incidence θ (compté à partir de l'interface et non de la verticale). La reflectivité de Fresnel R_F d'une interface est représentée figure 1.16.

Si l'interface n'est pas parfaite, c'est-à-dire si elle est rugueuse et/ou possède un profil de densité intrinsèque, le coefficient de réflexion peut être mis sous la forme approchée:

$$R(\theta) = e^{-\sigma^2 q_z^2} |\Phi(q_z)|^2 R_F(\theta), \quad (1.95)$$

où, pour un faisceau incident de longueur d'onde λ on a:

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta, \quad (1.96)$$

et où $\Phi(q_z)$ est le facteur de structure de l'interface:

$$\Phi(q_z) = \frac{1}{\rho} \int \frac{d\rho(z)}{dz} e^{iq_z z} dz. \quad (1.97)$$

Cette expression, quelle que soit la forme exacte du profil intrinsèque $\rho(z)$, peut être approchée par:

$$|\Phi(q_z)| = e^{-d^2 q_z^2 / 2}. \quad (1.98)$$

On a alors:

$$R(\theta) = e^{-(\sigma^2 + d^2) q_z^2} R_F(\theta), \quad (1.99)$$

où σ est la largeur du profil statistique et d celle du profil intrinsèque. On voit donc que la reflectivité R d'une interface liquide (dont l'allure est représentée figure 1.16 pour comparaison avec celle de Fresnel) donne accès à une estimation de la largeur d'interface.

Des mesures de largeur d'interface par reflectivité ont été effectuées pour l'eau^{16,51,52} et différents autres liquides.^{17,53} Pour de l'eau très pure,⁵² la largeur totale de l'interface eau/air ainsi obtenue est indiscernable de la rugosité calculée avec le modèle d'ondes capillaires ($\sigma \approx 3.9\text{\AA}$ en utilisant l'expression (1.79) avec $K = 3k_B T / (8\pi)$ comme le suggère le couplage de modes). On voit que la contribution dominante à la largeur d'interface provient des ondes capillaires. En fait, pour presque tous les liquides examinés le modèle d'ondes capillaires donne une largeur d'interface très proche de la largeur expérimentale. Il est alors impossible d'estimer la largeur intrinsèque de l'interface correctement. Le choix de q_{\max} est bien sûr crucial lors de l'interprétation des données, ainsi qu'il est précisé dans la référence 53. Si q_{\max} est choisi inférieur à sa valeur limite π/r_0 , l'estimation de la largeur statistique σ diminue, et la largeur intrinsèque que l'on en déduit augmente.

Lorsque l'on s'approche de la température critique T_C du fluide, la longueur de corrélation diverge ($\xi \propto (T_c - T)^{0.63}$), et la tension de surface s'annule (en effet on peut montrer que $\gamma \propto 1/\xi^2$ près du point

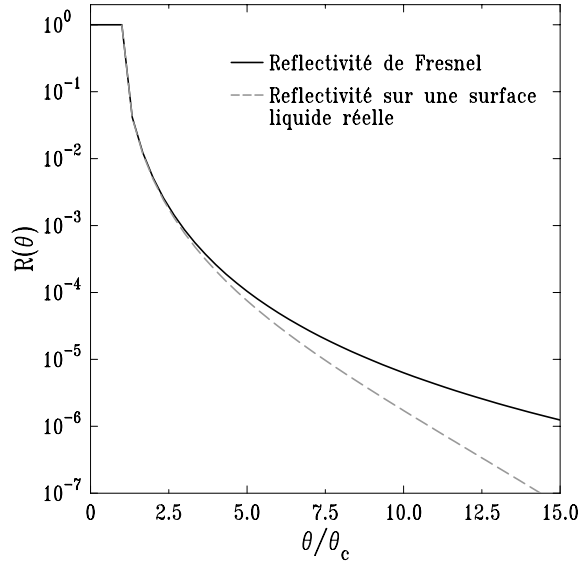


FIG. 1.16 – Reflectivité de Fresnel R_F et reflectivité réelle d'une interface liquide. Les calculs ont été fait dans ce dernier cas pour $\sqrt{\sigma^2 + d^2}/\lambda = 20$ et $\theta_c = 2.6\text{mrad}$.

critique). On s'attend donc à ce qu'à la fois la largeur statistique et la largeur intrinsèque divergent, qui plus est avec le même exposant critique 0.63 (puisque $\sigma^2 \propto 1/\sqrt{\gamma}$). Différentes expériences de réflectivité près du point critique⁵⁴⁻⁵⁶ montrent que la largeur totale de l'interface diverge (avec l'exposant 0.63 attendu), la largeur statistique restant très supérieure à la largeur intrinsèque. Il semblerait pourtant que l'on puisse observer également l'augmentation de cette dernière.⁵⁶

Ellipsométrie

La matrice de réflexion d'une interface est définie de la manière suivante:

$$\begin{pmatrix} E_d^s \\ E_d^p \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} r_{ss} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{pp} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i^s \\ E_i^p \end{pmatrix}, \quad (1.100)$$

où E^s et E^p sont les amplitudes du champ électrique dans les directions s (dans le plan d'incidence) et p (perpendiculaire au plan d'incidence), et où l'on note \mathbf{E}_i le champ électrique incident et \mathbf{E}_d le champ électrique réfléchi.

La technique d'ellipsométrie permet de mesurer le rapport $(r_{ps} + r_{pp})/(r_{ss} + r_{sp})$. À l'angle de Brewster sa partie réelle est nulle, et sa partie imaginaire $\bar{\rho}_B$ (appelée ellipticité) est la somme de deux termes, l'un provenant de l'épaisseur intrinsèque de l'interface ($\bar{\rho}_B^i$) et l'autre de ses fluctuations de hauteur ($\bar{\rho}_B^{cw}$) (une interface idéale possède une ellipticité nulle). Le premier terme se calcule à partir de la formule de Drude³⁹ et s'annule pour un profil d'interface discontinu, et le second est donné par:

$$\bar{\rho}_B^{cw} = -\frac{3\pi}{2\lambda} \frac{n^2 - 1}{\sqrt{n^2 + 1}} A_{\parallel} \iint q_{\parallel} \langle h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle d\mathbf{q}_{\parallel}, \quad (1.101)$$

n étant l'indice du liquide. L'ellipsométrie est donc sensible au moment d'ordre 1 du spectre des fluctuations de hauteur, et non à son moment d'ordre 0 (c'est-à-dire à sa moyenne σ^2) comme la réflectivité. L'importance du vecteur d'onde de coupure q_{\max} est donc plus grande qu'en réflectivité, les modes de grands vecteurs d'onde prennent plus de poids dans (1.101) que dans (1.79). Si l'on suppose que $q_{\max} = q_{\max}^r$, alors le coefficient ellipsométrique $\bar{\rho}_B^{cw}$ peut être déterminé sans paramètre ajustable²⁸:

$$\bar{\rho}_B^{cw} = -\frac{3\pi}{8\lambda} \frac{n^2 - 1}{\sqrt{n^2 + 1}} \sqrt{\frac{8\pi k_B T}{3\gamma}}. \quad (1.102)$$

Dans certains cas⁵⁷ le terme $\bar{\rho}_B^i$ provenant de la largeur intrinsèque de l'interface a été introduit pour interpréter les résultats expérimentaux, tandis que dans d'autres cas^{28, 58} il a pu être négligé, le terme d'ondes capillaires seul étant suffisamment proche du résultat expérimental. Ceci est dû au fait que le calcul du terme capillaire dépend fortement de la valeur que l'on donne à q_{\max} .

Interprétation des résultats

Bien que les différentes expériences fassent apparaître clairement la nécessité d'introduire les ondes capillaires dans une théorie de l'interface pour expliquer la largeur de celle-ci, elles ne peuvent pas tirer de conclusions définitives quand à la pertinence de rajouter à cette description une largeur intrinsèque. Ceci est expliqué dans la référence 55, qui donne une vue d'ensemble des différents résultats expérimentaux dans le domaine. Cette incapacité à trancher est due à l'imprécision sur l'interprétation des données, engendrée par l'introduction arbitraire du paramètre q_{\max} dans le modèle d'ondes capillaires. La connaissance de la forme de γ en fonction de q_{\parallel} , ainsi que de la manière exacte dont la coupure intervient aux alentours de q_{\max} serait essentielle à l'interprétation des mesures de largeur d'interface en réflectivité et en ellipsométrie, et permettrait sans doute de réconcilier leur différentes conclusions.

1.5.3 Orientation des molécules à l'interface: optique non-linéaire

Très récemment, deux techniques d'optique non-linéaire ont été appliquées à l'étude des surfaces liquide/vapeur: la génération de seconde harmonique (SHG) et la génération de sommes de fréquences

(SFG). Ces méthodes permettent de mesurer la susceptibilité non linéaire de l'interface, qui dépend directement de l'orientation des molécules à l'interface. La seconde donne en plus accès au spectre de vibration des molécules de l'interface, ce qui permet de savoir quels sont les groupements fonctionnels qui sont liés et plongent dans le liquide, et quels sont ceux qui sont libres et pointent vers la vapeur.

La génération de seconde harmonique a servi à étudier la décroissance avec la température de la susceptibilité non linéaire de la surface de l'eau⁵⁹ (signe d'une orientation collective des molécules à basses températures). Deux régimes ont ainsi été mis en évidence, l'un où la désorganisation progressive de l'orientation des molécules à l'interface serait due à la perte des liaisons hydrogènes, et l'autre à plus hautes températures où elle serait due au désalignement des dipôles permanents.

La génération de sommes de fréquences a été utilisée pour étudier les interfaces méthanol/vapeur⁶⁰ et eau/vapeur.⁶¹ Dans les deux cas, il a été montré que les molécules s'ordonnaient à l'interface. Le groupement CH_3 des molécules d'éthanol à l'interface est en moyenne orientée vers la vapeur, avec une distribution des orientations individuelles très large. Pour l'eau, les résultats sont encore plus précis, puisque le spectre de vibration du aux groupements OH peut être observé et montre qu'il existe une espèce particulière de molécules à l'interface, pour lesquelles l'un des groupements OH ne forme pas de liaison hydrogène mais pointe vers la vapeur. Ces molécules constitueraient environ 20% de la première couche moléculaire de l'interface à température ambiante. Ces résultats sont en accord avec ceux de la dynamique moléculaire qui prévoit une orientation moyenne des dipôles de cette première couche en direction de la vapeur. Le spectre suggère également qu'une autre espèce de molécules a l'un de ses groupements OH orienté vers le liquide, ce que confirmerait les résultats de dynamique moléculaire (voir figure 1.13).

Chapitre 2

Films de surfactants

Les molécules amphiphiles, ou molécules de surfactant, sont formées de deux parties antagonistes: une tête polaire et une queue apolaire. Lorsqu'elles se trouvent en présence d'un fluide donné, elles peuvent s'organiser en micelles ou en bicouches (paroi des cellules biologiques par exemple), afin de n'être en contact avec lui que par leur extrémité de même polarité. Lorsqu'elles se trouvent en présence d'un mélange binaire fluide polaire/fluide apolaire, elles s'organisent en monocouche à l'interface, en diminuant son énergie. Les bicouches comme les monocouches peuvent avoir une énergie de surface très faible, et former alors toutes sortes de structures possédant une très grande aire interfaciale: phases lamellaires, phases éponges, et microémulsions dans le cas des monocouches. Tous ces systèmes sont dits auto-organisés, car des paramètres comme l'aire totale de l'interface, l'aire par molécule de surfactant à l'interface, et le rapport entre le nombre de molécules de surfactant se trouvant à l'interface et le nombre molécules de surfactant solubilisées dans le volume, ne sont pas contrôlés directement. Dans le cas d'un système ternaire fluide polaire/fluide apolaire/molécules de surfactant pour lequel ces dernières sont peu solubles à la fois dans le milieu polaire et dans le milieu apolaire, il est possible de réaliser des films de Langmuir, c'est-à-dire des films plans dont on contrôle l'aire totale. On peut ainsi faire diminuer l'aire par molécule de surfactant, et on observe alors successivement différentes phases bidimensionnelles: une phase gazeuse, puis une phase liquide, suivies d'une ou plusieurs mésophases (analogues 2d des mésophases observées dans les cristaux liquides, c'est-à-dire possédant un ordre positionnel à courte portée et un ordre orientationnel à longue portée), et éventuellement une ou plusieurs phases cristallines (possédant un ordre positionnel à quasi longue portée). Ces deux dernières catégories de (mésophases), regroupées sous le nom de liquides condensés, sont celles que nous avons étudiées. En effet les molécules sont alors très proches les unes des autres, et ce sont leur structure, leur organisation, et leurs interactions qui gouvernent leurs propriétés élastiques (compressibilité, résistance à la courbure). La diffusion de surface de rayons x permettant de mesurer à la fois les propriétés structurelles et élastiques des films de surfactants, nous nous étions proposé comme but d'essayer de les relier en utilisant cette technique.

Ce chapitre est organisé en quatre sections. Dans la première section, la notion de pression de surface est définie, et la technique expérimentale qui nous a permis de la mesurer est décrite en détail. Dans la seconde section, les propriétés générales des films de Langmuir sont passées en revue, et dans la troisième celles des différents systèmes sur lesquelles nous avons travaillé (films à l'interface eau/air, films à l'interface eau/huile) sont détaillées. La quatrième section est consacrée aux propriétés élastiques des films. L'influence de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur des films (qui est la quantité mesurée en diffusion diffuse de rayons x), est détaillé.

2.1 Pression de surface

2.1.1 Définition de la pression de surface

Définition thermodynamique

Dans le cas d'un système interfacial ternaire la différentielle du grand potentiel s'écrit:

$$d\Omega = -SdT - pdV + \gamma dA - \sum_{i=1}^3 N_i d\mu_i, \quad (2.1)$$

N_i étant le nombre de molécules de type i , et μ_i leur potentiel chimique. Cette expression est à comparer avec l'expression (1.6) donnant $d\Omega$ pour un système à un seul composant. La différentielle du grand potentiel de surface $\Omega^S = \gamma A$ s'écrit à son tour:

$$d\Omega^S = -S^S dT + \gamma dA - \sum_i N_i^S d\mu_i = d(\gamma A), \quad (2.2)$$

d'où l'on tire:

$$d\gamma = - \sum_i \frac{N_i}{A} d\mu_i - \frac{S^S}{A} dT. \quad (2.3)$$

L'énergie d'adsorption des molécules de surfactant étant positive, il en résultera, à température constante, une diminution de la tension de surface γ de l'interface par rapport à la tension de surface γ_0 en l'absence de surfactants. La quantité:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (2.4)$$

est appelée pression de surface.

Définition mécanique

De même que la tension de surface γ , la pression de surface π est l'équivalent d'une pression à deux dimensions. Si l'on appelle $\tilde{\pi}_\epsilon(z)$ la surpression (dans la direction ϵ) que les molécules exercent par rapport à la pression hydrostatique p qui existe loin de l'interface, la pression de surface dans la direction ϵ s'écrit:

$$\pi_\epsilon = \gamma_0 - \int_0^d \tilde{\pi}_\epsilon(z) dz. \quad (2.5)$$

. On obtient la pression $2d \pi$ en intégrant une pression $3d$ sur la hauteur d du film.

2.1.2 Mesure de la pression de surface

Nous allons maintenant décrire les méthodes expérimentales que nous avons utilisées pour déposer, comprimer, et mesurer la pression de surface des films de surfactants.

Déposition des films à l'interface

Les surfactants se présentent la plupart du temps sous forme de cristaux à température ambiante, et il faut donc les dissoudre dans un solvant, en général du chloroforme (il arrive cependant qu'il faille utiliser d'autres solvants, comme l'hexane, ou des mélanges de solvant pour les surfactants à longue chaîne apolaire qui ne se dissolvent pas facilement), à des concentrations pouvant varier de 0.1 à 1g/l. La solution ainsi obtenue est ensuite déposée à l'interface à l'aide d'une micro-seringue: le solvant s'évapore et on obtient ainsi un film de surfactants.

Dans le cas d'interfaces liquide/liquide, la déposition peut se faire soit avant que l'alcane ne soit versé (auquel cas on risque d'endommager le film en rajoutant l'alcane), soit après (auquel cas on risque d'injecter des molécules de surfactant dans l'une et/ou l'autre des deux phases, car il est plus difficile de déterminer la position de l'interface, d'autre part le solvant met plus de temps à s'évaporer).

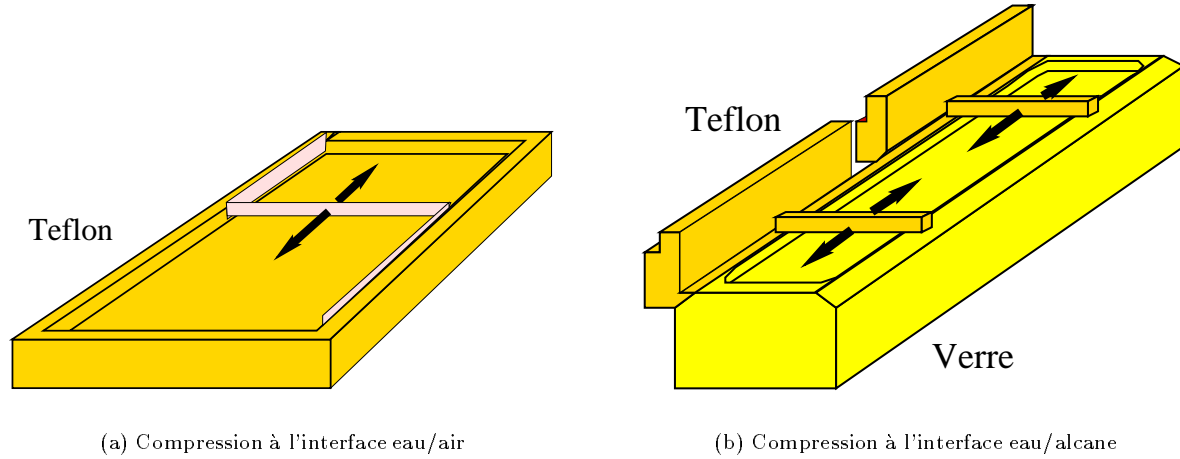


FIG. 2.1 – Les deux cuves utilisées pour les compressions de film: (a) à l'interface eau/air et (b) à l'interface eau/alcane. Les liquides ne sont pas représentés sur les schémas. Sur la figure (b) la face inférieure des barrières (non apparente) est en verre.

Compression des films

La compression des films se fait à l'aide de barrières, qui permettent de réduire progressivement l'aire de la surface de la cuve allouée au film.

Dans le cas des interfaces eau/air, la cuve est entièrement recouverte de Téflon, un matériau hydrophobe qui permet d'avoir un niveau d'eau supérieur au niveau des arêtes et donc de former un ménisque (qui est utile à l'étude par rayons x). La barrière est constituée d'un ruban de Téflon dont la position peut être modifiée à l'aide d'un moteur, comme on peut le voir sur la figure 2.1(a).

Dans le cas des interfaces eau/alcane, les risques de fuite des molécules sous les barrières sont beaucoup plus grands, car l'alcane peut venir mouiller la partie inférieure de la barrière si celle-ci est hydrophobe. Nous utilisons alors des barrières en verre (matériau hydrophile) dont cinq faces sont recouvertes de Téflon par pulvérisation, tandis que sur la sixième (la face inférieure), le verre reste apparent. Les barrières sont déplacées par un moteur, qui les fait coulisser sur l'arête de la cuve. Pour ces systèmes, la base de la cuve est fabriquée en verre, tandis que la partie haute est en Téflon (voir figure 2.1(b)), ceci de manière à pouvoir localiser précisément l'interface eau/alcane, condition nécessaire à la réalisation d'expériences de diffusion de rayons x sous incidence rasante.

Mesure de la pression de surface

Le pression de surface des films est mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy, décrite dans cette section. Nous verrons au chapitre 7 que la diffusion de rayons x permet également de mesurer π , et parfois de manière beaucoup plus précise.

- Méthode de la lame de Wilhelmy

Cette méthode consiste à mettre l'interface (séparant un milieu 1 de masse volumique ρ_1 d'un milieu 2 de masse volumique ρ_2) en contact avec une lame verticale de dimensions $L \times h \times d$ (voir figure 2.2(a)). Les forces s'appliquant à la lame sont verticales et de différentes natures: des forces de volume, le poids P de la lame, éventuellement corrigé par une poussée d'Archimède P_A due à l'un et/ou l'autre fluide, et une force de surface, l'action de l'interface sur la lame. La force totale s'écrit (en considérant $L \ll d$):

$$F_z = -Lhd\rho g + Lh_1d\rho_1g + Lh_2d\rho_2g - 2\gamma L \cos \theta, \quad (2.6)$$

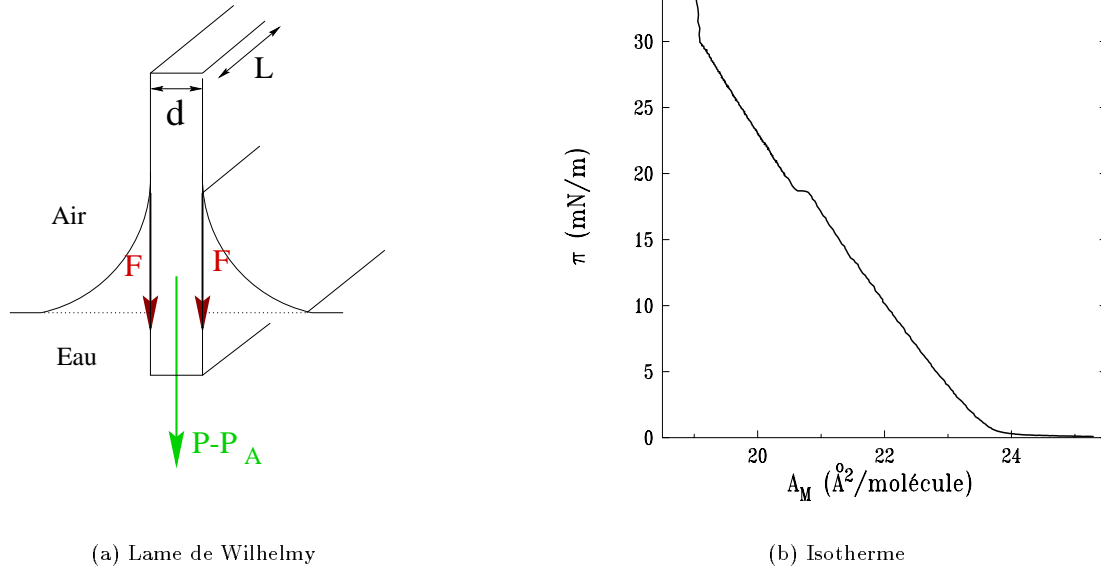


FIG. 2.2 – (a) Sur une lame de Wilhelmy plongée dans l'eau s'appliquent à la fois des forces de surface (F) et des forces de volumes (P, P_A). (b) Exemple d'isotherme obtenue par cette méthode (acide bécénique, $T = 20^\circ\text{C}$).

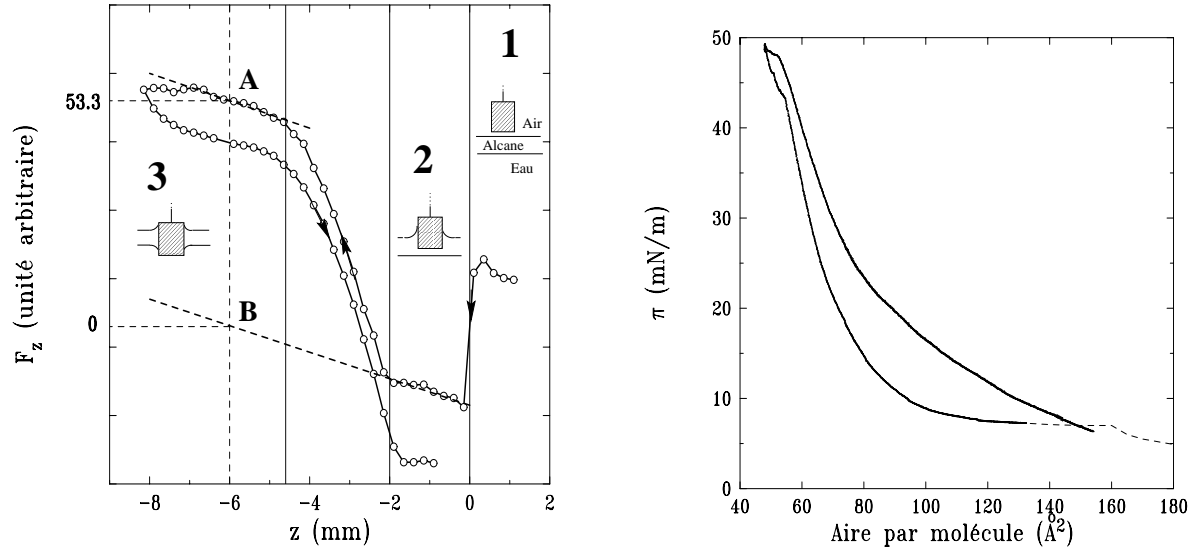
où h_1 est la hauteur de lame plongée dans le milieu 1, et h_2 la hauteur de lame plongée dans le milieu 2. Cette équation met en jeu l'angle de contact θ entre le liquide et la lame. Lorsqu'on le peut, on cherche à obtenir $\theta = 0$ en choisissant correctement le matériau dans lequel est fait la lame (par exemple l'eau mouille complètement une lame découpée dans du papier filtre). Dans ce cas on a :

$$F_z = -Lhd\rho g + Lh_1d\rho_1g + Lh_2d\rho_2g - 2\gamma L = F_0 + 2L\pi. \quad (2.7)$$

Les capteurs de pression que l'on trouve dans le commerce (les nôtres ont été achetés chez Riegler & Kirstein) peuvent être calibrés (par réglage du zéro et de la sensibilité de la balance) de manière à ce que le signal affiché soit égal à π . Ce réglage reste valable tant que θ et h_1 sont les mêmes, que le capteur est vertical, et que l'angle de contact reste constant. On peut ainsi mesurer, à l'interface eau/air, des pressions de manière absolue, avec une précision de l'ordre de 0.2 mN/m (pour les lames de largeur $L = 1\text{cm}$ environ que nous avons utilisées). Un exemple d'isotherme obtenue par cette méthode (en comprimant un film d'acide bécénique à 20°C et à $pH = 2$) est montré figure 2.2(b).

- Méthode de la lame de Wilhelmy à une interface liquide/liquide

Aux interfaces liquide/liquide cette méthode est plus compliquée à mettre en oeuvre. En effet il est plus difficile de trouver des matériaux qui soient mouillés complètement par un liquide en présence d'un autre. Pour les interfaces eau/alcanes nous avons choisi d'utiliser du Téflon qui est mouillé par l'alcanes mais pas par l'eau (les auteurs de la référence 62 ont fait le même choix mais d'autres matériaux permettent également d'obtenir de bons résultats: mica,⁶³ carbone,⁶⁴ papier filtre⁶⁵). Les alcanes que nous avons utilisés étaient moins denses que l'eau et se trouvaient donc au-dessus: le ménisque était alors inversé par rapport à celui qui est représenté sur la figure 2.2. A cause de la poussée d'Archimède, qui est dans ce cas non négligeable, il a fallu fixer des poids en bas de la lame afin de la maintenir verticale (nos poids étaient en or qui est un métal non polluant). Un terme constant, dépendant de la masse volumique ρ_p et du volume V des poids, doit alors être rajouté dans l'équation (2.6) pour tenir compte de ce poids



(a) Courbe de descente de la lame en Téflon pour une interface eau/hexadécane.

(b) Isotherme d'un film de DPPC à l'interface eau/hexadécane.

FIG. 2.3 – (a) Force F_z mesurée lors de la descente puis la remontée d'une lame en Téflon à travers une double interface: air/hexadécane et hexadécane/air (le sens de déplacement le long de la courbe est indiqué par des flèches). Les lignes verticales continues délimitent trois domaines (voir texte pour les explications). (b) Exemple d'isotherme obtenue par cette méthode (DPPC, $T = 20^\circ\text{C}$, ligne continue). Les lignes en pointillés indiquent la forme de l'isotherme au-delà de $A_M = 150\text{\AA}^2$ (d'après la référence 62). Cette isotherme a été tracée à vitesse de compression rapide et on observe une forte différence entre l'isotherme de compression (où les molécules d'hexadécane n'ont pas eu le temps d'être expulsées du film) et l'isotherme de décompression (où les molécules d'hexadécane n'ont pas eu le temps de repénétrer dans le film).

supplémentaire:

$$F_z = -Lhd\rho g + Lh_1d\rho_1g + Lh_2d\rho_2g - V(\rho_p - \rho_2)g - 2\gamma L \cos \theta, \quad (2.8)$$

V étant le volume des poids et ρ_p leur masse volumique. Le problème rencontré est alors un angle de contact non nul, pouvant varier au cours de l'expérience (lorsque la pression de surface, et donc les contraintes sur la lame, sont modifiées), et dépendant de l'histoire du système (l'angle de contact est différent lorsque l'on monte ou lorsque l'on descend la lame). Ceci rend la calibration et la mesure difficiles.

Après différents essais nous avons décidé d'utiliser le protocole suivant. La sensibilité du système balance/lame de Téflon est tout d'abord calibrée sur une interface de tension de surface connue et pour laquelle l'angle de mouillage avec la lame est nul. Ceci permet de mesurer par la suite des différences de pression de surface de manière absolue si l'angle de mouillage est nul (ce n'est en général pas le cas). La lame est ensuite placée au dessus de l'interface alcane/air puis descendue progressivement jusqu'à plonger dans l'interface eau/huile (pour l'instant sans film de surfactants, ou alors avec une aire par molécule très faible de manière à ce que la pression de surface soit nulle). La force mesurée par la balance est enregistrée pendant ce temps. L'allure de la courbe obtenue est montrée sur la figure 2.3(a), en même temps que l'allure des différents ménisques formés lors de cette descente. On distingue trois domaines, notés 1, 2 et 3 sur la figure. Dans le domaine 1, la lame est au dessus de l'interface alcane/air, et la force mesurée reste constante. Dans le domaine 2, la lame est en contact avec l'interface alcane/air, qui la soumet à une force orientée vers le bas. Dans le domaine 3, la lame est en contact à la fois avec l'interface alcane/air et avec l'interface eau/alcane, cette dernière la soumettant à une force orientée vers le haut. A l'intérieur des domaines 2 et 3, la pente observée (soulignée par les lignes en pointillés gras) est due à l'augmentation de la poussée d'Archimède lorsque la lame est descendue. La région de transition entre les domaines 2 et 3 s'explique par le fait que le ménisque inversé formé sur la lame par l'interface eau/alcane ne s'installe que progressivement. Si l'on monte la lame au lieu de la descendre, les angles de contact formés avec chacune des deux interfaces ne seront pas les mêmes que si on la descend. Ceci est reflété sur la figure 2.3(a) par l'hystérésis existant entre les courbes enregistrées lors de la descente puis de la remontée du papier filtre. Pour mesurer la tension de surface γ de l'interface eau/alcane, il faut se placer dans le domaine 3, par exemple au point A . Si γ était nulle, la courbe passerait par le point B , situé à la verticale du point A sur la droite extrapolant la courbe dans le domaine 2 (pour être tout à fait exact, il faudrait que cette droite d'extrapolation change de pente dans le domaine 3 puisque les deux liquides n'ont pas tout à fait la même densité, mais cet effet est négligeable). Le point B sert donc de point de référence pour les mesures ($\gamma = 0$). On connaît la valeur γ_0 de γ en l'absence de surfactants, et le point A peut donc également servir de référence ($\gamma_0 = 53.3 \text{ mN/m}$ pour l'interface eau/hexadécane). Si un film est alors déposé puis comprimé, la force varie progressivement depuis sa valeur F_A au point A jusqu'à sa valeur F_B au point B , et la pression de surface se calcule simplement comme:

$$\pi = \frac{F - F_A}{F_A - F_B} \gamma_0. \quad (2.9)$$

La figure 2.3(b) montre une isotherme (DPPC à l'interface eau/hexadécane) mesurée de cette manière. La précision obtenue est beaucoup moins bonne qu'à l'interface eau/air, en grande partie à cause du ménisque qui est susceptible de changer de forme au cours du temps et lorsque γ varie. Nous verrons en particulier au chapitre 7 que lorsque γ devient très faible, de l'ordre de quelques mN/m , les valeurs obtenues par cette méthode ne sont plus fiables.

2.2 Structure des phases condensées

Les films d'amphiphiles présentent une très grande variété de phases, dont l'organisation présente beaucoup d'analogies avec les phases smectiques des cristaux liquides. Ils forment des systèmes bidimensionnels dont l'une des particularités est qu'il n'est pas possible d'obtenir un ordre positionnel à longue portée, car celui-ci est détruit par les fluctuations thermiques.⁶⁶ En revanche il est possible d'avoir un

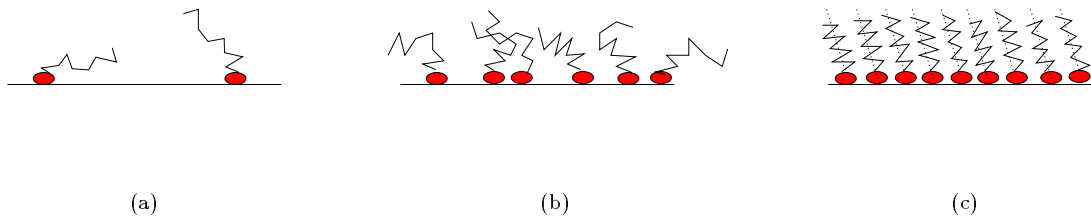


FIG. 2.4 – État gazeux (a), état liquide (b), et mésophase (c) dans un film bidimensionnel.

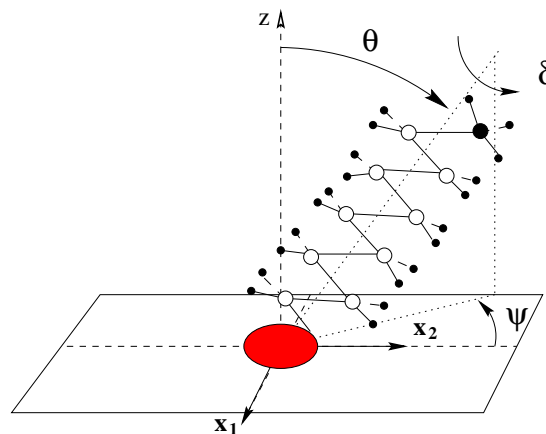


FIG. 2.5 – Représentations des différents degrés de liberté d'une molécule de surfactant de forme allongée: deux degrés de liberté en translation dans le plan de la surface (selon x_1 et x_2) et trois de degrés de liberté en rotation (angles θ , ψ et δ). La molécule représentée ici possède une chaîne carbonée.

ordre orientationnel à longue portée (orientation des axes des molécules et orientation des liens entre deux molécules voisines), et il est également possible, pour des températures suffisamment basses et des pressions de surface suffisamment élevées, d'obtenir un ordre positionnel à quasi longue portée. On parle donc de mésophases plutôt que de phases pour les films de surfactants (comme pour les cristaux liquides) puisque l'on se trouve dans un état intermédiaire, du point de vue de la portée de l'ordre positionnel, entre celui d'un liquide et d'un solide.

2.2.1 Les différents types de phases

A très grande aire moléculaire (et donc à pression de surface nulle), le film est dans l'état gazeux, chaque molécule ayant seulement de très faibles interactions avec les autres (voir figure 2.4(a)). L'énergie libre du film est alors presque purement entropique. Lorsque l'on réduit l'aire par molécule, une faible pression de surface apparaît, et les molécules commencent à entrer en contact les unes avec les autres: on se trouve dans l'état liquide (auss appelé liquide expansé⁶⁷). L'ordre positionnel est à très courte portée. En réduisant encore l'aire par molécule, la pression augmente de manière significative: on passe à des mésophases avec un ordre positionnel à courte portée ou quasi longue portée (appelées respectivement liquides condensés à basse pression de surface et solides à haute pression de surface⁶⁷). Les chaînes présentent alors très peu de défauts de conformation, on peut donc associer à chaque molécule une direction. Les molécules sont en fait toutes orientées dans la même direction, et cet ordre orientationnel est à longue portée (voir figure 2.4(c)). Une molécule de forme allongée placée à l'interface possède cinq

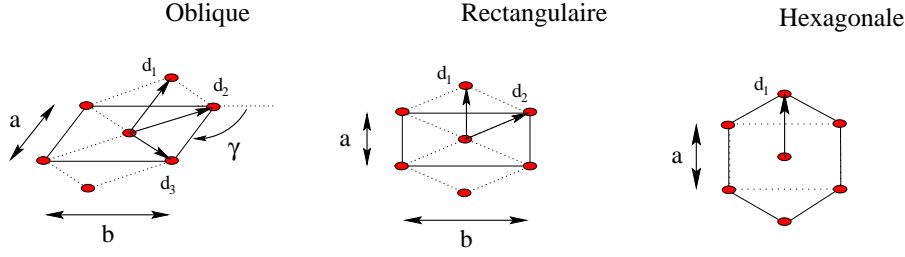


FIG. 2.6 – Les différents types de réseaux observés dans les films de surfactants: réseaux obliques, réseaux rectangulaires, et réseaux hexagonaux. Dans le premier cas chaque molécule possède trois types de premiers voisins (situés à des distances d_1 , d_2 et d_3 légèrement différentes), dans le second cas seulement deux types, et dans le troisième cas un seul type (les six premiers voisins sont situés à la même distance d_1).

degrés de liberté: deux degrés de liberté en translation parallèlement à l'interface, et trois degrés de liberté en rotation (inclinaison par rapport à l'axe vertical, rotation par rapport à cet axe vertical, et rotation par rapport à l'axe de la molécule). La position d'une molécule dans une mésophase à deux dimensions est donc déterminée par deux variables de position et trois angles: l'inclinaison θ de l'axe de la molécule par rapport à la normale à la surface, l'azimut ψ de sa projection sur la surface et un angle δ décrivant la rotation de la molécule autour de son axe. Ces différents angles sont représentés sur la figure 2.5.

La diffraction de surface de rayons x permet de déterminer la structure des mésophases, mais plus difficilement celles des phases gazeuse ou liquide.⁶⁸ Il ne sera plus question dans la suite que de mésophases, qui sont les phases que nous avons étudiées, et dans lesquelles les molécules sont organisées sur un réseau à deux dimensions. Elles peuvent être classées selon un certain nombre de critères.

- Phases obliques, phases rectangulaires et phases hexagonales

Selon la symétrie du réseau on distingue plusieurs types de phases (voir figure 2.6). Les réseaux les moins symétriques sont obliques: le seul élément de symétrie qu'ils possèdent dans le plan de la surface est un centre de symétrie (on considère pour le moment les molécules comme ponctuelles). On observe plus couramment des réseaux rectangulaires centrés, qui possèdent deux axes de symétrie dans le plan de la surface, appelés axes principaux de la cellule, ou des réseaux hexagonaux, qui possède un axe de symétrie d'ordre six perpendiculaire au plan de la surface. Si les molécules placées sur le réseau ne possèdent pas les mêmes éléments de symétrie que lui, la symétrie du système est réduite. On caractérisera la cellule par sa largeur a et sa longueur b . Il faut rajouter à ces deux paramètres un angle γ pour caractériser une cellule oblique (voir figure 2.6), tandis que pour une cellule hexagonale $b = \sqrt{3}a$.

- Phases inclinées et phases droites

En augmentant la pression de surface on peut passer d'une phase inclinée (dans laquelle l'axe des molécules n'est pas perpendiculaire à l'interface, c'est-à-dire $\theta \neq 0$) à une phase droite ($\theta = 0$). En première approximation, on peut relier l'angle d'inclinaison θ à l'aire par molécule A_M . En effet, l'organisation des molécules dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes (appelé plan transverse, voir figure 2.7(a)) est relativement indépendante de la nature des têtes et de l'aire par molécule, et le système maintient autant que possible une aire transverse par molécule $A_{MT} = A_M \cos \theta$ constante et égale à sa valeur optimale A_\perp (déterminée par les interactions entre les chaînes). On a donc:

$$\cos \theta \simeq \frac{A_\perp}{A_M}. \quad (2.10)$$

L'organisation des molécules dans le plan transverse est caractérisée par la forme de la cellule transverse (projection de la cellule sur la plan transverse). On notera respectivement a_T et b_T la largeur et la longueur de la cellule transverse, et $A_{MT} = a_T b_T / 2$ son aire.

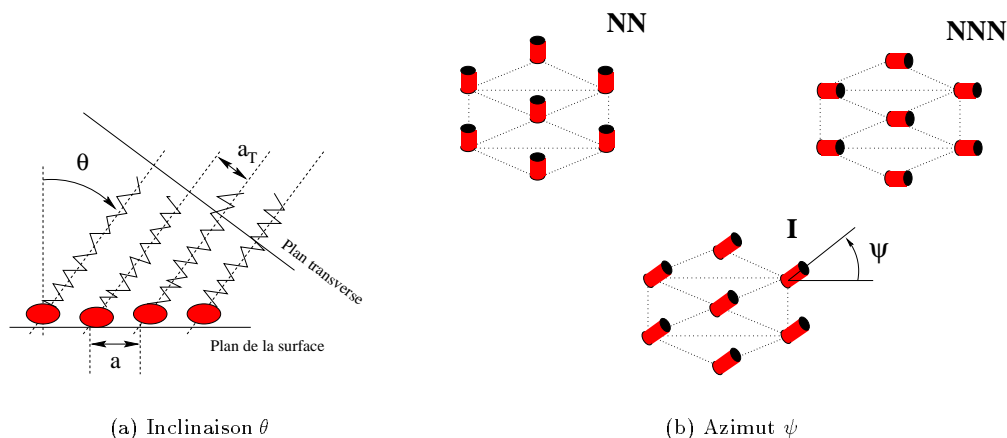


FIG. 2.7 – (a) Les molécules sont inclinées d'un angle θ par rapport à la verticale. Les intersections du plan de la figure avec le plan de l'interface et le plan transverse (perpendiculaire à l'axe des chaînes) sont représentées par des lignes continues. (b) Selon la direction d'inclinaison des molécules, on parle d'orientation *NN* (vers un plus proche voisin selon l'un des deux axes principaux de la cellule), *NNN* (vers un second plus proche voisin, également selon l'un des deux axes principaux), ou intermédiaire (dans une direction ne correspondant à aucun des deux axes principaux).

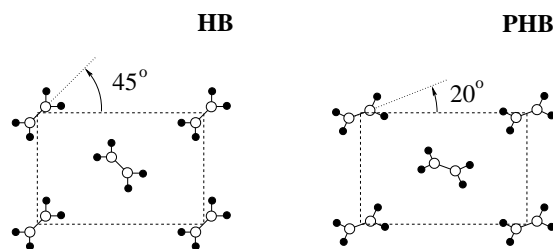


FIG. 2.8 – Les deux différentes sortes d'organisation des plans de carbones prédites et observées dans les films de surfactants à chaîne carbonée.

- Direction d'inclinaison

Selon l'amplitude de l'inclinaison, la direction d'inclinaison (azimut ψ) des molécules peut se modifier. Les molécules sont en général inclinées vers un plus proche voisin (“nearest neighbour”, phases qualifiées de *NN*) ou un second plus proche voisin (“next nearest neighbour”, phases qualifiées de *NNN*), ainsi que le montre la figure 2.7(b). Que le réseau de départ soit rectangulaire (orthorombique) ou hexagonal, les molécules inclinées ne possédant qu'un seul plan de symétrie perpendiculaire au plan de l'interface (qui dans le cas d'une orientation *NN* ou *NNN* coïncide avec l'un des plans de symétrie du réseau), la cellule est finalement de symétrie monoclinique. Les phases droites, en revanche, conservent leur symétrie orthorombique. Récemment, on a également observé des phases possédant une direction d'inclinaison intermédiaire,^{69,70} la cellule possède alors un caractère chiral.

- Rotation des molécules autour de leur axe

A haute température, les molécules sont en libre rotation autour de leur axe. La cellule dans le plan perpendiculaire à l'axe des molécules est hexagonale: $b_T = a_T\sqrt{3}$. A basse température, en revanche, l'orientation des chaînes autour de leur axe est fixée de manière plus ou moins rigide. Des calculs énergétiques⁷¹ ont montré que pour les molécules possédant des chaînes carbonées simples deux sortes d'organisation des plans de carbone étaient favorisées. Elles sont représentées figure 2.8. La première, appelée en

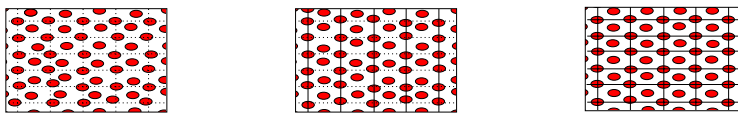


FIG. 2.9 – Phase hexatique (figure de gauche), mésophase (figure du milieu) et cristal 2d (figure de droite). Dans le premier cas l'ordre est à courte portée quelle que soit la direction. Dans le second cas il existe une direction dans laquelle le réseau moléculaire est bien cristallisé, c'est-à-dire où l'ordre est à quasi longue portée (les lignes continues sur la figure représentent les plans de cristallisation, qui sont perpendiculaires à la direction de cristallisation). Dans le troisième cas le réseau est bien cristallisé selon les deux directions principales du réseau.

anglais “herringbone” (littéralement “ en arêtes de poisson”), et notée *HB*, correspond à l'organisation des chaînes des alcanes dans un cristal 3d. La seconde (“pseudo-herringbone”, notée *PHB*) semble être spécifique aux films 2d. Ces deux différents arrangements entraînent chacune une déformation différente de la cellule transverse.⁷¹ Ainsi pour les molécules d'acide gras et d'alcool, qui sont des molécules à chaînes carbonées, des dimensions de cellule $a_T \times b_T \simeq 5.0 \times 7.5 \text{ \AA}^2$ et $a_T \times b_T \simeq 4.4 \times 8.7 \text{ \AA}^2$ sont respectivement la signature d'une organisation herringbone et pseudo-herringbone. Lorsque les molécules sont en libre rotation autour de leur axe deux molécules voisines sont reliées par une simple symétrie de translation. En revanche, lorsqu'elles sont organisées en herringbone ou en pseudo-herringbone, deux molécules voisines ont des organisations différentes de leur plan des atomes de carbone, et une cellule de base représentant correctement le réseau devra alors contenir au moins deux molécules.

- Phases hexatiques, mésophases et phases cristallines

Trois types de phases peuvent être distingués selon la portée de l'ordre positionnel, qui est reliée, dans la théorie de Landau des transitions de phase à deux dimensions, à la liberté de rotation des molécules autour de leur axe et à l'agencement des plans de carbone.^{72,73} A haute température, lorsque les molécules sont en libre rotation autour de leur axe, la cellule transverse est proche d'une cellule hexagonale. L'ordre positionnel est à courte portée (c'est à dire que les corrélations décroissent exponentiellement). En revanche, l'ordre lié à l'orientation des liens entre molécules voisines est à longue portée (les corrélations décroissent algébriquement), de même que l'ordre lié à l'orientation des axes des molécules. On parle de phase hexatique. Si l'on diminue la température, on trouve des phases cristallisées seulement selon l'un des axes du réseau: la portée de l'ordre dépend de la direction que l'on considère. Ce phénomène est prédit à la fois par la théorie de Landau des transitions de phase^{72,73} et par des calculs d'énergie de réseau.⁷⁴ Si les molécules sont inclinées, la direction de cristallisation est perpendiculaire à la direction d'inclinaison (ceci s'explique par le couplage existant entre inclinaison et cristallisation⁷³). La cristallisation est liée à une orientation des plans de carbones et la cellule transverse est en conséquence déformée: elle n'est plus hexagonale mais rectangulaire. On ne parle plus dans ce cas de phase hexatique mais simplement de mésophase. Enfin, à très basse température, on peut trouver des phases cristallisées dans les deux directions principales, c'est-à-dire possédant un ordre positionnel à quasi longue portée. On parle alors de phase cristalline ou pseudo-cristalline. Ces trois types de phases sont représentés sur la figure 2.9.

2.2.2 Homogénéité des films

L'examen des films par des méthodes optiques (microscopie de fluorescence, microscopie à l'angle de Brewster) montre que dans les phases condensées, même à haute pression de surface, les couches ne sont pas homogènes mais formées d'une multitude de domaines accolés les uns aux autres. La taille de ces domaines varie selon les phases, allant du micron à plusieurs centaines de microns dans les systèmes habituels.

Les domaines de phase condensée sont donc en équilibre avec des domaines de phase liquide où

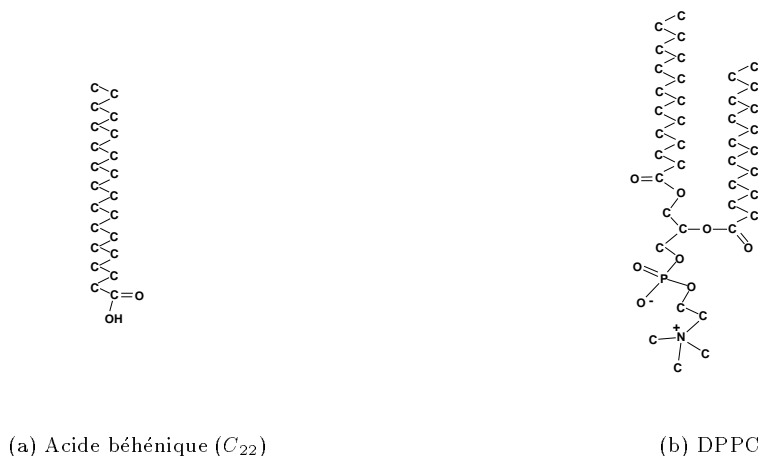


FIG. 2.10 – Représentation de deux types de molécules de surfactants: (a) un acide gras (l'acide béhénique) et (b) un phospholipide (la dipalmitoylphosphatidylcholine). Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés. La géométrie utilisée ne prétend pas rendre compte de la conformation exacte de la molécule.

gazeuse de petite superficie. A cause de cela, l'aire par molécule mesurée macroscopiquement en divisant le nombre N de molécules déposées à l'interface par l'aire de celle-ci ne correspondra pas exactement à l'aire par molécule dans la phase condensée. A cause de cela, les contraintes au sein du film pourront être inhomogènes à haute pression de surface, se propageant dans les différents domaines condensés un peu comme dans un milieu granulaire.

2.2.3 Collapse

Le “collapse” d'un film de surfactants, passage du film bidimensionnel à un film tridimensionnel est un phénomène encore très mal compris. Il peut se faire de deux manières distinctes.^{73,75}

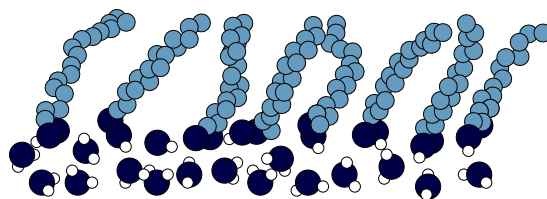
Au delà d'une certaine pression (la pression d'équilibre à l'étalement, qui est la pression d'un film en équilibre avec une goutte de surfactant), les films ne sont pas stables mais seulement métastables. Des îlots de collapse sont alors nucléés, et coexistent avec le film. Celui-ci ne collapsera alors que très progressivement (à l'échelle de plusieurs heures) ce qui permet de le traiter comme un système à l'équilibre à des échelles de temps de l'ordre de la minute.

En revanche, lorsque le film est comprimé au delà d'un certain point sa pression chute brusquement, car le film se met tout d'un coup à former de larges structures tridimensionnelles. La pression à laquelle survient ce second type de collapse dépend fortement de la manière et de la vitesse à laquelle il est comprimé.

2.3 Systèmes étudiés

2.3.1 Les films à l'interface eau-air

Nos travaux ont portés sur deux types de surfactants: les acides gras, des molécules composées d'un groupement acide carboxylique (tête polaire) et d'une chaîne carbonée dont la longueur varie selon l'acide considéré, et la dipalmitoylphosphatidylcholine (DPPC), une molécule possédant une importante tête polaire et une double chaîne carbonée (comme la plupart des phospholipides). Ces deux types de molécules sont représentées sur la figure 2.10. Nous allons dans cette section détailler leurs particularités respectives.

FIG. 2.11 – *Un film à l'interface eau/air.*

	Nom	Nom d'usage
C_{14}	Acide tétradécanoïque	Acide myristique
C_{16}	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique
C_{18}	Acide octadécanoïque	Acide stéarique
C_{20}	Acide éicosanoïque	Acide arachidique
C_{21}	Acide hénéicosanoïque	
C_{22}	Acide docosanoïque	Acide béhénique
C_{26}	Acide hexacosanoïque	Acide cérotique
C_{30}	Acide triacontanoïque	Acide mélissique

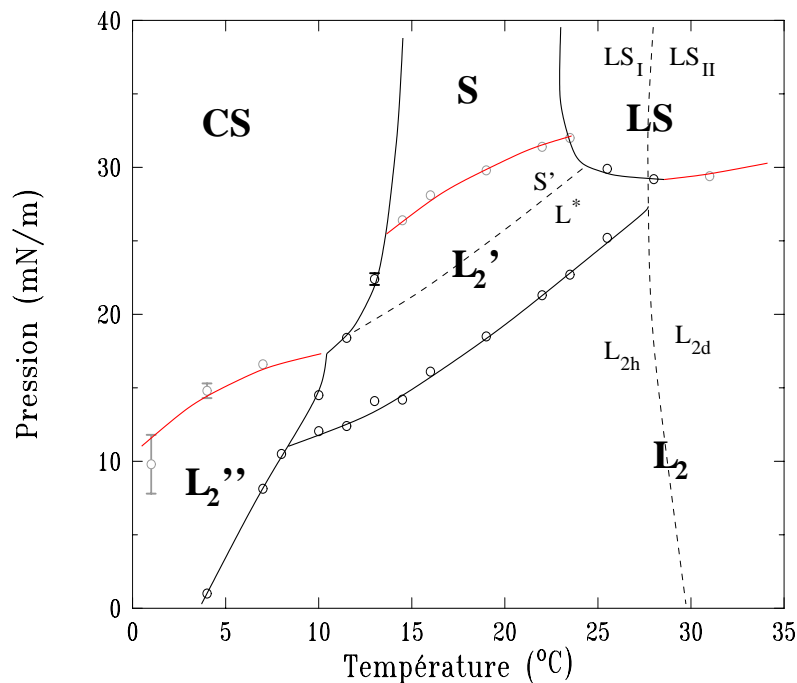
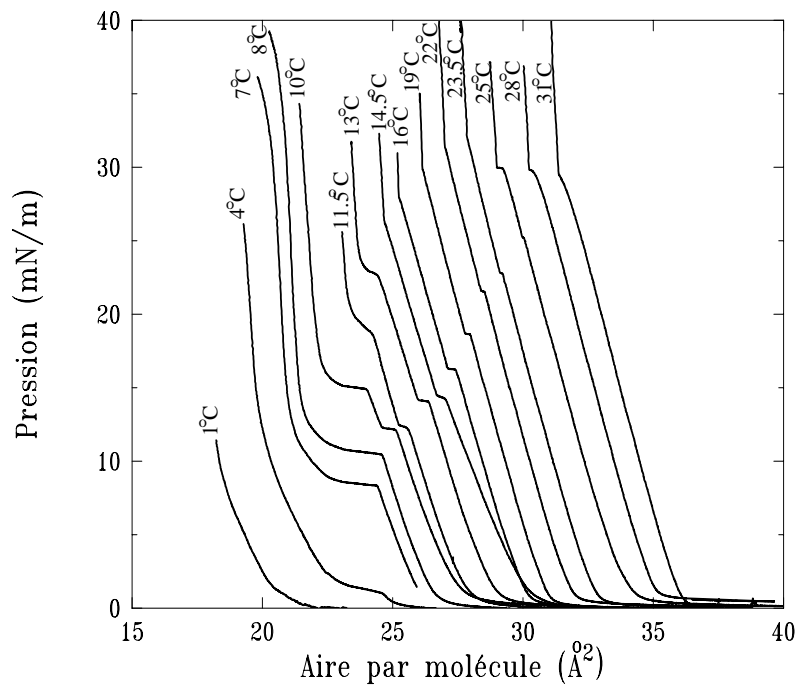
TAB. 2.1 – *Nom officiel et nom d'usage de différent acides gras.*

- Acides gras

Les molécules d'acide gras forment des monocouches stables pour des chaînes allant de douze à environ trente carbones (les noms de ces différents acides sont regroupés dans le tableau 2.1). Ce sont donc des systèmes idéaux pour étudier les variations de l'élasticité des films avec la longueur de chaîne. Les films d'acide gras possèdent par ailleurs l'avantage de présenter un polymorphisme très riche: au moins six différentes mésophases peuvent être observées sur ces systèmes. Ils sont de plus étudiés depuis longtemps, et une littérature abondante (mais très ciblée sur les molécules formant les films les plus stables, à savoir avec une chaîne comprenant entre 18 et 22 carbones) peut être consultée à leur sujet. Une revue détaillant les différents travaux effectués sur ces systèmes a été récemment écrite par V. Kaganer *et coll.*⁷³

Le diagramme de phase des acides gras a d'abord été établi par l'étude des isothermes.^{76–78} La structure des différentes phases a ensuite pu être déterminée grâce à la diffraction de rayons x.^{73, 79–81} Il a été très vite remarqué⁷⁸ que les diagrammes de phase de deux différents acides gras sont similaires pourvu que l'on décale l'axe des températures d'environ 5°C par atome de carbone supplémentaire dans la chaîne. Ceci s'explique qualitativement par le fait que des molécules de chaînes carbonées plus longues auront plus tendance à cristalliser (à cause de forces d'interaction plus intenses). Cette caractéristique est nettement visible sur les différents diagrammes de phase tracés sur les figures 2.12 et 2.13. Ils ont été en partie déterminés à partir d'isothermes effectuées au laboratoire, présentées en regard.

Notre compréhension actuelle de ces phases, représentées sur la figure 2.14, est la suivante. Les phases CS et L'_2 sont cristallisées selon deux directions, les phases S , L'_2 et L_{2h} selon une seule direction, et les phases LS , O_v et L_{2d} sont hexatiques (une étude récente,⁸² au cours de laquelle la décroissance des corrélations a été mesurée, semble remettre en cause la classification des phases S et LS , dont les corrélations de position des molécules pourraient décroître en loi de puissance et non exponentiellement). La liberté de rotation des molécules autour de leur axe est couplée à la cristallisation, de sorte que les cristaux $2d$ n'ont pas de liberté de rotation autour de l'axe des molécules, que celle-ci est partielle pour les phases cristallisées selon seulement une direction, et totale pour les phases hexatiques. L'organisation des plans de carbone est HB pour la plupart des phases qui en possèdent une (CS , S , L'_2 et L_2), et PHB seulement pour l'une d'elle (L_2). Les phases droites (CS , S et LS) se trouvent à haute pression de surface, les phases inclinées vers un second plus proche voisin (L'_2 et O_v) aux pressions de surface

(a) Diagramme de phase du C_{22} à $pH = 2$ 

(b) Isothermes

FIG. 2.12 – (a) Diagramme de phase de l'acide behénique ($pH = 2$) et (b) les isothermes ayant permis de le tracer (décalées les unes par rapport aux autres d'un facteur arbitraire). Les transitions du premier ordre sont indiquées par des lignes noires et celles vues comme du second ordre sur les isothermes par des lignes grises. Les lignes en pointillés indiquent des transitions proposées récemment (voir texte).

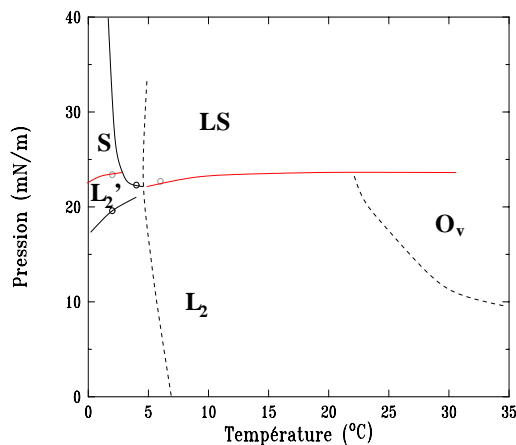
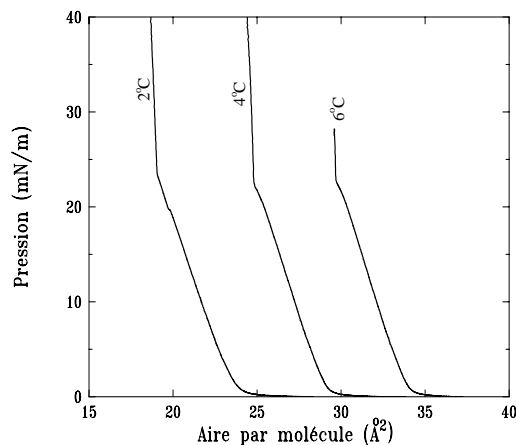
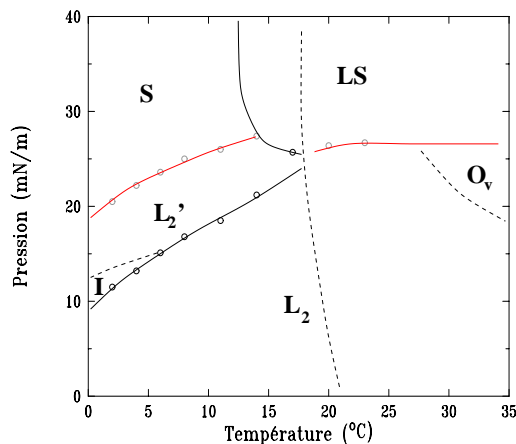
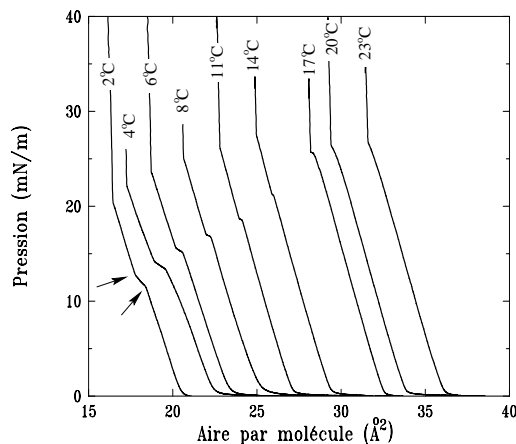
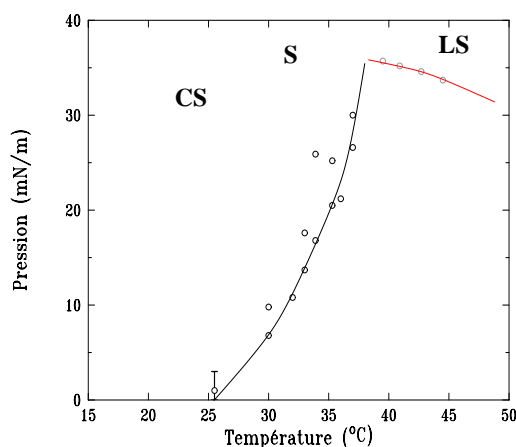
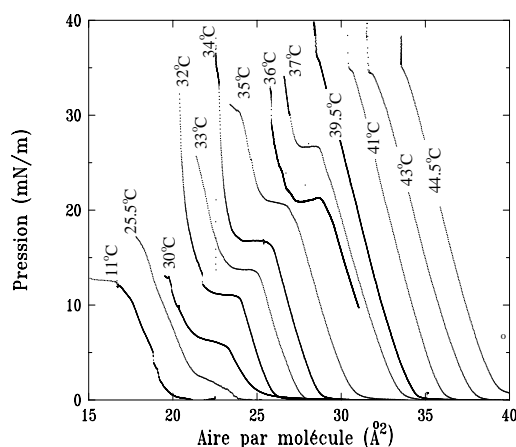
(a) Diagramme de phase du C_{18} (b) Isothermes du C_{18} (c) Diagramme de phase du C_{20} (d) Isothermes du C_{20} (e) Diagramme de phase du C_{26} (f) Isothermes du C_{26}

FIG. 2.13 – Diagrammes de phase de différents acides gras à $pH = 2$ ((a), (c) et (e)) et les isothermes ayant permis de les tracer ((b), (d) et (f)), décalées les unes par rapport aux autres d'un facteur arbitraire. Les transitions du premier ordre sont indiquées par des lignes noires et celles observées sur les isothermes comme étant du second ordre par des lignes grises. Les lignes en pointillés indiquent des transitions proposées récemment (on peut remarquer en particulier la phase I sur le diagramme de phase du C_{20} , les transitions de phase L_2/I et I/L'_2 sont indiquées par des flèches sur l'isotherme correspondante à $2^\circ C$). Les isothermes mesurées sur les films de C_{26} (f) ne permettent pas de savoir si la phase obtenue à haute pression est une phase S ou une phase CS.

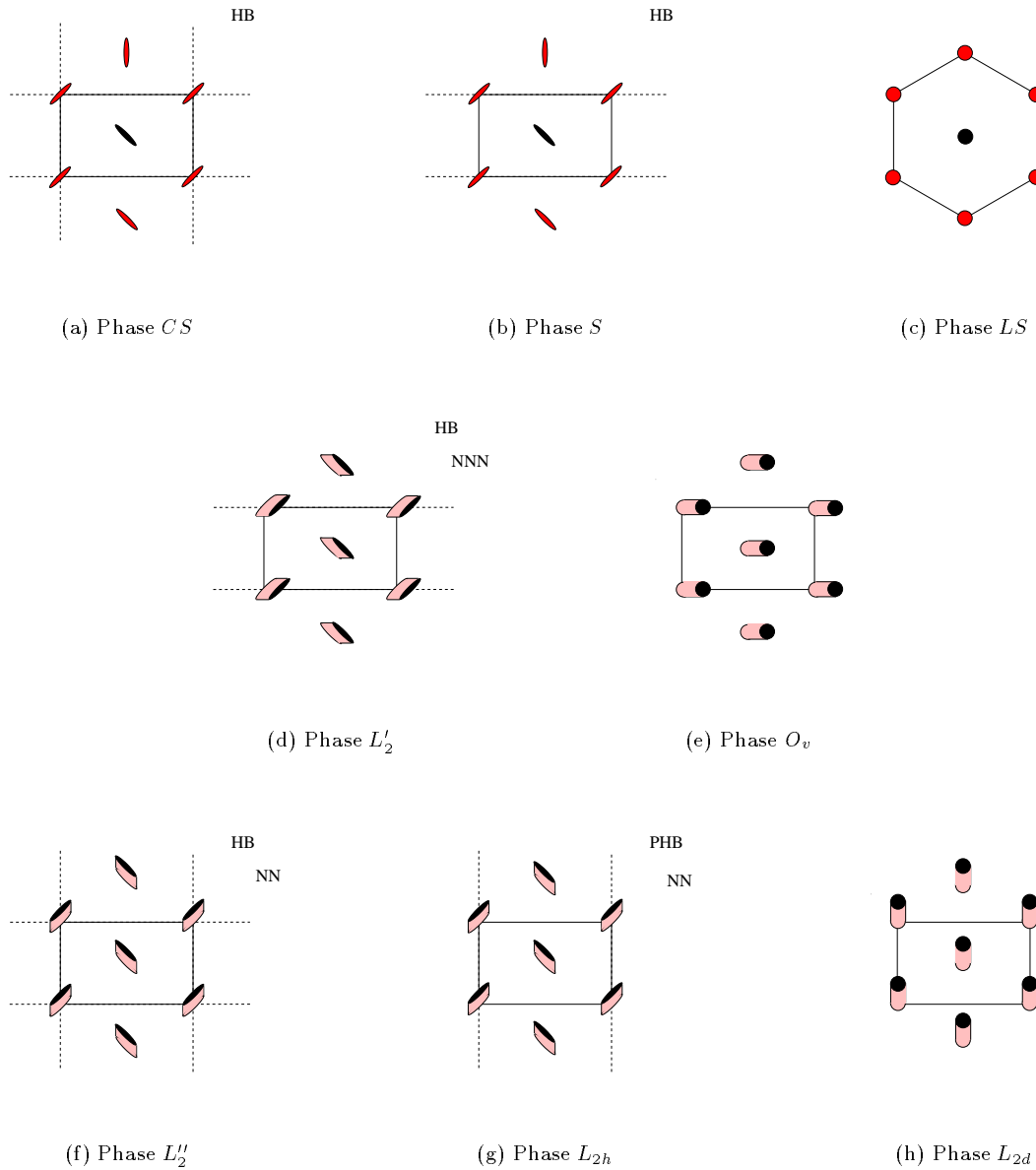


FIG. 2.14 – Les différentes phases observées dans les acides gras: (a) phase CS , (b) phase S , (c) phase LS , (d) phase L'_2 , (e) phase O_v , (f) phase L''_2 , (g) phase L_{2h} , (h) phase L_{2d} . Les molécules sont représentées par des cylindres lorsqu'elles sont en libre rotation autour de leur axe (ou par des cercles lorsque les molécules sont droites), et par des cylindres déformés selon l'axe du plan des atomes de carbone lorsque la liberté de rotation n'est plus que partielle ou bien a disparu. Les lignes en pointillés indiquent les plans où les molécules sont cristallisées, la direction perpendiculaire à ces plans est donc une direction de cristallisation pour le système.

intermédiaires, et les phases inclinées vers un plus proche voisin (L_2'' et L_2) aux basses pressions de surface.

Plusieurs nouvelles phases ont récemment été signalées, leur existence n'étant cependant pas toujours établie de manière très sure. La première est la phase I , observée à la fois par diffraction de rayons x^{69,70} pour les acides C_{20} et C_{21} et par microscopie à l'angle de Brewster⁸³ pour le C_{21} . Il est d'ailleurs possible, en faisant attention, de la détecter sur les isothermes correspondantes (figure 2.13(d)). La structure de cette phase a été bien déterminée: il s'agit d'une phase possédant un azimuth intermédiaire entre NN et NNN . Nous en reparlerons plus en détail au chapitre 8. D'autre part, Kaganer *et coll.*⁸⁴ ont prédit à partir de la théorie de Landau que la phase L_2 doit se diviser en une phase L_{2h} à haute température où les molécules sont en libre rotation autour de leur axe, et une phase L_{2d} à basse température où cette liberté n'est plus que partielle. La ligne de transition L_{2d}/L_{2h} viendrait prolonger la ligne S/LS . La distinction entre ces deux phases peut être effectuée de manière indirecte, par examen de la cellule transverse, qui doit être hexagonale dans la phase L_{2d} (il sera question de cette distinction au chapitre 9). Il n'est par ailleurs pas certain que cette dernière soit aussi bien définie qu'on pourrait le croire, puisqu'il semble⁸⁵ qu'une phase intermédiaire existe entre les phases LS et S , présentant une déformation par rapport à la cellule hexagonale, et donc certainement une liberté de rotation partielle autour de l'axe de la molécule. Cette phase est alors appelée LS_I (ou bien rotateur I par analogie avec des phases observées dans le volume des alcanes), et la phase LS prend le nom de LS_{II} (rotateur II). Les autres transitions de phase signalées ont été remarquées sur des isothermes, mais les nouvelles phases correspondantes n'ont pas pu être observées en diffraction, et leur existence est donc sujette à caution. Ainsi plusieurs publications^{69,86,87} suggèrent la présence d'une nouvelle phase dans la région L_2 tandis que d'autres^{88,89} proposent de scinder la phase L_2' en deux phases distinctes (L_2^* et S' , l'hypothèse étant que les molécules auraient une moindre liberté de rotation dans la seconde que dans la première), et que d'autres encore^{76,89,90} affirment voir une transition vers des phases à encore plus hautes pression en comprimant les phases LS , S ou CS .

Les acides gras ont un pK_a différent selon qu'ils se trouvent dans le volume ($pK_a^V \simeq 4.85$) où à l'interface ($pK_a^S \simeq 5.55$ pour le C_{18}).⁹¹ Pour $pH > pK_a^S$ les molécules sont ionisées, tandis que pour $pH < pK_a$ elles ne le sont plus. On s'attend donc à des modifications des propriétés des films en fonction du pH . S. Rivière-Cantin a montré lors d'une étude de films de C_{16} en phase L_2 par microscopie à l'angle de Brewster que la texture des domaines se modifiait à $pH = 5.6$: pour $pH > 5.6$ de nombreuses lignes de défauts sont observées, et l'orientation du réseau moléculaire n'est pas homogène sur l'ensemble d'un domaine, alors que c'est le cas pour $pH < 5.6$. Différentes études sur le C_{18} ^{91,92} indiquent cependant que les isothermes ne sont pas modifiées par des variations de pH tant que $pH < 9$. Pour $pH > 9$ les films deviennent instables car les groupements acides carboxyliques sont ionisés, et les molécules sont alors très solubles dans la sous-phase. En revanche à bas pH les molécules sont très peu solubles et la perte de molécules se fait par formation de structures tridimensionnelles⁹³ (collapse). Les couches sont donc plus stables à des pH intermédiaires, mais la position exacte de cette zone de stabilité dépend également de la longueur de la chaîne, qui elle aussi influence fortement la solubilité des molécules (plus la chaîne est longue moins les molécules sont solubles). Les sous-phases que nous avons utilisées avaient soit un pH de 5.5 (pH de l'eau pure laissée à l'air libre, acidifiée par dissolution de CO_2 atmosphérique), soit un pH acide, $pH \simeq 2$ ou $pH \simeq 1$ obtenu par ajout de la quantité d'acide chlorhydrique HCl nécessaire.

• DPPC

Les phospholipides sont les composants majoritaires des membranes de nos cellules, c'est pourquoi leur étude présente beaucoup d'intérêt. Les têtes polaires des phospholipides sont de manière générale plus importantes que celles des acides gras, et ce sont donc parfois elles qui déterminent l'aire par molécule minimum à haute pression de surface contrairement à ce qui se passe pour les acides gras. C'est le cas pour la *DPPC*, dont l'aire par molécule minimale est de l'ordre de $45 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$, plus de deux fois celle de la molécule d'acide gras correspondante (le C_{16} , pour laquelle l'aire par molécule minimale, $\simeq 20 \text{ \AA}^2$, est déterminée par la section des chaînes carbonées). La *DPPC* présente une phase ordonnée mais non cristalline, les molécules étant inclinées d'un angle $\theta \simeq 30^\circ$ quelle que soit la pression de surface. Les

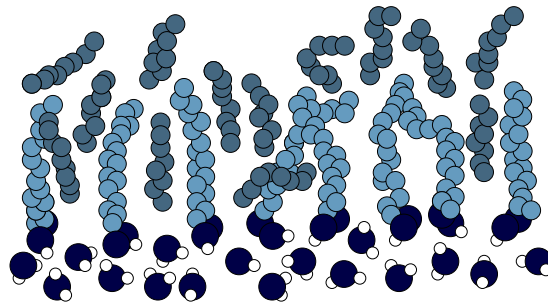


FIG. 2.15 – Organisation d'un film à une interface eau/alcane. Les chaînes de l'alcane sont entremêlées avec celles du surfactant.

films de DPPC sont stables et, à cause de leur tête polaire importante, de forte densité électronique, permettent un fort contraste avec l'eau lorsqu'ils sont étudiés par diffusion de rayons x.

2.3.2 Les films à l'interface liquide-liquide

La structure des films aux interfaces liquide/liquide est très différente de celles des films aux interfaces liquide/gaz. En effet, à grande aire par molécule, des molécules du fluide apolaire viennent s'incorporer dans le film, et dans certains cas (celui de la DPPC par exemple qui possède une importante tête polaire) il est impossible de toutes les expulser lors de la compression. A cause de cela l'allure des isothermes à une interface eau/huile va être très différente de ce qu'elle est à une interface eau/air. En particulier la pression de surface devient non nulle à une aire par molécule beaucoup plus élevée. Les effets observés sont très dépendants de l'affinité entre les chaînes et le fluide apolaire. Par exemple pour un surfactant à chaîne carbonée à une interface eau/alcane, la pression à laquelle a lieu la transition entre les deux phases observées diminue lorsque la longueur de chaîne de l'alcane augmente.^{94, 95} Dans le cas de la DPPC à l'interface eau/hexadécane, qui est celui que nous avons étudié, la pression de surface commence à augmenter à partir de $300 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ (contre $100 \text{ \AA}^2/\text{molécule}$ à l'interface eau/air), puis l'on observe un plateau de transition (vers 15 mN/m à température ambiante) entre une phase moins dense et une phase plus dense.⁶² Une étude par diffraction de rayons x a pu être effectuée sur ce système⁹⁶ et montre que les molécules sont inclinées à basse pression de surface, et que contrairement à ce qui se passe à l'interface eau/air elles se redressent vers 20 mN/m (à 20°C). On peut noter que ceci ne s'accompagne pas d'un changement de pente sur l'isotherme, la compressibilité du film étant certainement majoritairement due à l'expulsion progressive de molécules d'alcane. Les films aux interfaces eau/huile peuvent être comprimés jusqu'à de très faibles tension de surface (quelques fractions de mN/m pour certains systèmes).

2.4 Propriétés élastiques des films

2.4.1 Compressibilité

Définition. Compressibilité linéaire et compressibilités surfaciques

Dans le cas de systèmes à deux dimensions comme les films de surfactants, on peut définir, par analogie à la compressibilité volumique des systèmes à trois dimensions, une compressibilité surfacique:

$$\chi = -\frac{1}{A} \left(\frac{\partial A}{\partial \pi} \right). \quad (2.11)$$

Lorsque l'on a affaire à des films anisotropes tels que les films dans une phase organisés, il sera également intéressant de définir, pour une direction du plan de la surface définie par le vecteur ϵ , la compressibilité

linéaire selon cette direction:

$$\chi\epsilon = -\frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial \pi} \right), \quad (2.12)$$

l étant une distance entre deux points donnés du film dans la direction ϵ .

Compressibilité d'un film élastique

Si l'on considère le film comme un milieu élastique homogène sa compressibilité peut se calculer à partir de deux paramètres caractérisant le matériau, le module d'Young E et le rapport de Poisson ν ⁹⁷:

$$\chi = \frac{Ed}{(1-\nu^2)}. \quad (2.13)$$

Bien que phénoménologique, ce raisonnement livre une prédiction importante: la compressibilité devrait être proportionnelle à la hauteur d du film. Ce modèle élastique n'est pas forcément adapté à des films de surfactants. Cela devrait l'être cependant dans le cas où la compressibilité est due aux interactions entre les chaînes des molécules, qui sont à peu de choses près proportionnelles au nombre de segments de la chaîne.⁹⁸ La compressibilité étant proportionnelle à la dérivée seconde (par rapport à A) de l'énergie libre, on retrouve $\chi \propto d$. Nous verrons au chapitre 9 que ces conditions seront vérifiées uniquement dans les phases droites solides, et nous étudierons la validité de la relation $\chi \propto d$ dans ce cas.

Expression des compressibilités en fonction des coefficients du tenseur élastique

Dans le cas général d'un film anisotrope, on peut exprimer ses différentes compressibilités en fonction des composantes du tenseur élastique de rang 4, s_{ijkl} . La distorsion du film dans le plan, caractérisée par le tenseur des déformations u_{ij} défini par la relation 2.47, est reliée au tenseur des contraintes σ_{ij} par:

$$u_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{jk}, \quad (2.14)$$

la sommation sur les indices répétés étant sous entendue. Dans le cas où l'on n'a pas de cisaillement et où la pression de surface π est isotrope dans le plan de la surfaceⁱ les seules composantes non nulles du tenseur des contraintes sont:

$$\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = -\pi. \quad (2.15)$$

Le compressibilité selon ϵ est donnée par:

$$\chi\epsilon = u_{ij}\epsilon_i\epsilon_j/\pi = (s_{ijxx} + s_{ijyy})\epsilon_i\epsilon_j. \quad (2.16)$$

A cause de ses propriétés de symétrie le tenseur élastique de rang 4 peut se mettre sous la forme d'un tenseur symétrique de rang 2, chaque couple de composantes étant remplacé par une seule composante suivant la règle: $xx \rightarrow 1$, $yy \rightarrow 2$, $zz \rightarrow 3$, yz et $zy \rightarrow 4$, xz et $zx \rightarrow 5$, xy et $yx \rightarrow 6$.¹⁰⁰ Selon les symétries du cristal un nombre plus ou moins grand de ces coefficients sont indépendants. Les phases de plus basse symétrie sur lesquelles nous avons travaillé sont les phases rectangulaires inclinées, qui sont monocliniques. Dans ce cas la compressibilité linéaire s'écrit:

$$\chi\epsilon = (s_{11} + s_{12})\epsilon_1^2 + (s_{12} + s_{22})\epsilon_2^2 + (s_{13} + s_{23})\epsilon_3^2 + (s_{15} + s_{25})\epsilon_1\epsilon_3. \quad (2.17)$$

La deuxième catégorie de phases sur lesquelles nous avons travaillé sont les phases rectangulaires droites: leur symétrie orthorombique impose $s_{15} = s_{25} = 0$.

Nous avons pour l'instant conservé un vecteur ϵ de direction quelconque afin de pouvoir définir le plan dans lequel nous allons étudier la compressibilité. Si ce plan est le plan de la surface, et que ϵ est défini par un azimut ϕ (voir figure 2.16(a)) alors:

$$\chi\epsilon = (s_{11} + s_{12}) \cos^2 \phi + (s_{12} + s_{22}) \sin^2 \phi. \quad (2.18)$$

i. Ceci n'est pas forcément vrai, il a été montré en particulier (par des mesures de diffusion de lumière) que lorsque le film est soumis à de très fortes contraintes et qu'il flambe la pression de surface devient anisotrope.⁹⁹

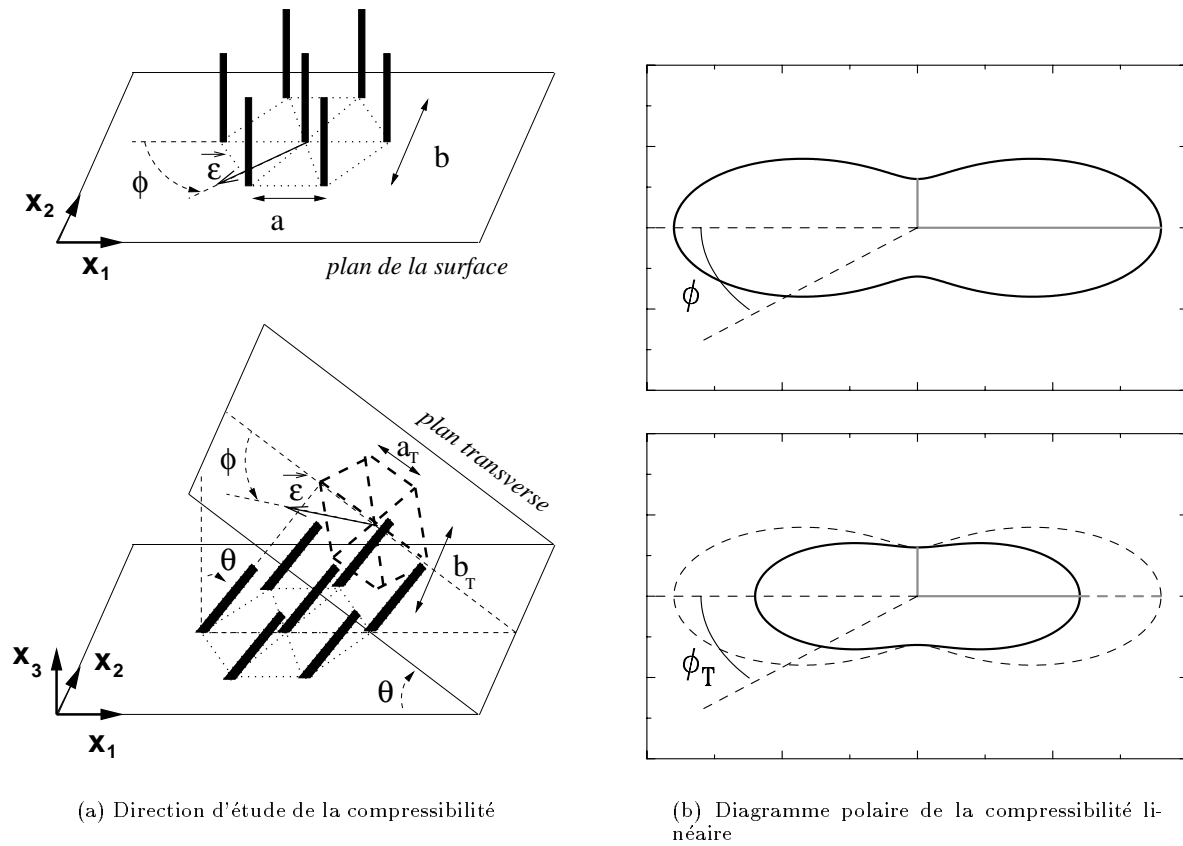


FIG. 2.16 – (a) Le vecteur ϵ définissant la direction dans laquelle on étudie la compressibilité peut être choisi dans le plan de la surface ou dans le plan transverse. (b) Diagramme polaire de la compressibilité dans le plan de la surface (haut) et dans le plan transverse (bas). La donnée de deux compressibilités suffit à définir la compressibilité linéaire dans toute les directions d'un plan donné.

Si par contre on veut étudier la compressibilité dans le plan transverse (voir figure 2.16(a)) alors:

$$\chi_{\epsilon T} = [(s_{11} + s_{12}) - (s_{15} + s_{25}) \sin \theta + (s_{13} + s_{23}) \sin^2 \theta] \frac{\cos^2 \phi_T}{\cos^2 \theta} + (s_{12} + s_{22}) \sin^2 \phi_T, \quad (2.19)$$

ϕ_T définissant l'azimut de ϵ dans le plan transverse, compté à partir de l'un des deux axes principaux (de symétrie) du système. Notons que $\chi_{\epsilon T}$ n'est pas vraiment une compressibilité, au sens où l'on n'exerce pas de contrainte π dans le plan perpendiculaire aux chaînes, mais rien n'empêche de caractériser l'évolution de la cellule dans le plan transverse par cette quantité. L'examen de (2.18) et (2.19) montre qu'il suffit de deux coefficients pour caractériser la compressibilité dans le plan de la surface (par exemple χ_a et χ_b , les compressibilités selon les deux axes principaux du cristal 2d) et, à θ donné, de deux coefficients pour la caractériser dans le plan des chaînes (par exemple χ_{aT} et χ_{bT}). L'allure de la variation de la compressibilité linéaire en fonction de l'azimut, dans le plan de la surface et dans le plan transverse, est montré figure 2.16(b).

Relations entre les différentes compressibilités

Supposons les molécules inclinées vers un plus proche voisin selon l'axe a de la molécule, comme sur la figure 2.16(a). On obtient alors facilement les relations:

$$\begin{aligned} \chi_{bT} &= \chi_b, \\ \chi_{aT} &= \chi_a - \chi_\theta, \end{aligned} \quad (2.20)$$

où:

$$\chi_\theta = -\tan \theta \frac{\partial \theta}{\partial \pi}, \quad (2.21)$$

décrit la réponse de l'angle d'inclinaison à la compression. Les trois quantités χ_a , χ_b et χ_θ suffisent donc à décrire la compressibilité d'une monocouche monoclinique. La dernière n'est plus nécessaire dans le cas d'un film de symétrie orthorombique. Les compressibilités surfaciques dans le plan de la surface (χ) et dans le plan perpendiculaire à l'axe des molécules (χ_T) peuvent aussi s'exprimer en fonction de ces trois variables:

$$\begin{aligned} \chi &= \chi_a + \chi_b, \\ \chi_T &= \chi_a + \chi_b + \chi_\theta. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Équation de dispersion des ondes de surface

Lorsqu'un film compressible est présent à l'interface, des ondes longitudinales peuvent se propager dans le film. Elles sont couplées aux ondes capillaires à cause de la viscosité des milieux se trouvant de part et d'autre du film. Dans le cas où le milieu supérieur est un gaz (donc de masse volumique et de viscosité négligeable), et où le milieu inférieur a une masse volumique ρ et une viscosité η , l'équation de dispersion est donnée par¹⁰¹:

$$\left[\gamma q_{\parallel}^3 + \rho g q_{\parallel} + i\eta \omega q_{\parallel} (q_{\parallel} + m) - \rho \omega^2 \right] [q_{\parallel} / \chi + i\eta \omega (q_{\parallel} + m)] + \omega^2 \eta^2 q_{\parallel} (q_{\parallel} - m)^2 = 0, \quad (2.23)$$

où:

$$m = q \sqrt{1 + \frac{i\omega \rho}{\eta q^2}}. \quad (2.24)$$

Une discussion de la forme des différentes solutions de cette équation peut être trouvée dans la référence 99.

2.4.2 Rigidité

Rigidité de courbure et énergie de courbure

La présence d'un film à l'interface confère à celle-ci une rigidité de courbure, qui se traduit par une dépense d'énergie lorsque l'on veut courber le film. Cette énergie est souvent estimée en développant au premier ordre le travail par unité de surface w nécessaire pour déformer le film^{102,103}:

$$w = 2K (C - C_0)^2 + \bar{K} \bar{C}, \quad (2.25)$$

où les courbures moyenne C , et gaussienne \bar{C} , s'expriment en fonction des rayons de courbure principaux R_1 et R_2 :ⁱⁱ

$$\begin{aligned} C &= \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}, \\ \bar{C} &= \frac{1}{R_1 R_2}. \end{aligned} \quad (2.26)$$

C_0 est la courbure spontanée du film, K le module de courbure, et \bar{K} le module de courbure gaussien.

En présence d'un film de surfactants il faut donc ajouter un terme de courbure dans l'expression de la densité d'énergie libre interfaciale établie au chapitre précédent pour une interface simple (équation 1.69):

$$f^S = \frac{1}{A_{\parallel}} \iint_{A_{\parallel}} d^2 \mathbf{r}_{\parallel} \left[\frac{\Delta \rho g}{2} h(\mathbf{r}_{\parallel})^2 + \left(\gamma + \frac{K}{2} (C - C_0)^2 + \bar{K} \bar{C} \right) \left(\sqrt{1 + (\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2} \right) \right]. \quad (2.27)$$

La somme sur la surface du terme de courbure gaussienne est un invariant topologique. Pour une interface ne changeant pas de topologie (pour des films plans par exemple), elle est donc constante et peut être ignorée.

Origine de la rigidité de courbure

Diverses méthodes permettent d'évaluer la rigidité de courbure des films (diffusion de lumière,¹⁰⁴ ellipsométrie,¹⁰⁵ diffusion de rayons x¹⁰⁶), et montrent que K est en général de l'ordre de $k_B T$ ou de la dizaine de $k_B T$. De multiples phénomènes peuvent être à l'origine de cette rigidité: interactions entropiques, interactions stériques, interactions de van der Waals, interactions électrostatiques, interactions dipolaires, création de défauts de conformation sur les chaînes... Il est possible de les ignorer en les prenant en compte dans un modèle phénoménologique (modèle élastique), ou bien de calculer la contribution au module de courbure K d'un effet particulier (en exprimant l'énergie interfaciale). Il est également possible d'effectuer des simulations prenant en compte plusieurs de ces effets.

- Rigidité d'un film élastique

La théorie de l'élasticité prévoit que pour un film mince déformé comme indiqué sur la figure 2.17, les normales à l'interface plane restent perpendiculaires à la surface d'inextension lors de la déformation, K s'écrit¹⁰⁷:

$$K = \frac{E h^3}{12(1 - \nu^2)}. \quad (2.28)$$

ii. Les deux rayons de courbures principaux en un point \mathbf{r} d'une surface sont le rayon de courbure maximal et le rayon de courbure minimal, en ce point, des différentes courbes obtenues comme intersection de la surface considérée et des plans contenant la normale à la surface au point \mathbf{r} . On peut démontrer que ces deux rayons de courbures principaux sont obtenus par intersection de la surface avec des plans orthogonaux.

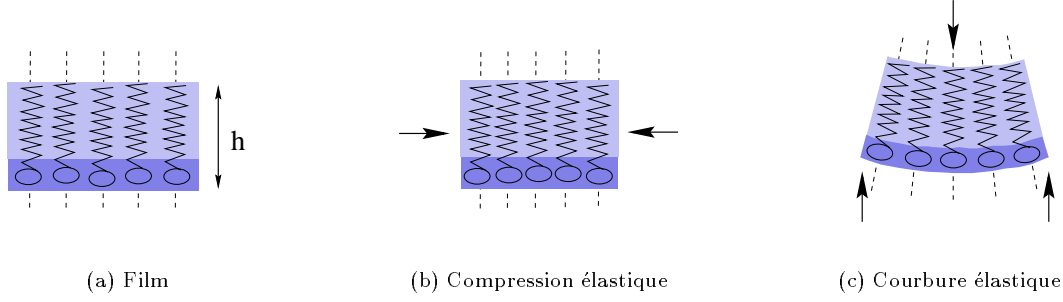


FIG. 2.17 – Déformations élastiques de la monocouche: (b) compression (on s'attend à $\chi \propto h$), (c) courbure (on s'attend à $K \propto h^3$)

- Rigidité d'un film chargé

Si les molécules amphiphiles sont chargées (par exemple si le pH est tel que les têtes polaires sont ionisées), on s'attend à ce que la rigidité de la couche soit augmentée à cause des interactions entre les charges (à aire par molécule égale, la pression de surface augmente également). Le calcul de cette rigidité supplémentaire est effectué par exemple dans la référence 108, où il est montré que la contribution électrostatique à la rigidité est (pour une faible densité surfacique de charges σ^{el} de la monocouche):

$$K^{el} = \frac{3\pi l_B \kappa_D^{-3} \sigma^{el2}}{2\kappa^3 e^2} k_B T \quad (2.29)$$

où $l_B = e^2 / (4\pi\epsilon k_B T)$ est la longueur de Bjerrum (ϵ est la constante diélectrique de la sous-phase) et $\kappa_D^{-1} = 1 / \sqrt{8\pi l_B n^{el}}$ est la longueur de Debye, c'est-à-dire la distance à partir de laquelle une charge peut être considérée comme écrantée dans la sous-phase (n^{el} est la densité de charges dans la sous-phase due aux contre-ions). Cette contribution dépend de l'écrantage des charges et donc de n^{el} près du film, et l'organisation exacte des contre-ions près du film dans la sous-phase reste très mal connue. Cependant, quelle qu'elle soit, K^{el} restera très faible,¹⁰⁸ de l'ordre de $k_B T$ au plus, tandis que la rigidité habituelle des films est plutôt de l'ordre de la dizaine de $k_B T$.

- Rigidité d'un film flexoélectrique

La rigidité est également augmentée, et de manière plus significative, par la flexoélectricité du film, c'est-à-dire par sa tendance à acquérir un dipôle électrique \mathbf{P}^f lorsqu'il est courbé. Dans ce cas, \mathbf{P}^f est parallèle au rayon de courbure et sa norme vaut:

$$P^f = e^f C, \quad (2.30)$$

où e^f est le coefficient fléxoélectrique du film. Une contribution supplémentaire, pouvant valoir jusqu'à quelques $k_B T$, doit alors être ajoutée à K ¹⁰⁹:

$$K^f = \frac{4\pi e^{f2}}{\bar{\epsilon} h}, \quad (2.31)$$

où $\bar{\epsilon}$ est défini à partir des constantes diélectriques ϵ et ϵ' des milieux inférieur et supérieur: $1/\bar{\epsilon} = 1/\epsilon + 1/\epsilon'$, et où h est une longueur de l'ordre de l'épaisseur du film.

- Simulations

Diverses simulations (prenant en compte l'énergie entropique du film, les interactions entre molécules, l'énergie des défauts de conformation des chaînes) ont été effectuées sur des films de surfactants,^{110–114} certaines dans le but spécifique de calculer les coefficients de courbure K et \bar{K} de l'interface.^{115–117} Elles utilisent en général le fait qu'il est possible de relier ceux-ci au champ des contraintes dans le film. On a en particulier^{115,118}:

$$KC_0 = - \int_0^z z \tilde{\pi}(z) dz, \quad (2.32)$$

qui fait intervenir la courbure spontanée C_0 , ou encore¹¹⁵:

$$K = -\frac{1}{2} \int_0^z z \frac{\partial \tilde{\pi}(z)}{\partial C} dz, \quad (2.33)$$

la dérivation par rapport à la courbure moyenne C se faisant à courbure nulle, même si le film possède une courbure spontanée. Dans ces deux formules, il est supposé que la surface d'inextension (celle dont l'aire ne varie pas lorsque le film est courbé) est placée au niveau des têtes, l'origine de l'axe des z devant être pris sur cette surface. Les simulations permettent de calculer le champ des contraintes en tout point du film, et donc ses premiers moments (en particulier K). Toutes prévoient une augmentation de la rigidité (estimée à quelques $k_B T$ ou quelques dizaines de $k_B T$) lorsque la longueur de chaîne est augmentée ou lorsque l'aire par molécule est diminuée. Lorsque des surfactants de différentes longueurs de chaîne sont mélangés, il est prévu une importante réduction de la rigidité de courbure. Des mesures systématiques de K en fonction de la longueur de chaîne et de l'aire par molécule constitueraient un très bon test pour ces différents modèles, dont les différences résident dans les données de départ choisies (aire par molécule constante, densité de chaînes constante...), dans la manière dont elles prennent en compte (ou pas) les différentes interactions, par exemple les défauts des chaînes et les interactions entre têtes polaires, et dans la forme du réseau sur lequel elles placent les segments des molécules.

Spectre des fluctuations de hauteur d'un film rigide

- Hamiltonien de surface

L'expression exacte de la courbure moyenne est donnée par:

$$C = \nabla \cdot \left(\frac{\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel})}{\sqrt{1 + (\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2}} \right). \quad (2.34)$$

Dans le cas où les fluctuations de hauteur restent faibles, le développement au premier ordre de C donne $C \simeq \Delta h(\mathbf{r}_{\parallel})$. En considérant $C_0 = 0$ (dans le cas d'interfaces restant planes à cause de la gravité ceci se justifie par le fait que la courbure spontanée ne rentre alors en compte que dans un terme de bord et n'intervient pas dans le spectre¹⁰⁹) et en développant également la racine carrée au premier ordre en $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ (ce qui aboutira à des modes découplés), on obtient pour le hamiltonien de surface $\mathcal{H}^S = f^S - \gamma$ (souvent appelé dans ce cas hamiltonien de Helfrich):

$$\mathcal{H}^S = \frac{1}{2A_{\parallel}} \iint_{A_{\parallel}} d^2 \mathbf{r}_{\parallel} [\Delta \rho g h(\mathbf{r}_{\parallel})^2 + \gamma (\nabla h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2 + K (\Delta h(\mathbf{r}_{\parallel}))^2]. \quad (2.35)$$

Par décomposition de $h(\mathbf{r}_{\parallel})$ en modes de Fourier, on obtient l'énergie $\mathcal{H}^S(q_{\parallel})$ d'un mode de vecteur d'onde \mathbf{q}_{\parallel} et d'amplitude $h(\mathbf{q}_{\parallel})$:

$$\mathcal{H}^S(q_{\parallel}) = \frac{A_{\parallel}}{2} [\Delta \rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + K q_{\parallel}^4] h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}). \quad (2.36)$$

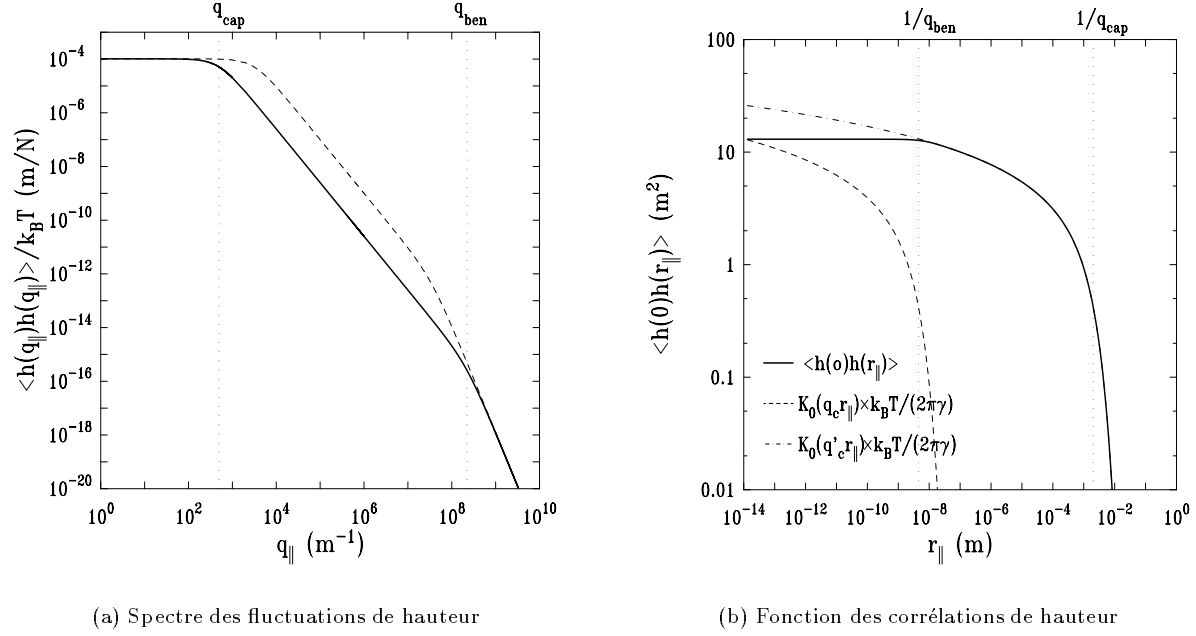


FIG. 2.18 – (a) Spectre des fluctuations de hauteur, tracé pour $\Delta\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$, $K = 200k_B T$, et $\gamma = 40 \text{ mN/m}$ (ligne continue) ou $\gamma = 1 \text{ mN/m}$ (ligne en pointillés). (b) Fonction des corrélations de hauteur correspondante. On note que celle-ci est finie en $r_{\parallel} = 0$.

- Spectre des fluctuations de hauteur

Le théorème d'équipartition de l'énergie permet alors d'écrire:

$$\langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta\rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + K q_{\parallel}^4}. \quad (2.37)$$

Le spectre des fluctuations de hauteur obtenu en présence d'un film de surfactants est qualitativement différent de celui obtenu pour une interface simple (voir équation (1.73)), puisqu'il présente, en plus de la coupure capillaire en:

$$q_{\text{cap}} = \sqrt{\frac{\Delta\rho g}{\gamma}}, \quad (2.38)$$

une deuxième coupure en:

$$q_{\text{ben}} = \sqrt{\frac{\gamma}{K}}, \quad (2.39)$$

après laquelle le terme de rigidité est dominant (voir figure 2.18(a)). On comprend maintenant que tenir compte du couplage entre les modes en écrivant la tension de surface $\gamma = \gamma_m + 3k_B T / (8\pi) q_{\parallel}^2$ (voir section 1.3.3) revient en quelque sorte à conférer une rigidité intrinsèque à l'interface simple. Si l'on tient compte du couplage de modes pour une interface rigide en développant l'équation (2.27) à l'ordre suivant en $h(r_{\parallel})$, on aboutit aussi à une rigidité K dépendant de q_{\parallel} .²⁸ Cet effet sera discuté à la fin de cette section, cependant si l'on se limite à des termes d'ordre q_{\parallel}^4 dans le hamiltonien, on peut considérer K comme constant.

- Rugosité de l'interface

Il n'y a pas dans ce cas de divergences ultraviolettes et la rugosité σ peut s'écrire sans ambiguïté (dans le cas où la taille du système ne limite pas les fluctuations, et où l'on a donc $q_{\min} = q_{\text{cap}} = \sqrt{\Delta\rho g/\gamma}$):

$$\sigma^2 = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left[\frac{q_{\text{ben}}}{q_{\text{cap}}} \right] = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \ln \left[\frac{\gamma}{\sqrt{\Delta\rho g K}} \right]. \quad (2.40)$$

- Fonction des corrélations de hauteur

La fonction des corrélations de hauteur est obtenue par transformée de Fourier inverse du spectre des corrélations de hauteur (équation 2.37):

$$\langle h(\mathbf{0})h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \times (K_0(q_{\text{cap}}r_{\parallel}) - K_0(q_{\text{ben}}r_{\parallel})). \quad (2.41)$$

L'allure de cette fonction est représentée figure 2.18(b). Contrairement à la fonction des corrélations de hauteur d'une interface simple, elle ne diverge pas en 0 (ceci est directement lié à l'absence de divergences ultraviolettes dans le spectre).

Corrections au hamiltonien de Helfrich

Nous avons pour l'instant considéré que le terme de rigidité proportionnel à q_{\parallel}^4 était la seule modification à apporter au hamiltonien lorsqu'un film se trouvait à l'interface, mais ceci n'est en fait pas du tout évident. Certains phénomènes, comme les interactions électrostatiques entre les têtes polaires des molécules ou l'élasticité dans le plan du film, peuvent amener à écrire des hamiltoniens de surface contenant d'autres termes que ceux dûs à la gravité, à la tension de surface, et au développement simple en puissances de la courbure. D'autre part, de même que la tension de surface, le coefficient de courbure K devrait dépendre de l'échelle et doit donc en toute rigueur être renormalisé.

- Renormalisation du coefficient de courbure

La courbure de l'interface à une échelle λ donnée due à une déformation selon un mode de vecteur d'onde $2\pi/\lambda$ devant être facilitée si elle coexiste avec des modes de vecteurs d'onde supérieurs, il faut considérer un coefficient de courbure K qui diminue lorsque l'on passe de l'échelle moléculaire à l'échelle macroscopique. Si l'on appelle K_b la rigidité de courbure à l'échelle $2\pi/q_{\text{max}}$ où intervient la coupure moléculaire (K_b s'appelle en anglais "bare rigidity", c'est la rigidité intrinsèque de la couche puisque par définition aucune déformation ne peut exister à une échelle inférieure à $2\pi/q_{\text{max}}$, et K_b n'a pas à être renormalisée), différentes approches^{28, 118–120} permettent d'arriver à une même expression pour $K(q_{\parallel})$:

$$K(q_{\parallel}) = K_b + c \frac{k_B T}{4\pi} \ln \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\text{max}}} \right). \quad (2.42)$$

Le facteur c est de l'ordre de 1 et diffère d'une référence, à l'autre à cause de choix différents pour les variables d'intégration.¹¹⁸ L'effet reste cependant le même: la rigidité devrait augmenter lorsque l'on se rapproche de q_{max} . La correction étant seulement logarithmique, cet effet est faible, et il n'a pas encore été possible de le mettre en évidence directement. Cependant une variation de la rigidité avec l'échelle justifierait la topologie du diagramme de phase des systèmes ternaires (en particulier la stabilité des phases bicontinues) observé expérimentalement.^{121–123}

- Interactions dipolaires

Si l'on note p_0 la polarisation effective des molécules, dirigée selon le vecteur unitaire \mathbf{p} , la densité d'énergie due aux interactions entre les charges de polarisation est¹⁰⁹:

$$f_p^S = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{p_0^2}{2\epsilon} \iint_A \iint_A d^2\mathbf{r} d^2\mathbf{r}' \frac{\nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}) \nabla \cdot \mathbf{p}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.43)$$

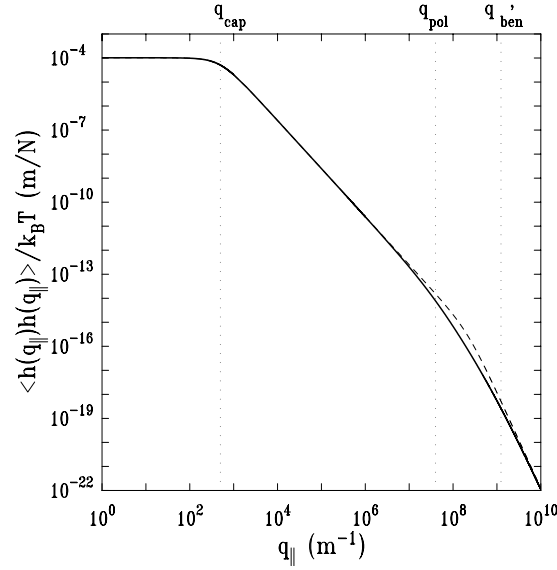


FIG. 2.19 – Modification du spectre des fluctuations de hauteur d’une interface en présence de moments dipolaires dans le film. Le spectre (ligne continue) a été tracé pour $\Delta\rho = 10^3 \text{ m}^{-3}$, $\gamma = 40 \text{ mN/m}$, $K = 200 k_B T$, et $2\pi p_0^2/\bar{\epsilon} = 10^{-9} \text{ N}$. Le spectre sans terme électrostatique est rappelé en pointillés.

Dans le cas où la polarisation est verticale (par exemple dans les phases à haute pression de surface où l’axe des molécules est perpendiculaire à la surface), cette énergie est à l’origine d’un terme en q_{\parallel}^3 dans \mathcal{H}^S :

$$\mathcal{H}_p^S(q_{\parallel}) = \frac{1}{2A_{\parallel}} \frac{2\pi p_0^2}{\bar{\epsilon}} q_{\parallel}^3. \quad (2.44)$$

Si $p_0^2 > \bar{\epsilon}\sqrt{\gamma K}/2\pi$ on devrait alors observer un régime intermédiaire du spectre des fluctuations:

$$\langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle = \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{k_B T}{\Delta\rho g + \gamma q_{\parallel}^2 + (2\pi p_0^2/\bar{\epsilon})q_{\parallel}^3 + K q_{\parallel}^4}, \quad (2.45)$$

dans le domaine où la contribution due à la polarisation domine:

$$q_{\text{pol}} = \frac{\bar{\epsilon}\gamma}{2\pi p_0^2} < q_{\parallel} < q'_{\text{ben}} = \frac{2\pi p_0^2}{\bar{\epsilon}K}, \quad (2.46)$$

L’allure du spectre des fluctuations dans ce cas est représentée figure 2.19.

Notons que si la polarisation possède une composante dans le plan de la surface (dans la direction \mathbf{e}_y par exemple), la correction apportée à \mathcal{H}^S devient plus compliquée, et comporte en particulier des termes dépendant non plus de q_{\parallel}^2 mais de q_x^2 et q_y^2 , c’est-à-dire reflétant l’anisotropie du film.¹⁰⁹

- Films ayant l’élasticité d’un solide

Dans le cas de films solides, c’est-à-dire résistant au cisaillement, le spectre des fluctuations devrait également être modifié. En effet, l’énergie de surface doit contenir un terme tenant compte des forces de rappel dues aux cisaillements. Si l’on note $u_i(\mathbf{r}_{\parallel})$ la composante selon \mathbf{e}_i du déplacement du point de la surface situé en \mathbf{r}_{\parallel} lorsque celle-ci n’est pas déformée, le tenseur des déformations est défini par:

$$u_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right). \quad (2.47)$$

La densité d'énergie de cisaillement est alors donnée par:

$$f_c^S = \frac{1}{2A_{\parallel}} \iint_{A_{\parallel}} d^2\mathbf{r}_{\parallel} (2\mu u_{ij}^2 + \lambda u_{kk}^2), \quad (2.48)$$

où μ et λ sont les coefficients de Lamé, et caractérisent l'élasticité du solide. La contribution à $\mathcal{H}(q_{\parallel})$ résultant de cette énergie n'est pas simple à calculer. On s'attend à un terme de la forme:

$$\mathcal{H}_c^S(q_{\parallel}) \propto q_{\parallel}^{4-\eta}, \quad (2.49)$$

mais les différents calculs et simulations effectués jusqu'ici¹²⁴⁻¹²⁶ sont en désaccord quant à la valeur exacte de l'exposant η . Celui-ci devrait néanmoins être compris entre 1/2 et 1. Des résultats de diffusion de rayons x semblent montrer que $\eta \simeq 0.6$.¹²⁷ Comme dans le cas précédent, on retrouve dans le hamiltonien un terme qui devrait venir s'intercaler entre le terme de tension de surface et le terme de courbure et provoquer, si l'effet est assez important (c'est-à-dire pour un film suffisamment rigide), l'apparition d'un régime intermédiaire.

Seconde partie

Diffusion de rayons x par une interface liquide

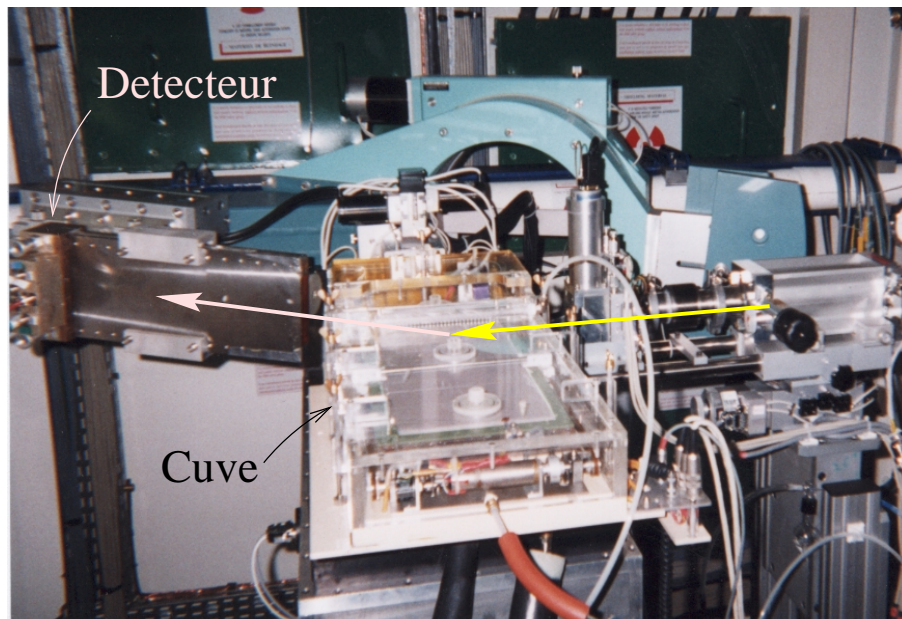


FIG. – Photographie du montage expérimental de diffusion de surface sur la ligne Troika II à l'ESRF.

Introduction

Une expérience de diffusion de surface de rayons x consiste à envoyer un faisceau de photons de longueur d'onde λ sur une interface, et à mesurer l'intensité lumineuse diffusée dans une direction donnée. Celle-ci est définie par le transfert de vecteur d'onde:

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}^d - \mathbf{k}^i, \quad (\text{ii.50})$$

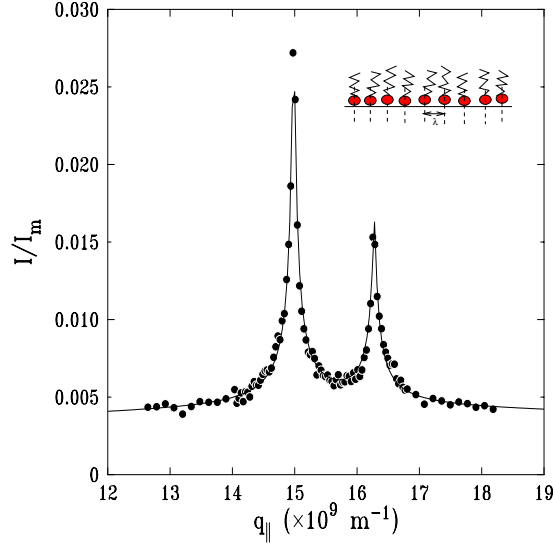
où \mathbf{k}^i et \mathbf{k}^d sont les vecteurs d'onde des faisceaux incident et diffusé, ayant tous deux un module $k_o = 2\pi/\lambda$ dans le vide (si on ne considère que la diffusion élastique). La profondeur de pénétration du faisceau dans le milieu sur lequel il se réfléchit, c'est-à-dire l'épaisseur de la région interfaciale qui va être explorée, est déterminée par l'angle d'incidence: son choix est donc crucial. Si l'on veut observer majoritairement les corrélations de densité de l'interface et non celles du volume, il faut limiter la profondeur de pénétration à une valeur très faible en choisissant un angle d'incidence θ_i inférieur à l'angle critique θ_c . C'est pourquoi l'on parle de diffusion de surface sous incidence rasante.

Le but de cette partie est de détailler le calcul de l'intensité diffusée dans le détecteur lors des expériences de diffusion de surface sous incidence rasante sur des surfaces liquides. Celle-ci dépend à la fois du type de corrélations de densité considéré, et du type d'expérience effectué. Le calcul de la section efficace est effectué dans le **chapitre 3**, et détaillé dans le cas de divers types de corrélations de densité (fluctuations de hauteur de l'interface, fluctuations de densité dues aux ondes sonores, fluctuations de densité dues à la présence de trous ou d'îlots dans un film, variations de densité au sein d'un film dues à l'arrangement des molécules sur un réseau). Les méthodes expérimentales utilisées, ainsi que la relation de la section efficace à l'intensité diffusée est explicitée dans le **chapitre 4** pour chacune des différentes configurations expérimentales que nous avons utilisées (diffraction, diffusion diffuse dans le plan d'incidence, diffusion diffuse hors du plan d'incidence).

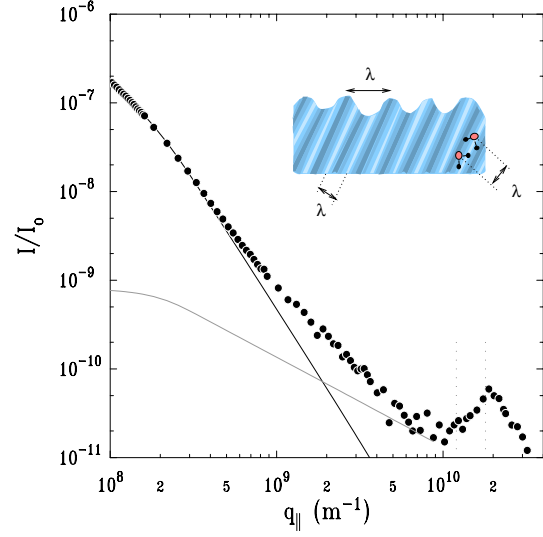
Parenthèse: Diffraction et diffusion diffuse

Le terme générique de diffusion de surface regroupe différents types d'expériences, destinées à observer différents types de corrélations latérales (parallèles à l'interface) de densité. Si un film de surfactant se trouve à l'interface, l'arrangement régulier des molécules dans une phase solide ou liquide condensé sera à l'origine de fortes variations de densité, dont les longueurs d'onde sont définies à partir des pas du réseau moléculaire. Par ailleurs, qu'il y ait ou non un film à l'interface, la hauteur de l'interface fluctue à cause de l'agitation thermique, et ces fluctuations de hauteur sont aussi des fluctuations latérales de densité, dont les longueurs d'onde peuvent prendre toutes les valeurs comprises entre $2\pi/q_{\min}$ et $2\pi/q_{\max}$. La densité volumique des deux milieux varie également sous l'influence d'ondes sonores excitées thermiquement.

La diffusion qui résulte de l'arrangement des molécules d'un film de surfactant sera fortement concentrée dans les directions pour lesquelles les faisceaux diffusés par les différentes rangées moléculaires seront en phase: on observe en conséquence sur le spectre de diffusion (voir figure ii.1(a)) des singularités équivalentes aux pics de Bragg que l'on obtient en trois dimensions. On parle alors de diffraction. En revanche le spectre de diffusion dû aux diverses fluctuations de densité causées par l'agitation thermique est un spectre continu (voir figure ii.1)(b). Les expériences effectuées en vue de le mesurer sont des expériences de diffusion diffuse.



(a) Signal de diffraction



(b) Signal de diffusion diffuse

FIG. ii.1 – Signal observé lors d’une expérience (a) de diffraction et (b) de diffusion diffuse. (a) L’expérience est effectuée sur une couche d’acide stéarique en phase solide ($\Pi = 31.8 \text{ mN/m}$, phase S). Les pics observés sont dus aux corrélations de densité causées par l’arrangement régulier des molécules sur le réseau. La ligne continue est l’ajustement théorique de ces pics. (b) L’expérience est cette fois effectuée sur une interface eau/air simple. La diffusion est due à trois différents types de corrélations de densités : corrélations de hauteur de l’interface (en théorie la ligne noire continue), corrélations de densité dues aux ondes sonores (en théorie la ligne grise continue), ordre liquide à courte portée. Les deux premiers types de corrélations de densité ont un spectre continu, et donnent un signal de diffusion continu. Les corrélations de position des molécules donnent un pic de structure que l’on observe à grands vecteurs d’onde. Les deux lignes en pointillés indiquent quelles sont les limites du domaine en $q_{||}$ de la figure de diffraction (a).

Bien que les résolutions utilisées et les domaines de mesure en transfert de vecteur d’onde soient différents dans chacun des deux cas, le principe d’une expérience de diffusion diffuse et d’une expérience de diffraction est le même.

Chapitre 3

Section efficace de diffusion

Le but de ce chapitre est de calculer la section efficace de diffusion $d\sigma/d\Omega(\mathbf{k}^d, \mathbf{k}^i)$ d'une surface liquide lors d'une expérience de diffusion de rayons x sous incidence rasante. La section efficace de diffusion est définie, pour un système diffusif donné, comme étant la puissance lumineuse diffusée dans la direction \mathbf{k}^d , par unité d'angle solide et par unité de flux incident, le faisceau incident ayant une direction \mathbf{k}^i .⁵⁰ Pour un système interfacial elle sera proportionnelle à l'aire A_{\parallel}^o éclairée par le faisceau incident sur l'interface (on parle d'empreinte du faisceau), si celle-ci est assez grande pour que les effets de bords soient négligeables. On considérera donc la quantité sans dimension $(d\sigma/d\Omega)/A_{\parallel}$ qui décrit l'intensité diffusée par unité de flux incident, par unité d'angle solide, et par unité de surface.

Dans la première section, la méthode générale de calcul d'une section efficace en diffusion de surface est expliquée. Dans la seconde section, cette méthode est appliquée au cas général d'une multicouche (qui recouvre à la fois le cas des interfaces simples et des interfaces recouvertes d'un film de surfactant). Dans la troisième section enfin, les sections efficaces correspondant à différents types d'interfaces (interfaces simples, interfaces avec films) et à différents types de diffusion sont calculées (diffusion par les fluctuations de hauteur, par les ondes sonores, par les inhomogénéités du film, par le réseau moléculaire).

Une grande partie des calculs présentés ici peuvent être trouvés dans les références 128 et 129. Plusieurs points qui y sont détaillés (le traitement de la polarisation, de la divergence du faisceau incident, de la diffusion Compton) ne le seront pas ici, car ils se trouvent avoir une influence négligeable sur le résultat final. D'autre part les calculs présentés ici sont faits dans le cadre d'une approximation de Born de l'onde distordue, et adaptés aux types de systèmes que nous avons étudiés. Une approche plus générale et très complète peut être trouvée dans l'article de revue de S. Dietrich et A. Haase.¹³⁰

3.1 Méthode de calcul de la section efficace de diffusion

3.1.1 Géométrie

La géométrie expérimentale considérée est représentée sur la figure 3.1. Les coordonnées du transfert de vecteur d'onde $\mathbf{q} = \mathbf{k}^d - \mathbf{k}^i$ s'écrivent, en fonction de l'angle d'incidence θ_i , de l'angle de diffusion horizontal ψ_d et de l'angle de diffusion vertical θ_d :

$$\begin{cases} q_x &= k_o [\cos \theta_d \cos \psi_d - \cos \theta_i] \\ q_y &= k_o \cos \theta_d \sin \psi_d \\ q_z &= k_o [\sin \theta_d + \sin \theta_i] \end{cases} \quad (3.1)$$

On notera $\mathbf{q}_{\parallel} = (q_x, q_y)$ la projection de \mathbf{q} dans le plan de l'interface. Le système de coordonnées a été choisi de manière à ce que (x, y) soit le plan moyen de l'interface, et (x, z) le plan d'incidence, le faisceau incident se propageant vers les x croissants. Ces conventions seront observées tout au long du manuscrit.

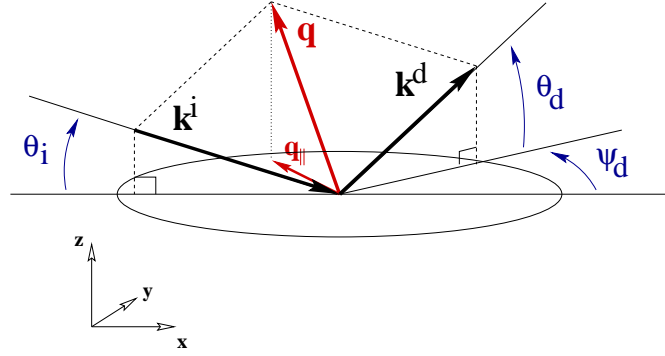


FIG. 3.1 – Géométrie expérimentale

3.1.2 Profondeur de pénétration, angle critique de réflexion totale

Pour les rayons x, l'indice optique est proche de 1. Il est noté $n = 1 - \delta + i\beta$ (dans le cas où la dépendance temporelle des champs est prise en compte par un facteur $e^{+i\omega t}$). Les coefficients δ et β sont donnés, pour un milieu de densité électronique ρ_e et de coefficient d'absorption μ , et pour une énergie des photons élevée (rayons x durs, densité électronique faible), par⁵⁰:

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_e}{2\pi}, \quad (3.2)$$

$$\beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi}, \quad (3.3)$$

où $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m_e c^2)$ est le rayon classique de l'électron (m_e et e sont respectivement la masse et la charge électrique de l'électron, ϵ_0 est la permittivité du vide, et c la vitesse de la lumière. Les valeurs de ces différentes constantes sont données dans l'annexe A). La figure 3.2(a) montre, pour l'eau, l'évolution de δ et β en fonction de l'énergie $E = hc/\lambda$ des photons (h étant la constante de Planck).

Pour une interface entre deux milieux d'indice $n_1 \simeq 1 - \delta_1$ et $n_2 \simeq 1 - \delta_2$ avec $n_1 > n_2$, il existe un angle critique θ_c en dessous duquel un faisceau provenant du milieu 1 est totalement réfléchi. Cet angle est donné par $\cos \theta_c = n_2/n_1$. Pour un faisceau de rayons x, δ_1 et δ_2 étant faibles, un développement au premier ordre donne:

$$\theta_c = \sqrt{2(\delta_2 - \delta_1)}. \quad (3.4)$$

La profondeur de pénétration en fonction de θ_1 est tracée figure 3.2(b) pour une interface eau/air et un énergie incidente de $8keV$. On voit que si l'on veut que celle-ci soit de quelques nanomètres seulement il faut choisir un angle d'incidence inférieur à l'angle critique de réflexion totale: l'onde se propageant dans le second milieu est alors une onde évanescence.

La réflexion totale n'existe que si le faisceau provient du milieu d'indice le plus élevé ($n_1 > n_2$, c'est-à-dire $\delta_1 < \delta_2$). Les positions respectives des deux fluides sont le plus souvent imposées par la gravité, et la densité électronique étant, au moins grossièrement, proportionnelle à la densité massique, le fluide pour lequel le coefficient δ sera le plus faible sera le fluide supérieur (cf. équation (3.3)). Dans une expérience de diffusion de surface classique le faisceau incident arrivera donc sur l'interface depuis le fluide supérieur, et vérifiera $\theta_i < \theta_c$.

3.1.3 Expression de la section efficace en fonction du champ électrique

Le champ électrique incident se propageant dans le vide est caractérisé par son amplitude \mathbf{E}^i et son vecteur d'onde \mathbf{k}^i . Lorsqu'il se propage dans un milieu d'indice $n(\mathbf{r})$ il est diffusé, et l'amplitude du champ électrique total sera alors notée \mathbf{E} . Le facteur de phase est $e^{i(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}$ pour une onde plane de vecteur d'onde \mathbf{k} . Le terme $e^{i\omega t}$ sera omis par la suite.

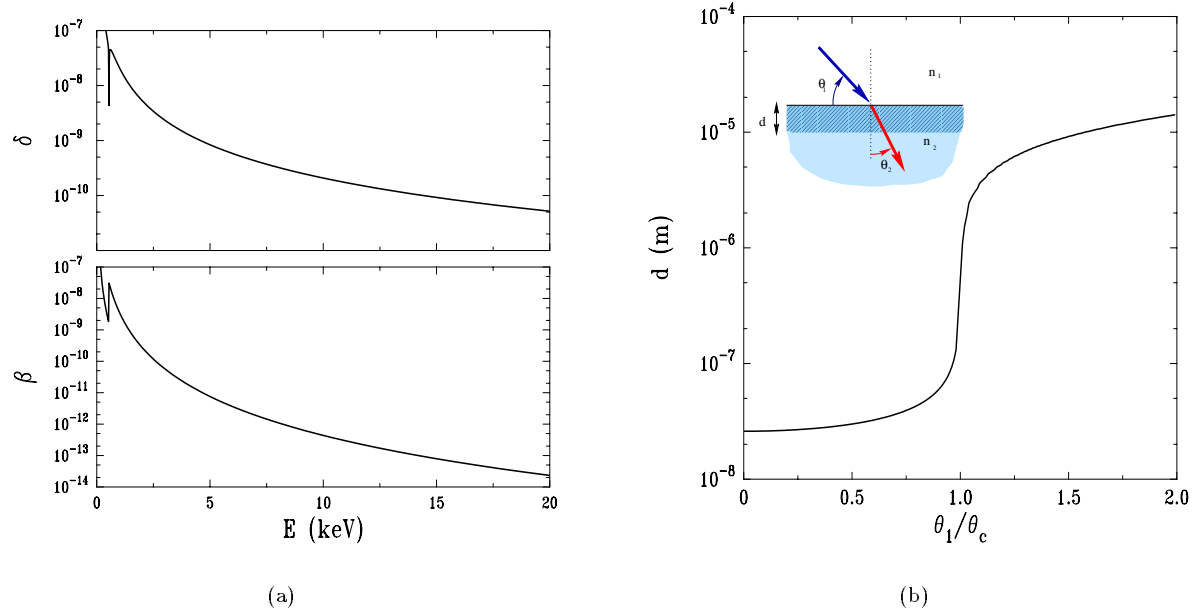


FIG. 3.2 – (a) δ et β ($n - 1 = -\delta + i\beta$) pour l'eau. Les accidents aux alentours de 500eV sont dus au seuil d'absorption de l'oxygène. A haute énergie ces coefficients sont donnés par les expressions (3.2) et (3.3). (b) Profondeur de pénétration dans l'eau d'un faisceau incident de 8keV.

Le champ diffusé peut être séparé en une partie dite cohérente, $\mathbf{E}_{\text{coh}} = \langle \mathbf{E} \rangle$, et une partie dite incohérente $\mathbf{E}_{\text{inc}} = \mathbf{E} - \langle \mathbf{E} \rangle$ (on note $\langle \rangle$ une moyenne d'ensemble). Dans le cas où le système considéré est une interface d'étendue infinie dont les propriétés statistiques sont invariantes par translation, on peut montrer que la partie cohérente du champ diffusé est non nulle uniquement dans la direction spéculaire.¹³¹ Au contraire la partie incohérente peut-être non nulle hors de la direction spéculaire: il s'agit de la diffusion diffuse qui nous intéresse.¹³² La section efficace de diffusion diffuse dans la direction \mathbf{R}/R s'écrit en conséquence:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = R^2 \frac{\langle |\mathbf{E}(\mathbf{R})|^2 \rangle - |\langle \mathbf{E}(\mathbf{R}) \rangle|^2}{|\mathbf{E}_i|^2}, \quad (3.5)$$

le vecteur \mathbf{R} ayant pour origine un point de l'interface.

3.1.4 Calcul en perturbation du champ électrique diffusé

Équation de propagation du champ électrique diffusé

Le calcul du champ électrique \mathbf{E} se fait en écrivant l'équation de propagation tirée des équations de Maxwell (cf. annexe D):

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E}(\mathbf{r}) - n^2(\mathbf{r})k_0^2 \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}. \quad (3.6)$$

On va chercher à résoudre cette équation en perturbation, et pour cela on décompose l'indice $n(\mathbf{r})$ en:

$$n^2(\mathbf{r}) = n_{\text{ref}}^2(\mathbf{r}) + \delta n^2(\mathbf{r}). \quad (3.7)$$

$n_{\text{ref}}(\mathbf{r})$ est l'indice d'un milieu de référence qui reste à préciser, proche du milieu réel, dans lequel se propagerait un champ électrique $\mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r})$ vérifiant par conséquence:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) - n_{\text{ref}}^2(\mathbf{r})k_0^2 \mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) = \mathbf{0}. \quad (3.8)$$

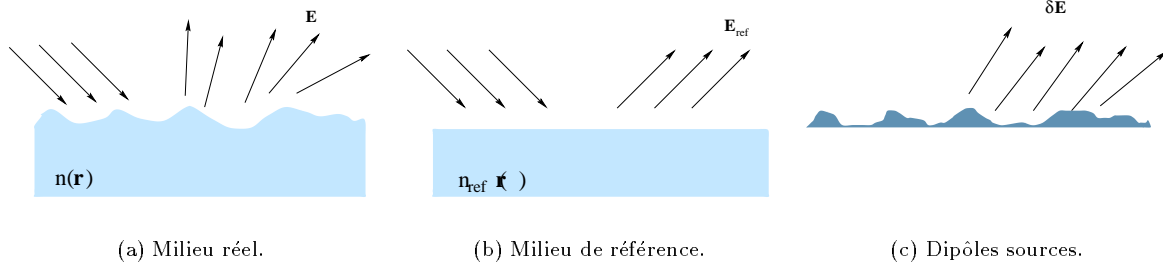


FIG. 3.3 – Méthode de calcul en perturbation du champ total \mathbf{E} diffusé en présence d'un milieu d'indice $n(\mathbf{r})$. (a) Le champ incident \mathbf{E}^i est réfléchi et diffusé par le milieu, le champ total est alors \mathbf{E} . (b) On choisit un milieu de référence proche du milieu réel et assez simple pour que le champ total \mathbf{E}_{ref} s'y propageant lorsque l'on a un champ incident \mathbf{E}^i puisse être calculé exactement. (c) Le champ $\delta\mathbf{E} = \mathbf{E} - \mathbf{E}_{\text{ref}}$ est le champ rayonné dans le milieu de référence par une répartition de dipôles sources $\delta\mathbf{P} = \epsilon_0(n^2 - n_{\text{ref}}^2)\mathbf{E}_{\text{ref}}$.

En posant:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) + \delta\mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (3.9)$$

l'équation de propagation peut se réécrire (en utilisant l'égalité (3.8)):

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \delta\mathbf{E}(\mathbf{r}) - n_{\text{ref}}^2(\mathbf{r})k_0^2\delta\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \delta n^2(\mathbf{r})k_0^2\mathbf{E}(\mathbf{r}). \quad (3.10)$$

Si on la compare à l'équation de propagation d'un champ électrique en présence de dipôles permanents (D.13), on voit que $\delta\mathbf{E}$ serait le champ électrique créé, dans le milieu de référence, par une répartition de dipôles $\epsilon_0\delta n^2(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$.

Tenseur de Green

Afin de procéder au calcul de $\delta\mathbf{E}$ on introduit le propagateur $\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{u}]$ (auss appelé tenseur de Green) donnant la réponse du champ électrique en \mathbf{R} lorsqu'un dipôle \mathbf{u} est placé au point \mathbf{r} dans le milieu de référence. Par définition:

$$\nabla_{\mathbf{R}} \wedge \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{u}] - n_{\text{ref}}^2(\mathbf{R})k_0^2\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{u}] = \frac{k_0^2}{\epsilon_0}\delta^3(\mathbf{R} - \mathbf{r})\mathbf{u}, \quad (3.11)$$

équation de propagation du champ créé par une répartition de dipôles $\delta^3(\mathbf{R} - \mathbf{r})\mathbf{u}$ dans le milieu d'indice n_{ref} (voir annexe E). Cette expression n'est pas symétrique en \mathbf{R} et \mathbf{r} , puisque l'opérateur $\nabla_{\mathbf{R}}$ porte seulement sur \mathbf{R} . Elle est linéaire en \mathbf{u} , c'est-à-dire que l'on peut remplacer \mathbf{u} par un vecteur de même direction mais de norme non unité. En prenant alors $\epsilon_0\delta n^2(\mathbf{r})\mathbf{E}(\mathbf{r})$ à la place de \mathbf{u} , et en intégrant l'équation précédente sur \mathbf{r} on obtient:

$$\begin{aligned} \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \nabla_{\mathbf{R}} \wedge \epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r})\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{E}(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} \\ - n_{\text{ref}}^2(\mathbf{R})k_0^2\epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r})\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{E}(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r} = \delta n^2(\mathbf{R})k_0^2\mathbf{E}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (3.12)$$

En identifiant les équations (3.10) et (3.12) on voit que:

$$\delta\mathbf{E}(\mathbf{R}) = \epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r})\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})[\mathbf{E}(\mathbf{r})]d^3\mathbf{r}. \quad (3.13)$$

Développement au premier ordre

Une simplification importante intervient ici, si l'on choisit un milieu de référence suffisamment proche du milieu réel pour que δn^2 soit petit devant n^2 (ce qui entraîne $\delta E \ll E$). On peut alors remplacer \mathbf{E} par \mathbf{E}_{ref} dans l'équation exacte qui précède:

$$\delta \mathbf{E}(\mathbf{R}) = \epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r}) \tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) [\mathbf{E}_{\text{ref}}](\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (3.14)$$

Ceci revient à effectuer un développement au premier ordre en perturbation de $\delta \mathbf{E}$. Une autre façon de voir est que seules les diffusions simples de \mathbf{E}_{ref} sur la distribution $\delta n(\mathbf{r})$ sont considérées. Une diffusion multiple serait prise en compte en itérant le processus, c'est-à-dire en remplaçant \mathbf{E} par $\mathbf{E}_{\text{ref}} + \delta \mathbf{E}$, et ainsi de suite autant de fois qu'on le désire. Nous nous restreindrons ici à un calcul au premier ordre en perturbation (des calculs au second ordre ont été effectués par D. V. Roschchupkin *et coll.*¹³³ et par D. de Boer *et coll.*¹³⁴).

Théorème de réciprocité

Le théorème de réciprocité peut être invoqué à ce point pour écrire (voir annexe D):

$$\delta \mathbf{E}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{u} = \epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r}) \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\mathbf{u}] \cdot \mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (3.15)$$

Ceci permet de calculer \tilde{G} non pas comme le champ $\tilde{G}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ créé dans le détecteur par un dipôle à l'interface, mais comme le champ $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ créé à l'interface par un dipôle sur le détecteur. Ceci est en fait une simplification importante, le deuxième calcul se révélant être beaucoup plus simple. L'application du théorème de réciprocité aux calculs de diffusion a été introduite par Croce.¹³⁵

Polarisation des faisceaux incidents et diffusés

Enfin, un champ électrique étant perpendiculaire à sa direction de propagation, lorsque l'on sera en champ lointain $\delta \mathbf{E}$ sera polarisé perpendiculairement à la direction de propagation \mathbf{k}^d . Il est utile d'introduire les vecteurs de polarisation \mathbf{s}_i et \mathbf{p}_i correspondant aux directions de polarisation du faisceau incident (respectivement perpendiculaire au plan d'incidence, et parallèle au plan d'incidence). Les vecteurs de polarisation du faisceau diffusé seront notés quant à eux \mathbf{s}_d et \mathbf{p}_d . On se restreindra dans ce qui suit à des calculs en polarisation s . En effet, les champ provenant des aimants de courbure sont polarisés horizontalement, c'est-à-dire perpendiculairement au plan d'incidence dans le cas de la diffusion sur surface liquide, celle-ci étant forcément horizontale. Le champ incident est donc polarisé selon \mathbf{s}_i , ce qui résulte en un champ diffusé majoritairement polarisé selon \mathbf{s}_d . En prenant $\mathbf{u} = \mathbf{s}_d$ on obtient alors

$$\delta E(\mathbf{R}) = \cos \psi_d \epsilon_0 \iiint \delta n^2(\mathbf{r}) \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) [\mathbf{s}_d] \cdot \mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (3.16)$$

La marche à suivre pour calculer \mathbf{E} dans le cadre de l'approximation au premier ordre en perturbation proposée est donc la suivante: choisir un milieu de référence, calculer le champ \mathbf{E}_{ref} correspondant, calculer la fonction $\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})[\mathbf{s}_d]$, et en déduire $\delta \mathbf{E}$ à partir de l'équation précédente.

Cette approche n'est valable que si la taille caractéristique des fluctuations d'indice est inférieure à la longueur d'extinction du milieu. La longueur d'extinction L_e d'un milieu est la distance que le faisceau doit parcourir dans ce milieu avant d'être déphasé de 2π par rapport à un faisceau qui aurait parcouru la même distance dans le vide¹³⁶: $L_e = \lambda / (2\pi |n - 1|)$. Elle est de l'ordre d'un micron dans les matériaux et pour les énergies incidentes que nous avons utilisées.

Le calcul va maintenant être détaillé dans le cas d'une multicouche (section 3.2), puis appliqué à des cas particuliers (section 3.3).

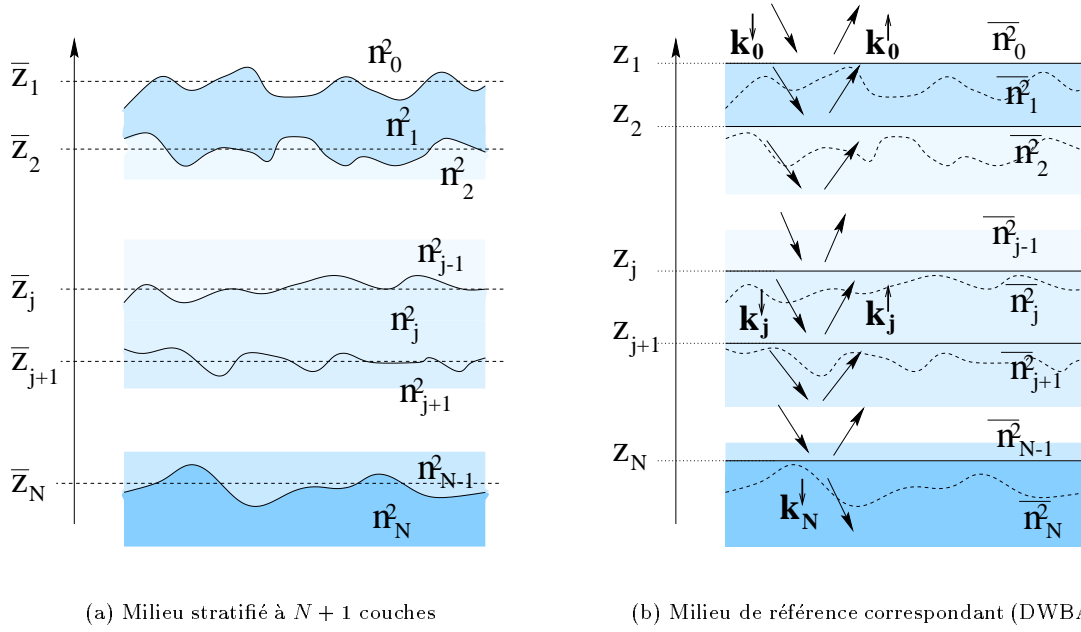


FIG. 3.4 – (a) Milieu réel. N interfaces séparent $N + 1$ milieux d'indices moyens différents. Ces interfaces peuvent fluctuer et/ou avoir un profil de densité intrinsèque, et l'indice $n_j(\mathbf{r})$ dans la couche j peut varier autour de l'indice moyen \bar{n}_j . (b) Milieu de référence dans l'approximation de Born distordue (DWBA). Les interfaces sont planes, discontinues, et les $N + 1$ couches qu'elles délimitent sont homogènes, d'indice carré égal à l'indice carré moyen de la couche du milieu réel correspondant.

3.2 Application au cas général d'une multicouche

On considère un milieu stratifié où N interfaces fluctuantes délimitent $N + 1$ régions ayant chacune un indice moyen différent (voir figure 3.4(a)).

3.2.1 Approximation de Born de l'onde distordue.

La précision du calcul en perturbation va dépendre du choix du milieu de référence: plus celui-ci sera proche du milieu réel, meilleure sera l'approximation. Dans le cas d'une multicouche l'approximation la plus adaptée semble être l'approximation de Born de l'onde distordue (“distorted wave Born approximation” en anglais, d'où l'abréviation DWBA). Dans cette approximation le milieu de référence est également un milieu stratifié à N couches (et non pas le vide comme dans la simple approximation de Born). Nous considérerons ici que ces interfaces sont planes (horizontales), et discontinues, et que l'indice au sein de chaque couche est constant et égal à l'indice moyen de la couche correspondante du milieu réel (noté \bar{n}_j pour la j ème couche). Nous allons voir que les positions exactes des interfaces du milieu de référence (la position en z de la j ème interface est notée z_j) n'est pas déterminante, en revanche leurs positions relatives sont importantes. On peut donc choisir de toutes les décaler légèrement vers le haut par rapport à la position moyenne des interfaces réelles correspondantes (la position de la j ème interface réelle est notée \bar{z}_j) de manière à ce que les interfaces réelles ne recoupent pas les interfaces du milieu de référence. En effet le choix intuitif consistant à prendre $z_j = \bar{z}_j$ poserait des problèmes au moment d'effectuer les calculs. Le choix du milieu de référence est illustré figure 3.4(b).

Lorsqu'une onde plane incidente d'amplitude \mathbf{E}^i et de vecteur d'onde \mathbf{k}^i arrive sur le milieu de référence, dans chaque couche j intermédiaire ($j \neq 0$ et $j \neq N$) une onde plane se propage vers les z négatifs avec un vecteur d'onde $\mathbf{k}_j^{\downarrow}$ et une autre onde plane se propage vers les z positifs avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_j^{\uparrow} . Dans le milieu supérieur ($j = 0$) c'est le faisceau incident lui même qui se propage vers le bas, de

sorte que $\mathbf{k}_0^{\downarrow i} = \mathbf{k}^i$. Remarquons que si ce milieu supérieur n'est pas du vide on a $k_0 \neq 2\pi/\lambda$. Dans le milieu inférieur ($j = N$) aucune onde ne se propage vers le haut. A cause des conditions de passage à chaque différentes interfaces on a dans la couche j :

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{j\parallel}^{\downarrow i} &= \mathbf{k}_{j\parallel}^{\uparrow i} = \mathbf{k}_{\parallel}^i \\ k_{jz}^{\downarrow i} &= -k_{jz}^{\uparrow i} = k_{jz}^i \end{cases} \quad (3.17)$$

Il faut garder à l'esprit que $k_{jz}^i < 0$ (et donc $k_{jz}^{\downarrow i} < 0$) puisque \mathbf{E}^i se propage vers les z négatifs.

La DWBA présentée ici, qui prend en compte les phénomènes de réflexion et de réfraction aux différentes interfaces, donne de meilleurs résultats que la première approximation de Born (qui consiste à choisir le vide comme milieu de référence, et ne prend donc pas en compte l'existence de photons réfractés ou réfléchis avant d'être diffusés, ou bien réfractés ou réfléchis après avoir été diffusés). Le calcul de la section efficace à l'aide de DWBA plus complexes, pour lesquelles le milieu de référence est encore plus proche du milieu réel (par exemple en choisissant des interfaces de référence possédant un profil de densité correspondant à celui du milieu réel^{130, 137}) n'est en revanche pas nécessaire, car il donne des résultats très peu différents.

3.2.2 Calcul du champ électrique se propageant dans le milieu de référence

Avec les notations introduites, l'amplitude complexe du champ électrique en un point $\mathbf{r} = (x, y, z)$ de la couche j peut s'écrire:

$$\mathbf{E}_{\text{ref}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}^i \left[U_j^{\downarrow i} e^{-ik_{jz}^i(z-z_j)} + U_j^{\uparrow i} e^{ik_{jz}^i(z-z_j)} \right] e^{-i(\mathbf{k}_{\parallel}^i \cdot \mathbf{r}_{\parallel})}. \quad (3.18)$$

Les coefficients $\mathbf{E}^i U_j^{\uparrow i}$ et $\mathbf{E}^i U_j^{\downarrow i}$ donnent l'amplitude complexe en $(\mathbf{r}_{\parallel}, h_j)$ des ondes ascendantes et descendantes se propageant dans la couche j . Ils peuvent être calculés par une méthode matricielle.¹³⁸ Il faut pour cela considérer $N + 1$ vecteurs $\mathbf{U}_j = (U_j^{\downarrow i}, U_j^{\uparrow i})$, chacun décrivant l'état du champ dans une couche. On passe du vecteur \mathbf{U}_j au vecteur \mathbf{U}_{j+1} en écrivant:

$$\mathbf{U}_{j+1} = \mathcal{M}_{j+1} \mathcal{T}_j \mathbf{U}_j, \quad (3.19)$$

où \mathcal{T}_j est une matrice diagonale de translation correspondant à la propagation des ondes entre l'interface j et l'interface $j + 1$:

$$\mathcal{T}_j = \begin{pmatrix} e^{-ik_{jz}^i(z_{j+1}-z_j)} & 0 \\ 0 & e^{ik_{jz}^i(z_{j+1}-z_j)} \end{pmatrix}, \quad (3.20)$$

et où \mathcal{M}_{j+1} est une matrice correspondant à la traversée de l'interface $j + 1$, qui s'écrit en considérant les conditions de passage:

$$\mathcal{M}_{j+1} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 + (k_{j+1z}^i/k_{jz}^i) & 1 - (k_{j+1z}^i/k_{jz}^i) \\ 1 - (k_{j+1z}^i/k_{jz}^i) & 1 + (k_{j+1z}^i/k_{jz}^i) \end{pmatrix}. \quad (3.21)$$

On a:

$$\mathbf{U}_{j+1} = \mathcal{M}_{j+1} \mathcal{T}_j \mathbf{U}_j. \quad (3.22)$$

Le champ dans la couche j est donc donné par:

$$\mathbf{U}_j = \mathcal{M}_j \mathcal{T}_{j-1} \mathcal{M}_{j-1} \dots \mathcal{T}_1 \mathcal{M}_1 \mathbf{U}_0, \quad (3.23)$$

et \mathbf{U}_0 est déterminé en écrivant les conditions aux limites: $\mathbf{U}_0 = (1, r^i)$ (on considère une onde incidente unité) et $\mathbf{U}_N = (t^i, 0)$ (il n'y a pas d'onde réfractée dans le dernier milieu) et en résolvant l'équation matricielle:

$$\mathbf{U}_N = \mathcal{M}_N \mathcal{T}_{N-1} \mathcal{M}_{N-1} \dots \mathcal{T}_1 \mathcal{M}_1 \mathbf{U}_0, \quad (3.24)$$

ayant pour inconnues r^i et t^i , respectivement les coefficients de réflexion et de transmission de l'empilement des N couches. L'équation (3.23) donne donc directement les coefficients $U_j^{\downarrow i}$ et $U_j^{\uparrow i}$ nécessaires au calcul du champ électrique dans la couche j .

3.2.3 Calcul du propagateur

Le calcul du propagateur peut s'effectuer par des méthodes similaires si l'on assimile le champ rayonné dans la direction $-\mathbf{k}^d$, par le dipôle \mathbf{s}_d placé sur le détecteur (en \mathbf{R}), à une onde plane lorsqu'il arrive sur l'interface. Son amplitude est alors (pour un point \mathbf{r} placé au dessus de la première interface, l'origine des vecteurs \mathbf{R} et \mathbf{r} se trouvant au centre de l'interface):

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})[\mathbf{s}_d] = k_0^2 \frac{e^{-ik_0 R}}{4\pi\epsilon_0 R} \mathbf{s}_d, \quad (3.25)$$

où l'on a considéré que $r \ll R$ (pour pouvoir écrire que $|\mathbf{r} - \mathbf{R}| = R$), et utilisé les propriétés de rayonnement d'un dipôle dans un milieu homogène. Pour calculer le champ créé par le dipôle dans les différentes couches on peut alors reprendre la même démarche que pour le calcul de la propagation du champ incident dans les différentes couches, le champ "incident" étant cette fois une onde plane d'amplitude donnée par (3.25) et de vecteur d'onde $-\mathbf{k}^d$. En conséquence, pour un point \mathbf{r} de la couche j :

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})[\mathbf{s}_d] = k_0^2 \frac{e^{-ik_0 R}}{4\pi\epsilon_0 R} \times \left(U_j^{\downarrow d} e^{ik_{jz}^d(z-z_j)} + U_j^{\uparrow d} e^{-ik_{jz}^d(z-z_j)} \right) e^{i\mathbf{k}_{\parallel}^d \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \mathbf{s}_d, \quad (3.26)$$

les coefficients complexes $U_j^{\uparrow d}$ et $U_j^{\downarrow d}$ pouvant être calculés de la même manière que $U_j^{\uparrow i}$ et $U_j^{\downarrow i}$, mais pour un faisceau incident de vecteur d'onde $-\mathbf{k}^d$. On a donc cette fois-ci $\mathbf{k}_0^{\downarrow d} = -\mathbf{k}^d$ et:

$$\begin{cases} \mathbf{k}_{j\parallel}^{\downarrow d} &= \mathbf{k}_{j\parallel}^{\uparrow d} = -\mathbf{k}_{\parallel}^d \\ k_{jz}^{\downarrow d} &= -k_{jz}^{\uparrow d} = -k_{jz}^d \end{cases} \quad (3.27)$$

3.2.4 Calcul du champ diffusé

En insérant (3.18) et (3.26) dans (3.16) on obtient pour le champ diffusé sur le détecteur en \mathbf{R} (c'est-à-dire dans la direction \mathbf{R}/R):

$$\begin{aligned} \delta E(\mathbf{R}) &= E^i \cos \psi_d \frac{k_0^2}{4\pi} \frac{e^{-ik_0 R}}{R} \\ &\iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \sum_{j=0}^N \int_{z_{j+1}}^{z_j} dz \delta n_j^2(\mathbf{r}) \sum_{\epsilon_j^i=\downarrow\uparrow} \sum_{\epsilon_j^d=\downarrow\uparrow} U_j^{\epsilon_j^i i}(\mathbf{r}) U_j^{\epsilon_j^d d}(\mathbf{r}) e^{-iQ_{jz}(z-z_j)}, \end{aligned} \quad (3.28)$$

avec $\delta n_j^2 = n_j^2 - \overline{n_j^2}$, et où l'on a introduit $h_{N+1} = -\infty$, la convergence de l'intégrale sur z étant assurée par une faible absorption du milieu de référence (celle-ci est prise en compte dans les différents indices n_j qui peuvent être complexes, et donc dans les vecteurs d'onde \mathbf{k}^i et \mathbf{k}^d qui peuvent avoir une faible partie imaginaire). On suppose pour l'instant le faisceau incident infiniment étendu et l'intégration latérale se fait sur l'aire de l'interface A_{\parallel} . On a d'autre part posé, afin de simplifier les notations:

$$\mathbf{Q}_j(\epsilon_j^i, \epsilon_j^d) = \epsilon_j^d \mathbf{k}_j^d - \epsilon_j^i \mathbf{k}_j^i, \quad (3.29)$$

étant entendu que $\epsilon k = k$ si $\epsilon = \uparrow$ et $\epsilon k = -k$ si $\epsilon = \downarrow$. Les quatre réalisations possibles du vecteur \mathbf{Q}_j sont représentées figure 3.5.

La somme de l'équation (3.28) donnant le champ électrique diffusé dans la direction \mathbf{k}^d est en fait une somme sur tout les événements de diffusion susceptibles d'avoir lieu. Chacun est décrit par le point \mathbf{r} auquel il a lieu (et donc la couche j du milieu de référence dans lequel il a lieu), une probabilité proportionnelle à $\delta n^2(\mathbf{r})$, la direction de propagation selon z du faisceau incident lors de la diffusion, représentée par $\epsilon_j^i = \downarrow\uparrow$, et la direction inverse (puisque l'on calcule $\mathcal{G}_{ss}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ au lieu de $\mathcal{G}_{ss}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) de propagation selon z du faisceau diffusé, représentée par $\epsilon_j^d = \downarrow\uparrow$. Ces deux dernières données déterminent l'amplitude

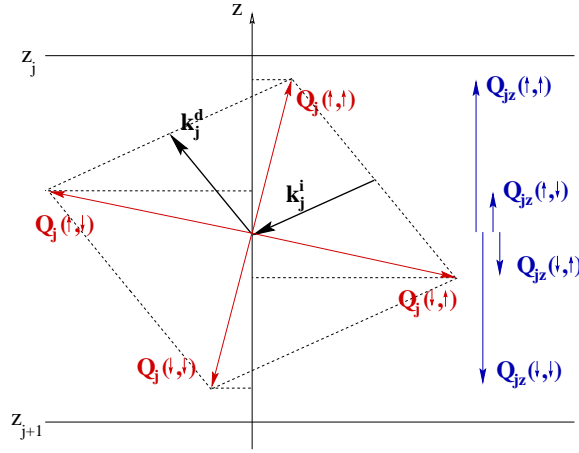


FIG. 3.5 – Représentations des quatre réalisations possibles du vecteur $\mathbf{Q}_j = \epsilon_j^d \mathbf{k}_j^d - \epsilon_j^i \mathbf{k}_j^i$ et de sa composante Q_{jz} .

complexe décrivant le trajet du faisceau incident jusqu'au point de diffusion, $U_j^{\epsilon_j^i i}(\mathbf{r})e^{i\epsilon_j^i k_{jz}^i (z-z_j)}$, et celle décrivant le trajet du faisceau diffusé jusqu'au détecteur, $U_j^{\epsilon_j^d d}(\mathbf{r})e^{i\epsilon_j^d k_{jz}^d (z-z_j)} \times e^{-ik^d R}/R$.

Un événement de diffusion pour lequel $\epsilon_j^i \epsilon_j^d = +1$ inverse le sens de propagation du photon selon z , tandis qu'un événement de diffusion pour lequel $\epsilon_j^i \epsilon_j^d = -1$ le conserve.

Dans l'expression (3.28), il apparaît un facteur $\cos \psi_d$, dû à l'angle ψ_d existant entre les directions de polarisation \mathbf{s}_i et \mathbf{s}_d des champs incident et diffusé. On trouvera donc un facteur $\cos^2 \psi_d$ dans l'expression de l'intensité. Ce facteur est connu sous le nom de facteur de Lorentz.

3.2.5 Expression générale de la section efficace de diffusion pour une multicouche

Le milieu de référence étant choisi de manière à ce que E_{ref} puisse être calculé explicitement on aura de manière générale: $\langle \mathbf{E}_{\text{ref}} \rangle = \mathbf{E}_{\text{ref}}$. Autrement dit, \mathbf{E}_{ref} correspond à de la diffusion cohérente. Ceci est vérifié dans notre cas. La section efficace pour la diffusion incohérente s'écrit donc:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = R^2 \frac{\langle |\delta \mathbf{E}|^2 \rangle - |\langle \delta \mathbf{E} \rangle|^2}{|\mathbf{E}_i|^2}. \quad (3.30)$$

Et en utilisant l'expression de δE que l'on vient de calculer (équation (3.28)):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \sum_{j=0}^N \sum_{k=0}^N \sum_{\{\epsilon\}} U_{jk}^{\{\epsilon\}} C_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{q}_{\parallel}). \quad (3.31)$$

où la somme sur $\{\epsilon\}$ représente une somme sur chacune des 2 orientations possibles pour les quatre variables ϵ_j^i , ϵ_j^d , ϵ_k^i et ϵ_k^d , c'est-à-dire une somme sur $2^4 = 16$ termes, et où l'on a défini:

$$U_{jk}^{\{\epsilon\}} = U_j^{\epsilon_j^i i} U_j^{\epsilon_j^d d} U_k^{\epsilon_k^i i^*} U_k^{\epsilon_k^d d^*}, \quad (3.32)$$

et:

$$C_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}} = \cos^2 \psi_d \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel}' e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot (\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}_{\parallel}')} C_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel}, \mathbf{r}_{\parallel}'), \quad (3.33)$$

avec:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}_{\parallel}') &= \langle \int_{z_j+1}^{z_j} dz \int_{z_k+1}^{z_k} dz' \delta n_j^2(\mathbf{r}) \delta n_k^2(\mathbf{r}') e^{-iQ_{jz}(z-z_j)} e^{iQ'_{kz}(z'-z_k)} \rangle \\ &\quad - \langle \int_{z_j+1}^{z_j} dz \delta n_j^2(\mathbf{r}) e^{-iQ_{jz}(z-z_j)} \rangle \langle \int_{z_k+1}^{z_k} dz' \delta n_k^2(\mathbf{r}') e^{iQ'_{kz}(z'-z_k)} \rangle, \end{aligned} \quad (3.34)$$

3.3 Application à des cas particuliers de fluctuations de densité

3.3.1 Fluctuations de hauteur d'une interface: diffusion de surface

Section efficace de diffusion due à des fluctuations de hauteur

Si l'on considère que le milieu réel ne diffère du milieu de référence que par des fluctuations de hauteur, décrites par les fonctions $z = \bar{z}_j + h_j(\mathbf{r}_{\parallel})$ (la quantité \bar{z}_j étant introduite de manière à ce que $\langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle = 0$), alors l'intégration sur z peut se faire en remarquant que:

$$\delta n_j^2(\mathbf{r}) = \begin{cases} (\bar{n}_{j-1}^2 - \bar{n}_j^2) & \text{si } z \in [\bar{z}_j + h_j(\mathbf{r}_{\parallel}), z_j] \\ 0 & \text{si } z \in [z_{j+1}, \bar{z}_j + h_j(\mathbf{r}_{\parallel})] \end{cases} \quad \forall j > 0 \quad (3.35)$$

C'est ici qu'il est utile d'avoir une surface de référence placée au dessus de la surface réelle, de manière à n'avoir que deux valeurs possibles pour δn_j^2 et à pouvoir écrire le facteur $\mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}_{\parallel}')$ sous la forme suivante:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}_{\parallel}') &= \langle \int_{\bar{z}_j+h_j(\mathbf{r}_{\parallel})}^{z_j} dz \int_{\bar{z}_k+h_k(\mathbf{r}_{\parallel}')}^{z_k} dz' (n_{j-1}^2 - n_j^2)(n_{k-1}^2 - n_k^2) e^{-iQ_{jz}(z-z_j)} e^{iQ'_{kz}(z'-z_k)} \rangle \\ &\quad - \langle \int_{\bar{z}_j+h_j(\mathbf{r}_{\parallel})}^{z_j} (\bar{n}_{j-1}^2 - \bar{n}_j^2) e^{-iQ_{jz}(z-z_j)} dz \rangle \langle \int_{\bar{z}_k+h_k(\mathbf{r}_{\parallel}')}^{z_k} (\bar{n}_{k-1}^2 - \bar{n}_k^2) e^{iQ'_{kz}(z'-z_k)} dz' \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

Si $j = 0$ ou $k = 0$, $\delta n_0^2 = 0$, et donc $\mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}$ est nul. L'expression précédente s'intègre facilement en:

$$\begin{aligned} \mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}_{\parallel}') &= (\bar{n}_{j-1}^2 - \bar{n}_j^2)(\bar{n}_{k-1}^2 - \bar{n}_k^2) e^{-iQ_{jz}(\bar{z}_j - z_j)} e^{iQ'_{kz}(\bar{z}_k - z_k)} \\ &\quad \left[\frac{\langle e^{i(-Q_{jz}h_j(\mathbf{r}_{\parallel}) + Q'_{kz}h_k(\mathbf{r}_{\parallel}'))} \rangle}{Q_{jz}Q'_{kz}} - \frac{\langle e^{i(-Q_{jz}h_j(\mathbf{r}_{\parallel}))} \rangle \langle e^{iQ'_{kz}h_k(\mathbf{r}_{\parallel}')} \rangle}{Q_{jz}Q'_{kz}} \right] \end{aligned} \quad (3.37)$$

En supposant que l'on a des fluctuations de hauteur d'amplitude assez faible pour que l'on ait pu choisir z_j assez proche de \bar{z}_j , on peut faire l'approximation $e^{-iQ_{jz}(\bar{z}_j - z_j)} \simeq 1$. D'autre part on peut faire l'approximation gaussienne, valable au premier ordre pour X petit, et $\langle X \rangle = 0$: $\langle e^{iX} \rangle = e^{-\frac{1}{2}\langle X^2 \rangle}$. On obtient en définitive:

$$\mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}_{\parallel}') = (\bar{n}_{j-1}^2 - \bar{n}_j^2)(\bar{n}_{k-1}^2 - \bar{n}_k^2) e^{-\frac{1}{2}Q_{jz}^2\sigma_j^2} e^{-\frac{1}{2}Q'_{kz}{}^2\sigma_k^2} \frac{e^{Q_{jz}Q'_{kz}\langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel})h_k(\mathbf{r}_{\parallel}') \rangle} - 1}{Q_{jz}Q'_{kz}}. \quad (3.38)$$

On peut ensuite utiliser l'invariance par translation des propriétés statistiques de la surface ($\langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel})h_k(\mathbf{r}_{\parallel}') \rangle = \langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}_{\parallel}')h_k(\mathbf{0}) \rangle$) pour calculer l'intégrale portant sur \mathbf{r}_{\parallel}' du coefficient C (défini équation (3.33)) en effectuant le changement de variable $\mathbf{r}_{\parallel} - \mathbf{r}_{\parallel}' \rightarrow \mathbf{r}_{\parallel}$:

$$\begin{aligned} C_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}} &= A_{\parallel} \cos^2 \psi_d (\bar{n}_{j-1}^2 - \bar{n}_j^2)(\bar{n}_{k-1}^2 - \bar{n}_k^2) e^{-\frac{1}{2}Q_{jz}^2\sigma_j^2} e^{-\frac{1}{2}Q'_{kz}{}^2\sigma_k^2} \\ &\quad \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{Q_{jz}Q'_{kz}\langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel})h_k(\mathbf{0}) \rangle} - 1}{Q_{jz}Q'_{kz}}. \end{aligned} \quad (3.39)$$

La diffusion va donc dépendre directement de la rugosité de chacune des interfaces, et de leurs différentes fonctions des corrélations de hauteur $\langle h_j(\mathbf{r}_{\parallel})h_k(\mathbf{0}) \rangle$.

Cas d'une interface simple

Une partie des expériences de cette thèse sont des expériences de diffusion par des interfaces liquides simples c'est-à-dire dans le cas où $N = 1$. Les sommations sur j et k disparaissent ($j = 1$ et $k = 1$), et l'on a : $U_1^{\uparrow i} = U_1^{\uparrow d} = 0$ et $U_1^{\downarrow i} = t^i$, $U_1^{\downarrow d} = t^d$ (conditions aux limites pour le milieu inférieur, t^i et t^d sont les coefficients de transmission de Fresnel aux angles θ_i et θ_d respectivement). Il ne reste donc plus qu'un seul terme dans l'expression de la section efficace de diffusion :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 (\overline{n_0^2} - \overline{n_1^2})^2 e^{-q_{1z}^2 \sigma^2} \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{r}_{\parallel}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} - 1}{q_{1z}^2}, \quad (3.40)$$

où l'on a supposé q_{1z} réel (les phénomènes de diffusion ayant lieu à l'interface, l'absorption ne joue aucun rôle).

On observe un facteur $e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}$ qui est l'analogue de celui que l'on mesure en réflectivité, et va contribuer à atténuer le signal aux grands q_{1z} (c'est-à-dire aux grands θ_d). Le signal dépend directement du facteur $|t^d|^2$ (représenté sur la figure 3.7 en fonction de θ_d), qui présente un pic pour $\theta_d = \theta_c$. L'expression analytique de $|t^d|^2$ est donnée dans l'annexe D. Le pic se retrouvera donc dans le signal diffusé, il est connu sous le nom de pic de Yoneda.¹³⁹ La quantité :

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel}) = e^{-q_{1z}^2 \sigma^2} \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} - 1}{q_{1z}^2}, \quad (3.41)$$

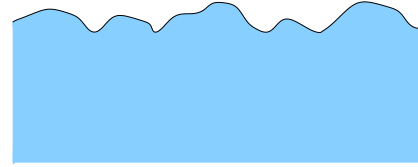


FIG. 3.6 – Interface simple.

qui intervient dans l'expression de la section efficace de diffusion serait une transformée de Fourier si l'intégrand ne faisant pas intervenir la composante q_{1z} qui dépend en fait de \mathbf{q}_{\parallel} , la variable conjuguée de \mathbf{r}_{\parallel} . Cependant si l'on développe l'exponentielle au premier ordre on peut faire disparaître q_{1z} , et obtenir une expression de la section efficace de diffusion directement proportionnelle au spectre des fluctuations de hauteur. Ceci ne sera valable que dans le cas où le critère de Rayleigh, $q_z^2 \sigma^2 \ll 1$, est respecté, c'est-à-dire pour des angles θ_d faibles. On peut en fait encadrer \mathcal{D} en choisissant de développer ou non l'exponentielle de rugosité $e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}$. Pour cela on écrit :

$$e^{-q_{1z}^2 \sigma^2} \underbrace{\left(e^{q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} - 1 \right)}_{> q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} = \underbrace{e^{-q_{1z}^2 (\sigma^2 - \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle)}}_{< 1} \underbrace{\left(1 - e^{-q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle} \right)}_{< q_{1z}^2 \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle}, \quad (3.42)$$

en utilisant le fait que $\sigma^2 = \langle h(\mathbf{0})^2 \rangle > \langle h(\mathbf{0}) h(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle$ puisque la fonction des corrélations de hauteur est maximale en $\mathbf{0}$. On arrive en définitive à :

$$e^{-q_{1z}^2 \sigma^2} \langle h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle < \mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel}) < \langle h(\mathbf{q}_{\parallel}) h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle. \quad (3.43)$$

Cet encadrement est illustré sur la figure 3.8, où l'intégration exacte et les deux approximations proportionnelles au spectre sont représentées. Ces approximations seront commodes lorsque l'on voudra évaluer la forme du signal de diffusion pour une forme de spectre particulière. Cependant dans le cas d'une couche de faible rigidité dont le spectre peut être assimilé à celui du modèle d'ondes capillaires il est possible d'obtenir une bien meilleure approximation analytique, comme nous allons le voir à la section suivante.

Cas d'une interface simple dont les corrélations de hauteur obéissent au modèle d'ondes capillaires

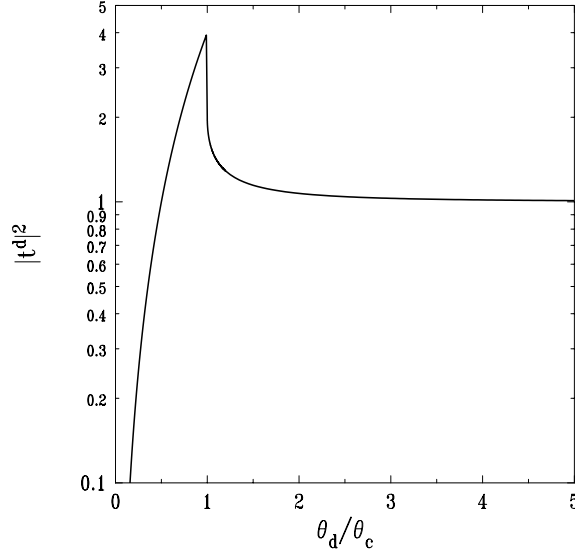


FIG. 3.7 – Coefficient de transmission $|t^d|^2$ d'une interface idéale (plane et discontinue) en fonction de l'angle de diffusion vertical θ_d . Le pic présent à l'angle critique donne naissance au pic de Yoneda observé en diffusion diffuse, la section efficace de diffusion étant directement proportionnelle à $|t^d|^2$.

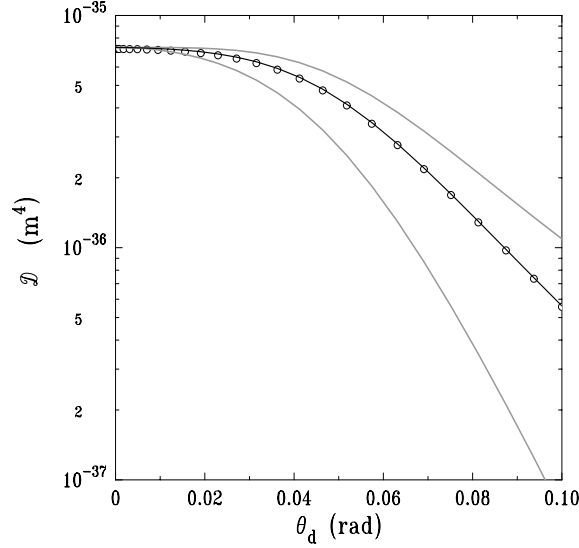


FIG. 3.8 – Évolution du coefficient \mathcal{D} en fonction de l'angle de diffusion θ_d . \mathcal{D} a été tracé ici pour un angle $\psi_d = 2.1\text{mrad}$ constant, pour une longueur d'onde $\lambda = 0.15\text{nm}$ et pour un spectre des fluctuations donné par le modèle capillaire: $\langle h(\mathbf{q}_{\parallel})h(-\mathbf{q}_{\parallel}) \rangle = k_B T / (\Delta \rho g + \gamma \mathbf{q}_{\parallel}^2)$ (l'aire de l'interface a été supposée unité, les valeurs des coefficients sont celles de l'eau à température ambiante). \mathcal{D} peut être encadré par deux expressions analytiques simples (équation (3.43)) directement proportionnelles au spectre, qui sont représentées en lignes grises continues. On remarque que remplacer \mathcal{D} par l'une de ces formes analytiques approchées n'est valable que lorsque θ_d est très faible. Dans le cas où les fluctuations sont capillaires, il est possible d'obtenir une autre expression analytique (équation (3.53)), qui donne une excellente approximation quel que soit θ_d (ligne noire continue).

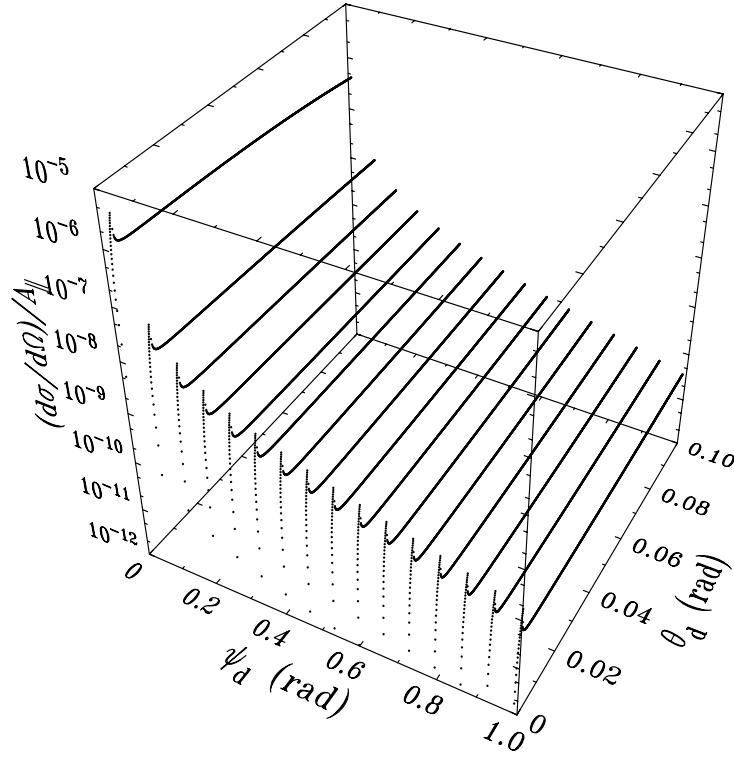
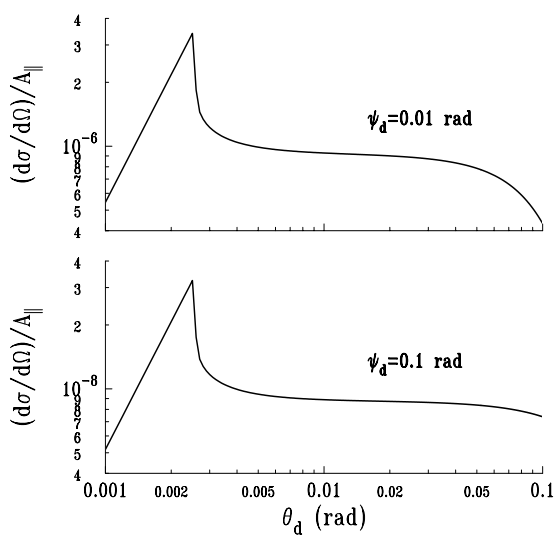
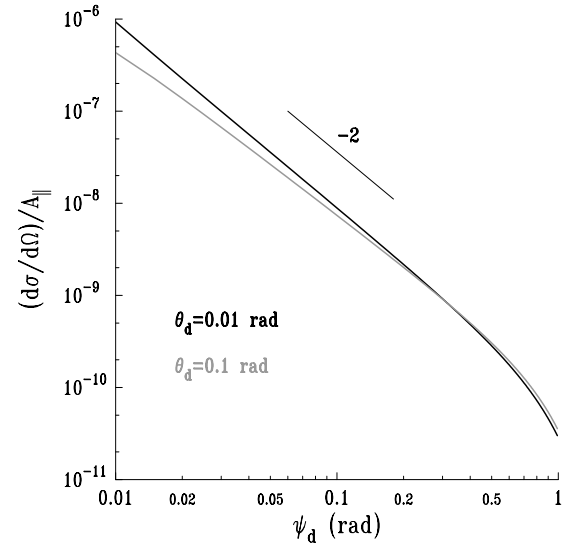
(a) Allure de la section efficace de diffusion en fonction de ψ_d et θ_d (b) Allure de la section efficace de diffusion en fonction de θ_d (échelle log-log)(c) Allure de la section efficace en fonction de ψ_d

FIG. 3.9 – Représentation de la section efficace de diffusion pour une interface simple, sans rigidité, obéissant à la théorie d'ondes capillaires ($\theta_i = 2\text{mrad}$, $\lambda = 0.15\text{nm}$, $\gamma = 72.5\text{mN/m}$, $q_{\text{max}} = 1.22 \times 10^{10}$). (a) Section efficace dans le plan (ψ_d, θ_d) . (b) Section efficace en fonction de θ_d . Le pic de Yoneda est observé à l'angle critique. Pour $\psi_d = 0.01\text{mrad}$, la section efficace de diffusion diminue fortement à partir d'un certain θ_d , correspondant à $q_x = -q_y$. (c) Section efficace en fonction de ψ_d . La section efficace de diffusion varie en $1/\psi_d^2 \propto 1/q_{\parallel}^2$, sauf à grand ψ_d où le facteur de Lorentz devient important, et à faible ψ_d pour la courbe $\theta_d = 0.1\text{rad}$, car la relation $q_{\parallel} \simeq k_0\psi_d$ n'est alors plus vérifiée.

Dans le cas d'une interface simple (voir page 31), ou dans le cas d'un film de surfactant de faible rigidité (voir page 69), on néglige le second terme dans l'équation (2.41), la fonction des corrélations de hauteur peut s'écrire:

$$\langle h(0)h(r_{\parallel}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(q_{\min} r_{\parallel}), \quad (3.44)$$

Si l'on donne à la fonction de Bessel sa forme asymptotique pour de faibles arguments:

$$\langle h(0)h(r_{\parallel}) \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} (-\Gamma + \ln 2 - \ln(q_{\min} r_{\parallel})), \quad (3.45)$$

l'intégration de $\mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel})$ peut alors être effectuée. On a:

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}}{q_{1z}^2} \iint d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{q_{1z}^2 \frac{k_B T}{2\pi\gamma} (-\Gamma + \ln 2 - \ln(q_{\min} r_{\parallel}))}, \quad (3.46)$$

en mettant de côté le terme constant qui ne donne pas de contribution ailleurs que dans le spéculaire. On définit:

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} q_{1z}^2. \quad (3.47)$$

L'expression précédente se simplifie alors en:

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}}{q_{1z}^2} e^{-\eta\Gamma} 2^{\eta} \iint d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} (q_{\min} r_{\parallel})^{-\eta}. \quad (3.48)$$

En passant en coordonnées cylindriques (r_{\parallel}, θ) et en intégrant sur θ on aboutit à:

$$\mathcal{D}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}}{q_{1z}^2} e^{-\eta\Gamma} 2^{\eta} q_{\min}^{-\eta} 2\pi \int dr_{\parallel} r_{\parallel}^{1-\eta} J_0(q_{\parallel} r_{\parallel}). \quad (3.49)$$

Finalement l'intégration sur q_{\parallel} peut être effectuée:

$$\mathcal{D}(q_{\parallel}) = 4\pi \frac{e^{-q_{1z}^2 \sigma^2}}{q_{1z}^2} e^{-\eta\Gamma} q_{\min}^{-\eta} q_{\parallel}^{-2+\eta} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)} \quad (3.50)$$

En remarquant de plus que pour le modèle d'ondes capillaires on a, d'après l'expression de la rugosité (1.79):

$$e^{-q_{1z}^2 \sigma^2} = \left(\frac{q_{\min}}{q_{\max}} \right)^{\eta}, \quad (3.51)$$

on obtient:

$$\mathcal{D}(q_{\parallel}) = \frac{4\pi}{q_{1z}^2} e^{-\eta\Gamma} \frac{1}{q_{\parallel}^2} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^{\eta} \frac{\Gamma(1-\eta/2)}{\Gamma(\eta/2)}. \quad (3.52)$$

La quantité η vérifiant $\eta \ll 1$, on peut faire les approximations suivantes: $\Gamma(1-\eta/2) \simeq \Gamma(1) = 1$, $1/\Gamma(\eta/2) \simeq \eta/2e^{\Gamma\eta/2}$ et $e^{-\eta\Gamma/2} \simeq 1$, qui aboutissent à l'expression analytique simple:

$$\mathcal{D}(q_{\parallel}) = \frac{k_B T}{\gamma q_{\parallel}^2} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^{\eta}. \quad (3.53)$$

Cette expression est analogue à celle proposée par Tostmann et al.,¹⁴⁰ au facteur $|\Phi(q_{1z})|^2$ près que contient leur expression. Ceci est normal puisque $|\Phi(q_{1z})|^2$ est le facteur de structure de l'interface, et que nous n'avons pas ici considéré de profil de densité: le facteur de structure de notre interface vaut donc 1. On y retrouve la dépendance en $1/q_{\parallel}^2$ du spectre capillaire, légèrement corrigée par un facteur $(q_{\parallel}/q_{\max})^{\eta}$.

Les approximations qui ont été faites en chemin sont très bien vérifiées, preuve en est la comparaison faite figure 3.8 entre l'approximation analytique (3.53) et l'expression exacte (3.41), montrant que celles-ci sont indiscernables aux angles θ_d auxquels on mesure la diffusion. L'inconvénient de cette expression est qu'elle présuppose pour la fonction des corrélations une forme en accord avec celle du modèle d'ondes capillaires, et une rigidité très faible, ce qui est vrai pour des interfaces liquide/liquide simples mais pourra être faux dans le cas d'une monocouche.

En conclusion, dans le cas d'une interface simple régie par des fluctuations capillaires une expression analytique pouvant être considérée comme exacte est donnée par:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d A_{\parallel} (\overline{n_0^2} - \overline{n_1^2})^2 |t^i|^2 |t^d|^2 \frac{k_B T}{\gamma q_{\parallel}^2} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^{\eta}. \quad (3.54)$$

L'allure de cette section efficace de diffusion par unité d'aire est représentée figure 3.9 en fonction θ_d et ψ_d (le signal de diffusion ne sera pas exactement celui de la figure, puisque la résolution de l'expérience ne rentre pas encore en compte).

Cas d'un film de surfactant: trois interfaces corrélées

Lorsqu'un film de surfactant se trouve placé à une interface liquide, on considère souvent que l'on peut le modéliser par deux couches ayant des indices différents, la première représentant les têtes polaires des molécules, et la seconde ses chaînes carbonées. On peut alors utiliser le calcul réalisé pour N interfaces en choisissant $N = 3$ (une analyse très détaillée lorsque $N = 2$ peut être trouvée dans la référence 141). Les interfaces sont dans ce cas espacées au plus de quelques nm et les fluctuations de hauteur auxquelles elles sont soumises peuvent être considérées comme corrélées, c'est-à-dire que l'on aura: $\langle h_j(r_{\parallel}) h_k(r_{\parallel}) \rangle = \langle h(r_{\parallel}) h(r_{\parallel}) \rangle$ quels que soient les indices j et k (au contraire si les interfaces avaient été décorrélées on aurait pu considérer que $\langle h_j(r_{\parallel}) h_k(r_{\parallel}) \rangle = 0$ pour $j \neq k$). La section efficace de diffusion est alors composée d'une somme de $2^4 N^2 = 144$ termes, et s'écrit:

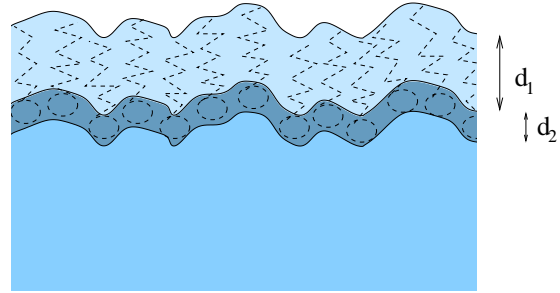


FIG. 3.10 – Un film de surfactant à une interface peut être modélisé par un empilement de 4 couches d'indices différents, séparées par des interfaces dont les fluctuations sont corrélées.

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} = & \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d A_{\parallel} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 \psi_d (\overline{n_{j-1}^2} - \overline{n_j^2}) (\overline{n_{k-1}^2} - \overline{n_k^2}) \sum_{\{\epsilon\}} U_{jk}^{\{\epsilon\}} \\ & e^{-\frac{1}{2}(Q_{jz}^2 + Q_{kz}^{\prime*2})\sigma^2} \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \frac{e^{Q_{jz} Q_{kz}^{\prime*} \langle h^{(0)} h(r_{\parallel}) \rangle} - 1}{Q_{jz} Q_{kz}^{\prime*}} \end{aligned} \quad (3.55)$$

Elle ne dépend que d'une seule fonction de corrélation, $\langle h(r_{\parallel}) h(r_{\parallel}) \rangle = 0$, et des épaisseurs et indices des différentes couches. Les interférences entre les photons diffusés aux différentes interfaces vont produire des franges équivalentes aux franges de Kiessig¹⁴² observées en réflectivité.

Dans le cas où le film est de faible rigidité, et où l'on peut donc remplacer la fonction des corrélations de hauteur par une simple fonction logarithmique, une expression analogue à (3.54) peut être calculée pour chacun des 144 termes, avec cependant une légère différence: les vecteurs \mathbf{Q}_j et \mathbf{Q}_k pouvant maintenant être différents l'un de l'autre, on n'aura plus forcément $(Q_{jz}^2 + Q_{kz}^{\prime*2}) = 2Q_{jz} Q_{kz}^{\prime*}$. Il faut alors définir deux coefficients:

$$\eta(Q_{jz}, Q_{kz}^{\prime*}) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} Q_{jz} Q_{kz}^{\prime*}, \quad (3.56)$$

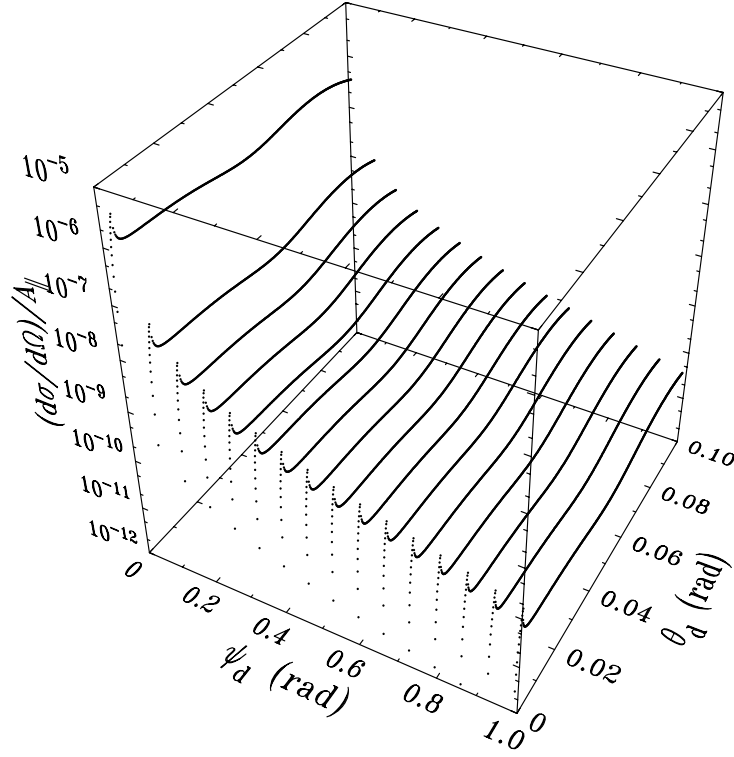
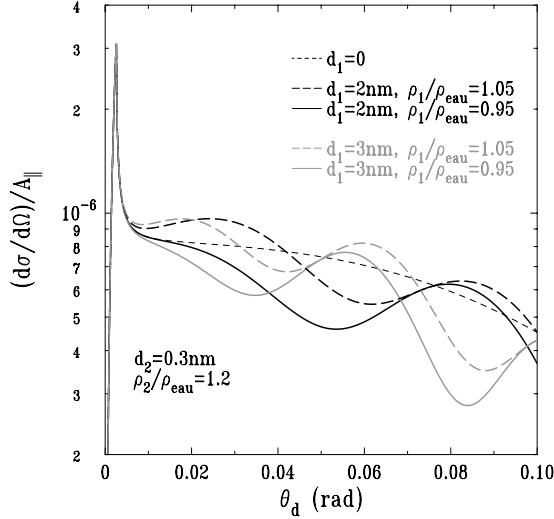
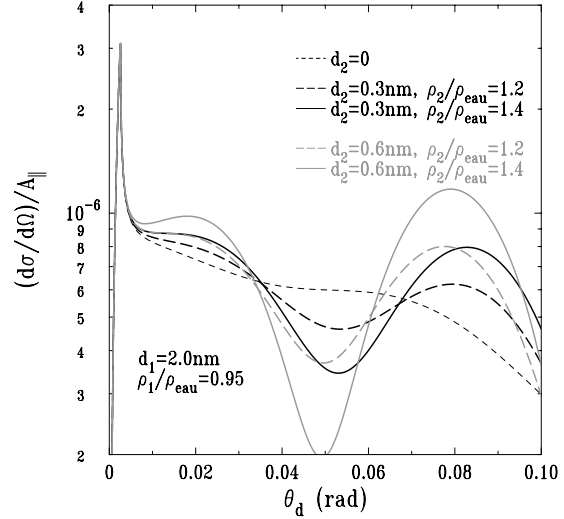
(a) Allure de la section efficace de diffusion en fonction de ψ_d et θ_d (b) Influence de l'épaisseur et de la densité des chaînes ($\psi_d = 0.01\text{rad}$).(c) Influence de l'épaisseur et de la densité des têtes ($\psi_d = 0.01\text{rad}$).

FIG. 3.11 – Représentation de la section efficace de diffusion pour une interface recouverte d'un film de surfactant de faible rigidité ($\lambda = 0.15\text{nm}$, $\theta_i = 2\text{mrad}$, $q_{\text{max}} = 1.22 \times 10^{10}\text{m}^{-1}$ et $\gamma = 72.5\text{mN/m}$ comme pour de l'eau pure). (a) $d_1 = 2\text{nm}$, $d_2 = 0.3\text{nm}$, $\rho_1 = 0.95\rho_{\text{eau}}$ et $\rho_2 = 1.2\rho_{\text{eau}}$. (b) Influence de l'épaisseur d_1 et de la densité électronique ρ_1 des chaînes. (c) Influence de l'épaisseur d_2 et de la densité électronique ρ_2 des têtes polaires.

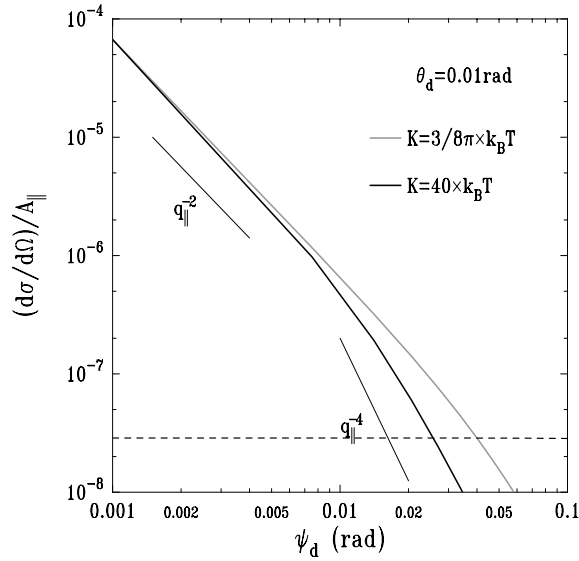


FIG. 3.12 – Comparaison de la section efficace de diffusion d’une couche sans rigidité et d’une couche avec rigidité ($K = 40k_B T$), tous les autres paramètres étant par ailleurs égaux ($\gamma = 72.5 \text{ mN/m}$, $\theta_i = 2 \text{ mrad}$, etc...). La section efficace de diffusion par les ondes sonores est rappelée en pointillés. On voit que c’est elle qui empêchera d’observer la dépendance en $1/q_{||}^4$ pour des couches de rigidité trop faible.

et:

$$\eta'(Q_{jz}, Q'_{kz}) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \frac{Q_{jz}^2 + Q'^{*}_{kz}{}^2}{2}. \quad (3.57)$$

Un calcul similaire à celui amenant à (3.54) conduit alors à:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d A_{||} \frac{k_B T}{\gamma q_{||}^2} \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\overline{n_j^2} - \overline{n_{j-1}^2})(\overline{n_k^2} - \overline{n_{k-1}^2}) \sum_{\{\epsilon\}} \mathcal{U}_{jk}^{\{\epsilon\}} \left(\frac{q_{||}}{q_{\max}} \right)^\eta \left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right)^{\eta-\eta'}. \quad (3.58)$$

Sur la figure 3.11(a), l’allure de cette section efficace de diffusion est représentée dans le plan (θ_d, ψ_d) . L’allure de la section efficace en fonction de ψ_d dépend fortement des épaisseurs et des indices des différentes couches. Les figures 3.11(b) et (c) montrent quelle est l’influence de ces paramètres. L’analyse du signal de diffusion vertical (en ψ_d) permettra donc de remonter à la structure transverse de la monocouche. Il faut cependant garder en mémoire que l’expression (3.58) n’est valable que pour des faibles rigidités. Pour une monocouche comprimée, et donc rigide, il faudra utiliser l’expression exacte (3.55) avec un spectre incluant le terme de rigidité. Celui-ci fera chuter les fluctuations à grands $q_{||}$, et donc à grand angle de diffusion. Une comparaison entre les sections efficaces calculées avec et sans le terme de rigidité est montrée figure 3.12.

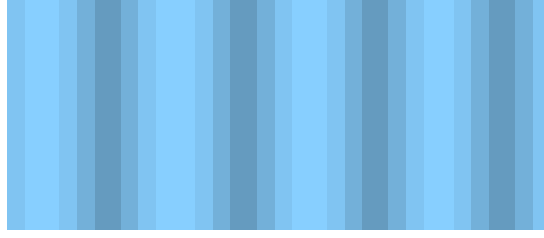
3.3.2 Fluctuations de densité au sein d’une couche: diffusion de volume

Fluctuations de densité dues aux ondes sonores

Nous allons à présent considérer la possibilité que des ondes sonores se propagent dans le milieu inférieur. Le spectre des corrélations de densité du aux ondes sonores est un spectre blanc (qui a déjà été obtenu comme limite à faible vecteur d’onde du facteur de structure, voir page 22):

$$\langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle = V k_B T \kappa_T \rho_M^2. \quad (3.59)$$

Si l’on suppose que les seules fluctuations de densité présentes sont les fluctuations de volume du milieu inférieur (en particulier l’interface N ne fluctue pas), alors le seul terme non nul de la section efficace de

FIG. 3.13 – *Fluctuations de densité dans le milieu inférieur*

diffusion (équation (3.31)) et celui pour lequel $j = k = N$. Or la seule valeur possible pour ϵ_N^i et ϵ_N^d est \downarrow , puisque le faisceau incident ne peut pas se propager vers le haut dans le dernier milieu, et les photons diffusés vers le bas dans le dernier milieu ne peuvent pas être ensuite réfléchis vers le haut. La section efficace de diffusion s'écrit alors:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \\ &\quad \int_{-\infty}^{z_N} dz \int_{-\infty}^{z_N} dz' \langle \delta n_N^2(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \delta n_N^2(\mathbf{0}, z') \rangle e^{-iq_{Nz}(z-z_N)} e^{iq_{Nz}^*(z'-z_N)}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Les coefficients $t^i(\theta_i) = U_N^{\downarrow i}$ et $t^d(\theta_d) = U_N^{\downarrow d}$ sont ici les coefficients de transmission de l'empilement de couches, tels que définis à la page 83, comme seconde composante du vecteur \mathbf{U}_N . Le second terme de \mathcal{C} a disparu puisque la variable δn^2 est définie comme l'écart à l'indice carré moyen $\overline{n^2}$ et que l'on a donc $\langle \delta n^2 \rangle = 0$. On ne peut pas dans ce cas (perturbations de densité δn^2 s'étendant dans un milieu semi-infini, et non plus seulement dans la région interfaciale) négliger l'absorption, c'est-à-dire la partie imaginaire des vecteurs d'ondes. En posant $q_{Nz} = \mathcal{R}e(q_{Nz} + i\mathcal{I}m(q_{Nz}))$, l'argument de l'exponentielle complexe s'écrit:

$$-iq_{Nz}(z - z_N) + iq_{Nz}^*(z' - z_N) = -iq_{Nz}(z - z') - 2\mathcal{I}m(q_{Nz})(z_N - z') \quad (3.61)$$

Un calcul exact utilisant le théorème de fluctuation dissipation peut alors être effectué,¹²⁹ mais nous nous contenterons ici de supposer que l'on a une invariance par translation de la fonction de corrélation non seulement parallèlement mais également perpendiculairement à l'interface. Cette approche donne le même résultat que le calcul complet. On a alors:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \\ &\quad \int_{-\infty}^{z_N} dz \int_{-\infty}^{z_N} dz' \langle \delta n_N^2(\mathbf{r}_{\parallel}, z - z') \delta n_N^2(\mathbf{0}, 0) \rangle e^{-iq_{Nz}(z-z')} e^{-2\mathcal{I}m(q_{Nz})(z_N - z')}, \end{aligned} \quad (3.62)$$

qui s'intègre facilement, en effectuant le changement de variable $z - z' \rightarrow z - z'$ en:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 \frac{1}{2\mathcal{I}m(q_{Nz})} \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} \int_{-\infty}^{z_N} dz \langle \delta n_N^2(\mathbf{r}) \delta n_N^2(\mathbf{0}) \rangle e^{-iq_{Nz}z}. \quad (3.63)$$

L'intégrale qui reste n'est autre que la transformée de Fourier de la fonction de corrélation:

$$\langle \delta n_N^2(\mathbf{r}) \delta n_N^2(\mathbf{0}) \rangle = \frac{(1 - n_N^2)^2}{\rho_M^2} \langle \rho_M(\mathbf{0}) \rho_M(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.64)$$

Autrement dit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 (1 - n_N^2)^2 \frac{1}{2\mathcal{I}m(q_{Nz})} \frac{\langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle}{V \rho_M^2}. \quad (3.65)$$

Donc d'après l'expression du spectre des ondes sonores (3.59) :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 (1 - n_N^2)^2 \frac{k_B T \kappa_T}{2\mathcal{I}m(q_{Nz})}. \quad (3.66)$$

Le résultat obtenu est proportionnel à la compressibilité du fluide inférieur, κ_T . Il est également proportionnel à $d_{\text{eff}} = 1/(2\mathcal{I}m(q_{Nz}))$, qui est la profondeur de pénétration effective du faisceau dans le fluide. La profondeur de pénétration est habituellement définie par $1/(2\mathcal{I}m(k_{Nz}^i))$, distance verticale pour laquelle un faisceau de vecteur d'onde \mathbf{k}_N^i voit son intensité diminuer d'un facteur \sqrt{e} . Cependant, la longueur pertinente à notre étude sera la distance verticale que doit parcourir un faisceau dans un sens (avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_N^i), puis dans l'autre (avec un vecteur d'onde \mathbf{k}_N^d), avant que son intensité ne soit diminuée d'un facteur \sqrt{e} : cette longueur est justement d_{eff} . Elle dépend à la fois de θ_i et de θ_d . Elle est représentée en fonction de θ_d pour plusieurs valeurs de θ_i sur la figure 3.14. L'allure de la section efficace de diffusion est montrée figure 3.15.

Lorsque l'on s'approche des distances moléculaires, il faut considérer non plus seulement les corrélations entre molécules, mais également les corrélations entre électrons, qui sont décrites par le facteur de forme des molécules $\mathcal{F}(\mathbf{q})$ (voir page 23). Il faut donc remplacer $\langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle$ par $|\mathcal{F}(\mathbf{q})|^2 \langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle$. L'équation (3.65) doit donc être réécrite en fonction du facteur de forme et du facteur de structure :

$$\mathcal{S}(\mathbf{q}) = \langle \rho_M(\mathbf{q}) \rho_M(-\mathbf{q}) \rangle / V \rho_M, \quad (3.67)$$

déjà défini au chapitre 1 (page 22). On obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 (1 - n_N^2)^2 \frac{1}{2\mathcal{I}m(q_{Nz})} \frac{|\mathcal{F}(\mathbf{q})|^2 \mathcal{S}(\mathbf{q})}{\rho_M}. \quad (3.68)$$

Le signal de diffusion est donc proportionnel à $\mathcal{S}(\mathbf{q})$. Cette expression est beaucoup plus générale que (3.66) puisqu'elle n'utilise pas de forme particulière de la fonction de corrélation (elle utilise seulement sa propriété d'invariance par translation). Elle rend compte en particulier de la diffusion due aux corrélations de position entre molécules voisines. A petits vecteurs d'onde ($\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{0}$), le facteur de structure tend vers $\mathcal{S}(\mathbf{0}) = \rho_M k_B T \kappa_T$ (voir page 22) tandis que le facteur de forme tend vers 1, et l'expression (3.68) redonne alors très exactement l'expression (3.66), calculée dans le cas particulier des ondes sonores. Ceci est du au fait que, dans un fluide, les corrélations de densité à longue portée sont dues uniquement aux ondes sonores.

Le problème de la diffusion par le milieu supérieur n'a pas encore été traité. Il est plus délicat, car le faisceau le traverse sur une plus grande longueur. Lorsque le milieu supérieur est de faible densité électronique (gaz), sa diffusion est faible. En revanche dans le cas où le milieu supérieur est un liquide, sa diffusion sera la cause d'un important bruit de fond (voir chapitre 7). Le problème des ondes sonores se propageant dans le film de surfactants n'a pas été abordé non plus, bien que la diffusion qui en résulte soit certainement importante dans certains cas (film très compressible, voir chapitre 6).

Inhomogénéités dans une couche

A basse pression de surface un film de surfactant présente des défauts, c'est-à-dire qu'il ne recouvre qu'une fraction $1 - X$ de la surface, la fraction X restante étant constituée de "trous", remplis par le fluide supérieur ou bien par une phase de plus faible densité. On notera par la suite $n_j^{r^2}$ l'indice carré moyen du film homogène, et $n_j^{v^2}$ l'indice carré moyen des "trous" dans le film. La quantité $1 - n^2$ étant proportionnelle à la densité électronique, l'indice carré moyen d'une couche sera donc :

$$\overline{n_j^2} = (1 - X)n_j^{r^2} + Xn_j^{v^2}. \quad (3.69)$$

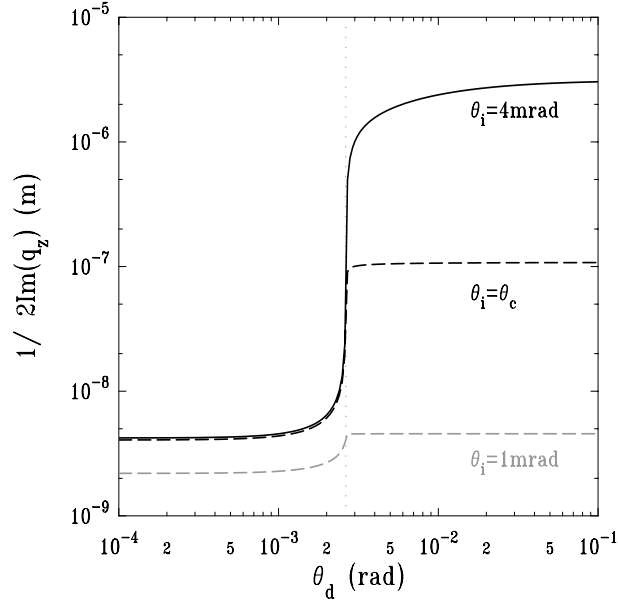


FIG. 3.14 – Longueur de pénétration effective en fonction de l'angle de diffusion θ_d . En dessous de l'angle critique la profondeur de pénétration est celle de l'onde évanescente, tandis qu'au dessus elle est déterminée par l'absorption du milieu. Les données utilisées sont celles de l'eau à température ambiante et pour un faisceau de 8keV , et $\theta_c = 2.64\text{mrad}$.

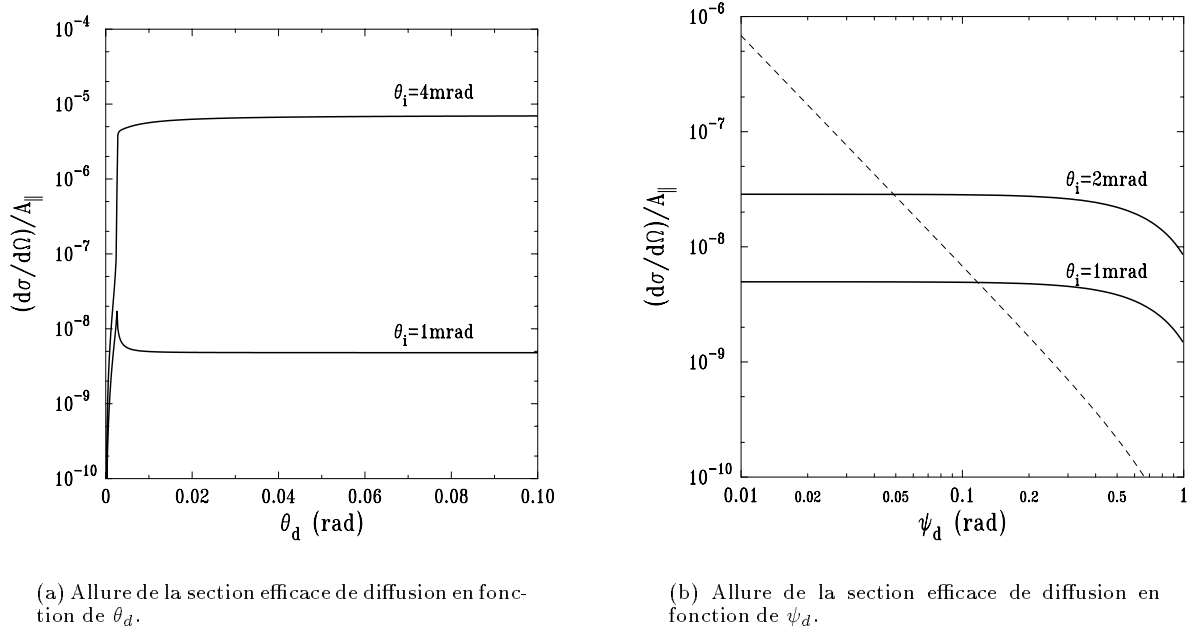


FIG. 3.15 – Section efficace de diffusion par les ondes sonores (les paramètres utilisés pour le calcul sont ceux de l'eau, et la longueur d'onde des photons est 0.15nm). Les spectre des ondes sonores est un spectre blanc, la section efficace de diffusion est donc quasiment constante ((a) et (b)). (a) Le pic de Yoneda est présent dans la section efficace de diffusion de volume, mais si $\theta_i > \theta_c$ il est masqué par le saut observé à l'angle critique pour la profondeur de pénétration efficace (voir figure 3.14). (b) Parce que le spectre de volume (lignes continues) est blanc, à grand vecteur d'onde (i.e. à grand ψ_d) il devient plus important que le signal de surface provenant des fluctuations de hauteur (ligne en pointillés). À grand angle, la forte diminution de la section efficace est due au facteur de Lorentz.

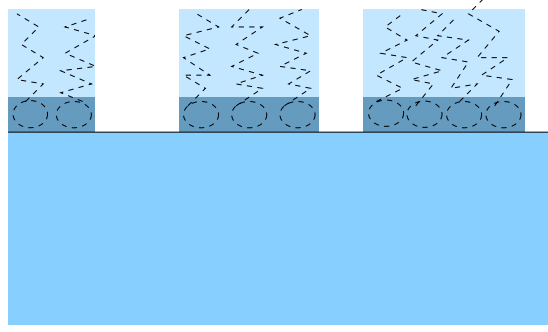


FIG. 3.16 – Fluctuations de densité dans le film: défauts de recouvrement de l'interface par le film.

Cet indice sera l'indice du milieu de référence. L'approximation faite n'est valable que si la taille caractéristique des trous reste faible devant la longueur d'extinction, c'est-à-dire si l'on peut continuer à considérer que le champ électrique dans le milieu de référence (couche homogène) est proche du champ électrique réel. Si ce n'est pas le cas, mais que l'on connaît l'emplacement des trous, il est possible de faire un calcul exact.¹⁴³

L'écart δn_j^2 entre l'indice carré n_j^2 du milieu réel et l'indice carré $\overline{n_j^2}$ du milieu de référence est, dans une couche j du film inhomogène:

$$\delta n_j^2(\mathbf{r}) = \begin{cases} n_j^{r^2} - \overline{n_j^2} = X(n_j^{r^2} - n_j^{v^2}) & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ pointe dans le film} \\ n_j^{v^2} - \overline{n_j^2} = -(1-X)(n_j^{r^2} - n_j^{v^2}) & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ pointe dans un trou.} \end{cases} \quad (3.70)$$

On retrouve bien sur $\langle \delta n_j^2 \rangle = 0$.

Dans le cas où le film occupe les couches 1 et 2, et où les seules fluctuations de densité sont celles dues aux inhomogénéités de la couche (dont la statistique est supposée invariante par translation parallèlement à l'interface) la section efficace de diffusion est une somme sur $j = 1, 2$ et $k = 1, 2$, et δn^2 ne dépend pas de z . Ceci permet alors d'écrire le facteur \mathcal{C} (défini page 86) sous la forme:

$$\mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}'_{\parallel}) = \langle \delta n_j^2(\mathbf{0}) \delta n_k^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \int_{z_{j+1}}^{z_j} dz \int_{z_{k+1}}^{z_k} dz' e^{-iQ_{jz}(z-z_j)} e^{iQ'_{kz}(z'-z_k)}. \quad (3.71)$$

Les intégrations en z et z' se font facilement et donnent:

$$\mathcal{C}_{j,k,Q_{jz},Q'_{kz}}(\mathbf{r}_{\parallel},\mathbf{r}'_{\parallel}) = \langle \delta n_j^2(\mathbf{0}) \delta n_k^2(\mathbf{r}_{\parallel}) \rangle \frac{(1 - e^{iQ_{jz}d_j})(1 - e^{-iQ'_{kz}d_k})}{Q_{jz}Q'_{kz}}, \quad (3.72)$$

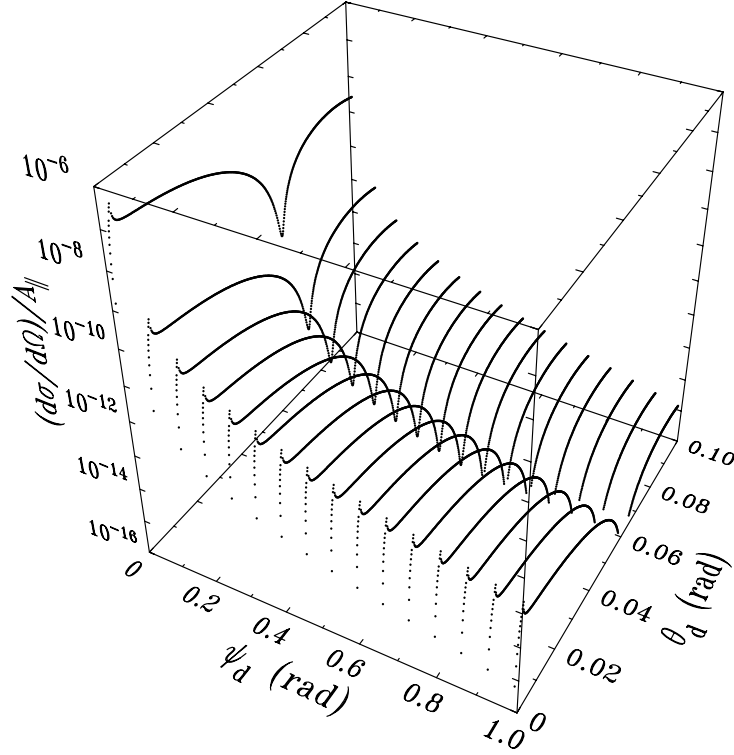
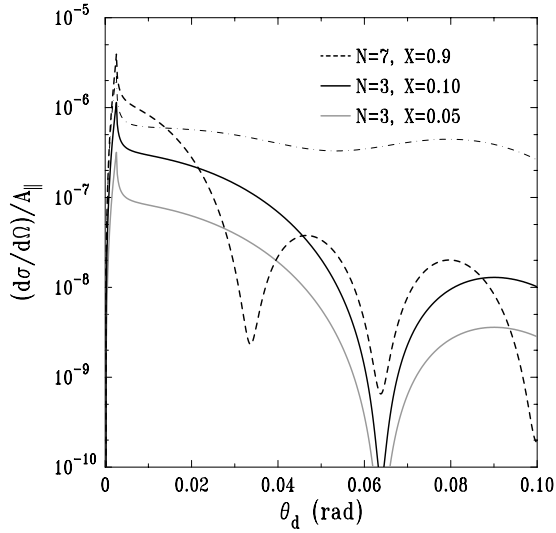
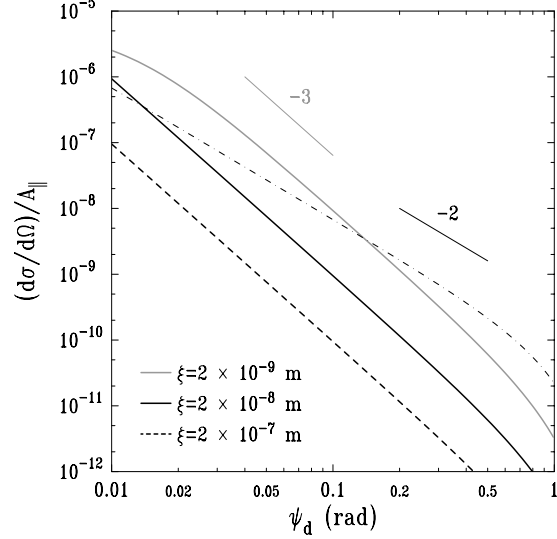
où l'on a noté $d_j = z_{j+1} - z_j$ l'épaisseur de la couche j .

La position des trous (et donc la fonction de corrélation qui en découle) est la même dans les deux couches. Ce qui se traduit par l'existence d'une fonction de corrélation:

$$g(\mathbf{R}) = \frac{1}{X(1-X)} \frac{\langle \delta n_j^2(\mathbf{0}) \delta n_k^2(\mathbf{R}) \rangle}{(n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2})}, \quad (3.73)$$

ne dépendant pas de $\{j,k\}$ (ceci est facile à montrer en utilisant le fait que le rapport $\delta n_j^2/(n_j^{r^2} - n_j^{v^2})$ ne dépend pas de j , voir équations (3.70)). La fonction g décrit donc les corrélations de densité dans toutes les couches du film. Elle a été normalisée par $X(1-X)$ de manière à ce que $g(\mathbf{R}) = 1$ lorsque $R \rightarrow 0$. En effet:

$$\delta n_j^2(\mathbf{0}) \delta n_k^2(\mathbf{0}) = \begin{cases} X^2(n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2}) & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ pointe dans le film (probabilité } (1-X)) \\ (1-X)^2(n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2}) & \text{si } \mathbf{r}_{\parallel} \text{ pointe dans un trou (probabilité } X). \end{cases} \quad (3.74)$$

(a) Allure de la section efficace de diffusion en fonction de ψ_d et θ_d (b) Influence du pourcentage de trou X ou d'îlots $1 - X$ et de l'épaisseur des couches inhomogènes.

(c) Influence de la longueur de corrélation.

FIG. 3.17 – Représentation de la section efficace de diffusion par des inhomogénéités dans un film ($\lambda = 0.15\text{nm}$, $\theta_i = 2\text{mrad}$). (a) $d_1 = 2\text{nm}$, $d_2 = 0.3\text{nm}$, $\rho_1 = 0.95\rho_{\text{eau}}$, $\rho_2 = 1.2\rho_{\text{eau}}$, $X = 5\%$, et $\xi = 2 \times 10^{-8}\text{m}$. (b) Influence de la variation du paramètre X , et comparaison entre la diffusion par des trous dans une monocouche (lignes continues, $N = 3$) et par des îlots de collapse (ligne en pointillés, $N = 7$). On a reporté pour comparaison la section efficace de diffusion due aux fluctuations de hauteur de la monocouche correspondante (lignes en pointillés mixtes). (c) Comparaison de la section efficace de diffusion par des inhomogénéités (lignes continues et en pointillés) et par des fluctuations de hauteur (pointillés mixtes). Au delà de la coupure $q_{\parallel} = 1/\xi$ (visible ici pour $\xi = 2 \times 10^{-9}\text{m}$) la première décroît en $1/q_{\parallel}^3$ (si l'on choisi pour la fonction de corrélation g la forme donnée par (3.77)), tandis qu'au delà de la coupure $q_{\parallel} = 1/l_c$ la seconde décroît en $1/q_{\parallel}^2$.

Donc:

$$\langle \delta n_j^2(\mathbf{0}) \delta n_k^2(\mathbf{0}) \rangle = X(1-X)(n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2}), \quad (3.75)$$

et $g(\mathbf{0}) = 1$. La section efficace s'écrit:

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d X(1-X) \left(\iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} g(\mathbf{r}_{\parallel}) \right) \\ &\quad \left(\sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 (n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2}) \sum_{\{\epsilon\}} \mathcal{U}_{jk}^{\{\epsilon\}} \frac{(1 - e^{iQ_{jz} d_j})(1 - e^{iQ_{kz}'^* d_k})}{Q_{jz} Q_{kz}'^*} \right). \end{aligned} \quad (3.76)$$

De manière générale, $g(\mathbf{R})$ sera une fonction monotone de R , décroissant sur une longueur caractéristique ξ . En supposant que l'on a une décroissance exponentielle:

$$g(\mathbf{R}) = e^{-R/\xi}, \quad (3.77)$$

l'intégration sur \mathbf{r}_{\parallel} peut alors être effectuée et donne:

$$\iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} e^{-r_{\parallel}/\xi} = \frac{2\pi/\xi}{(1/\xi^2 + q_{\parallel}^2)^{3/2}}. \quad (3.78)$$

La section efficace de diffusion vaut donc dans ce cas particulier (décroissance exponentielle de la fonction de corrélation $g(\mathbf{R})$):

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \frac{k_0^4}{16\pi^2} A_{\parallel} \cos^2 \psi_d (1-X) X \frac{2\pi/\xi}{(1/\xi^2 + q_{\parallel}^2)^{3/2}} \\ &\quad \left(\sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 (n_j^{r^2} - n_j^{v^2})(n_k^{r^2} - n_k^{v^2}) \sum_{\{\epsilon\}} \mathcal{U}_{jk}^{\{\epsilon\}} \frac{(1 - e^{iQ_{jz} d_j})(1 - e^{-iQ_{kz}'^* d_k})}{Q_{jz} Q_{kz}'^*} \right). \end{aligned} \quad (3.79)$$

Selon l'état du film la longueur de corrélation ξ peut caractériser la corrélation entre les différents trous ou bien la taille des domaines homogènes.

L'allure de la section efficace pour une diffusion par des inhomogénéités de densité dans une monocouche est représentée figure 3.17. On remarque que le signal de diffusion des fluctuations de densité dues aux inhomogénéités (lignes continues ou en pointillés), calculées ici pour des corrélations décroissant exponentiellement, domine sur le signal dû aux fluctuations de hauteur (lignes en pointillés mixtes) seulement dans certains cas (X suffisamment élevé) et pour θ_d faible (figure 3.17(b)), et ψ_d faible (figure 3.17(c)).

Inhomogénéités dues à un début de formation de tricouche

La métastabilité des films de surfactant peut les amener à coexister avec un état de collapse, où l'on a une tricouche à l'interface. Il est en fait probable que dès que la pression de surface est suffisamment élevée, des îlots se forment à la surface. La diffusion par ces îlots se traite exactement comme la diffusion par des trous. Si la proportion $1-X$ d'îlots est faible (X reste la proportion de trous dans la bicouche), on peut de nouveau appliquer le calcul en perturbation, mais avec un milieu de référence dont l'indice sera très proche de celui des trous. La section efficace de diffusion par les îlots est donc donnée par la même formule que précédemment (3.76). Cependant, l'épaisseur du film dans lequel se trouvent les inhomogénéités est modifiée: c'est à présent une bicouche qui diffuse. La comparaison entre la diffusion par des inhomogénéités dans une monocouche ($N=3$) et dans une bicouche ($N=7$) est faite figure 3.17(b). L'épaisseur des perturbations de densité ayant doublé (on passe d'une monocouche à une bicouche), les franges d'interférences sont plus resserrées dans le cas des îlots. On remarque que la diffusion par les îlots (ligne en pointillés) sera supérieure à la diffusion par les fluctuations de hauteur (ligne en pointillés fins), et donc observable, seulement à faible θ_d (et à faible ψ_d , voir figure 3.17(c)).

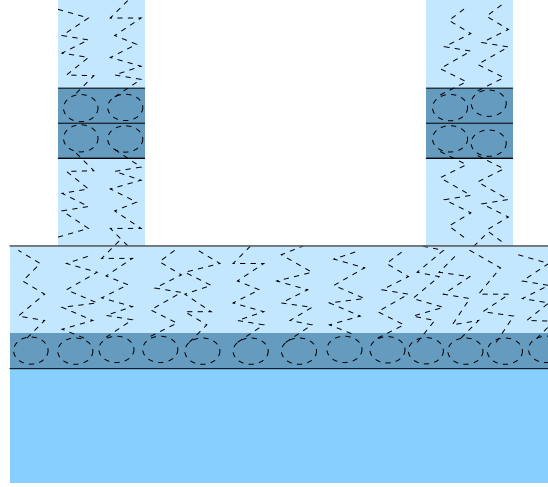


FIG. 3.18 – *Fluctuations de densité dues à la formation d'une tricouche (début de collapse).*

3.3.3 Corrélations de densité dans un film de surfactant: diffraction

Nous allons à présent traiter le cas de la diffraction par un réseau de molécules à deux dimensions à partir de la formule générale de diffusion obtenue à la section 3.2. Les calculs de section efficace qui suivent proviennent en grande partie de la revue que I. K. Robinson et D. J. Tweet ont écrit sur le sujet.¹⁴⁴ Deux autres références, traitant spécifiquement de la diffraction par des films de surfactant sur surfaces liquides, ont grandement aidé à la rédaction de cette section: la revue de J. Als-Nielsen *et coll.*⁸¹ et celle de V. Kaganer *et coll.*¹⁴⁵

Calcul de la section efficace de diffusion

On traite cette fois-ci le film de surfactant comme un seul milieu, une molécule placée en \mathbf{r}_j étant décrite par la répartition électronique $\rho_e^m(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)$. On considérera que toutes les molécules ont la même répartition électronique. La densité électronique du film est donc:

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N (\rho_e^m(\mathbf{r}) \otimes \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)) , \quad (3.80)$$

où \otimes dénote un produit de convolution, et où les positions des N molécules de la couche sont repérées par les N vecteurs $\{\mathbf{r}_i\}$.

Dans ces conditions (fluctuations de densité dans une seule couche, et en négligeant les ondes réfléchies à l'interface entre le film et le milieu inférieur, c'est-à-dire en ne gardant qu'un seul terme dans la section efficace de diffusion) on obtient:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |t^i|^2 |t^d|^2 \cos^2 \psi_d \langle \iiint d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} \delta \rho_e(\mathbf{r}) \iiint d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}'} \delta \rho_e(\mathbf{r}') \rangle. \quad (3.81)$$

Ceci revient à utiliser une DWBA où le milieu de référence n'a qu'une seule interface, c'est-à-dire que le film et la sous-phase sont regroupés dans une seule couche d'indice électronique moyen $\bar{\rho}_e$ par exemple égale à celui de la sous-phase. On a utilisé pour écrire l'expression précédente le fait que pour les rayons x une variation d'indice carré est équivalente à une variation de densité électronique:

$$\frac{\delta n^2}{\delta \rho_e} = \frac{4\pi}{k_0^2} r_e. \quad (3.82)$$

En écrivant $\delta\rho_e(\mathbf{r}) = \rho_e(\mathbf{r}) - \overline{\rho_e}$ on obtient deux termes dans la section efficace de diffusion, l'un d'entre eux correspondant à de la diffusion spéculaire. Si l'on ne conserve que le terme hors-spéculaire on obtient:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |t^i|^2 |t^d|^2 \cos^2 \psi_d \langle \iiint d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \rho_e(\mathbf{r}) \iiint d\mathbf{r}' e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}'} \rho_e(\mathbf{r}') \rangle. \quad (3.83)$$

La valeur moyenne devient inutile si l'on considère que le réseau moléculaire est fixe. L'équation précédente se met alors sous la forme:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |t^i|^2 |t^d|^2 \cos^2 \psi_d |\rho_e(\mathbf{q})|^2, \quad (3.84)$$

où $\rho_e(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de $\rho_e(\mathbf{r})$. En utilisant l'expression (3.80) de ρ_e on trouve:

$$\rho_e(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\mathbf{q}) \sum_{i=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (3.85)$$

la transformée $\mathcal{F}(\mathbf{q})$ de la densité électronique moléculaire $\rho_m^e(\mathbf{r})$ n'est autre que le facteur de forme qui a déjà été défini à la section 1.5.1.

Nous allons à présent supposer que le réseau moléculaire à deux dimensions peut être généré par la répétition d'une cellule de base contenant une seule molécule (si la cellule de base contient plusieurs molécules il suffit de modifier la définition de ρ_m^e afin que la fonction rende compte de la distribution électronique de plusieurs molécules). Les translations se font selon les deux axes principaux du cristal, repérés par les vecteurs \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 (voir figure 3.22). Les N positions \mathbf{r}_i du réseau peuvent alors s'écrire: $\mathbf{r}_i = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2$, n_1 et n_2 étant des entiers. Si le réseau est une grille de N_1 sur N_2 molécules on a:

$$\rho_e(\mathbf{q}) = \mathcal{F}(\mathbf{q}) \sum_{n_1=1}^{N_1} \sum_{n_2=1}^{N_2} e^{-i\mathbf{q}\cdot n_1 \mathbf{a}_1} e^{-i\mathbf{q}\cdot n_2 \mathbf{a}_2}. \quad (3.86)$$

L'intégration donne:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |t^i|^2 |t^d|^2 \cos^2 \psi_d |\mathcal{F}(\mathbf{q})|^2 \frac{\sin^2(N_1 \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1)}{\sin(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1)} \frac{\sin^2(N_2 \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2)}{\sin(\mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2)}. \quad (3.87)$$

Tiges de troncature

La section efficace de diffusion que l'on vient de calculer est fortement piquée dans les directions de diffusion vérifiant:

$$\begin{cases} \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_1 &= 2\pi h \\ \mathbf{q}\cdot\mathbf{a}_2 &= 2\pi k \end{cases} \quad (3.88)$$

Si l'on définit des vecteurs réciproques par:

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{e}_z)}, \quad (3.89)$$

et:

$$\mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_2 \cdot (\mathbf{e}_z \times \mathbf{a}_1)}, \quad (3.90)$$

les solutions du système (3.88) sont données par:

$$\mathbf{q}_{\parallel}^{[hk]} = h\mathbf{b}_1 + k\mathbf{b}_2. \quad (3.91)$$

Cette équation montre que la condition de diffraction sur un réseau à 2d porte uniquement sur la composante du vecteur d'onde qui est parallèle au réseau. La figure de diffraction obtenue n'est donc pas composée de points comme pour un réseau à trois dimensions, mais de tiges verticales, appelée tiges de troncature. Ce phénomène est illustré sur la figure 3.19(b).

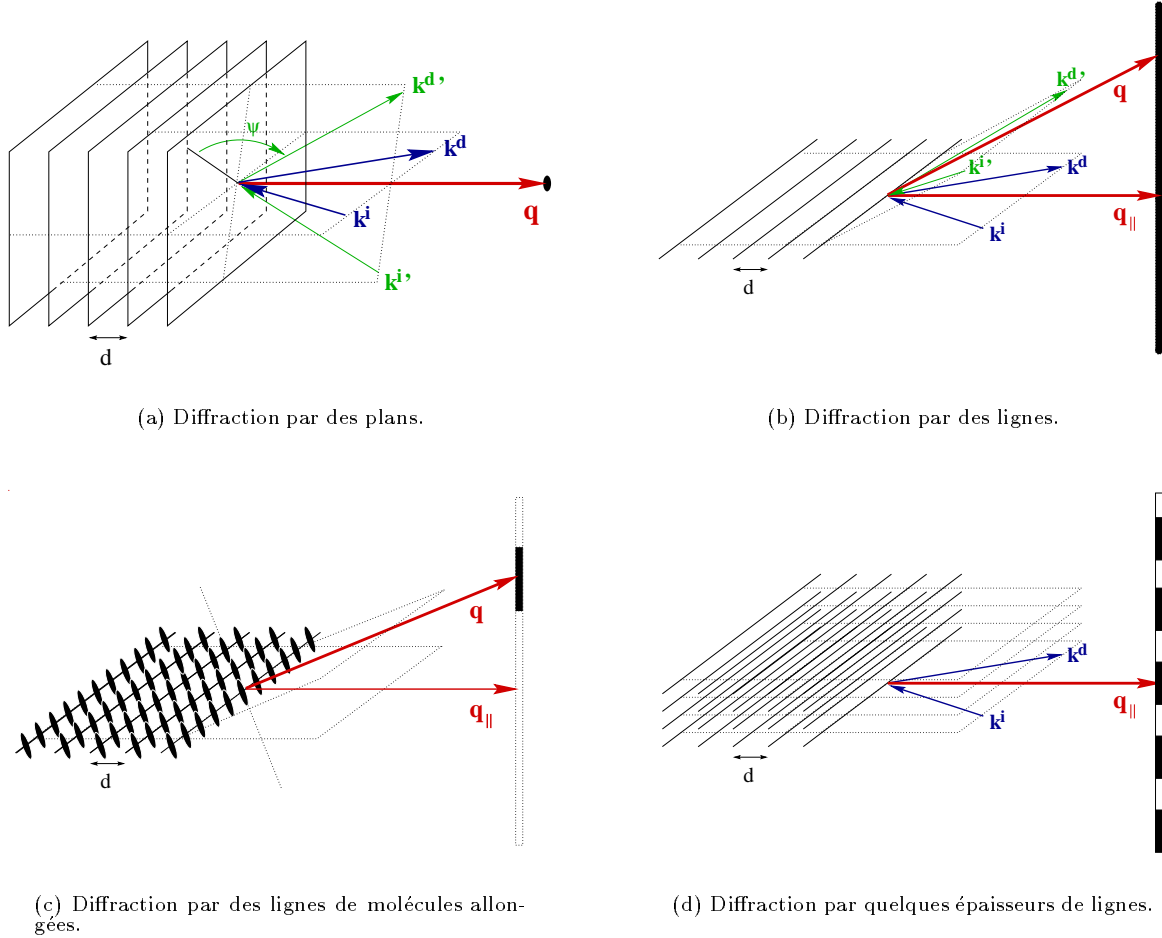


FIG. 3.19 – Diffraction 3d et diffraction 2d. (a) La diffraction par des plans moléculaires impose une contrainte sur le transfert de vecteur d'onde \mathbf{q} , et donne donc naissance à un pic de Bragg. La déviation ψ du faisceau incident est reliée à la distance d entre deux plans par la loi de Bragg: $k_0 \sin(\psi/2) = 2\pi/d$. (b) La diffraction par des lignes moléculaires impose une contrainte sur la composante parallèle q_{\parallel} du transfert de vecteur d'onde, et donne donc naissance à une tige de troncature. La loi de Bragg relie la déviation ψ_d du faisceau dans le plan formé par les lignes à la distance entre deux lignes: $k_0 \sin(\psi_d/2) = 2\pi/d$. (c) Le facteur de structure des molécules réduit en fait la tige à une tache. (d) Dans le cas où l'on a quelques épaisseurs de lignes moléculaires (par exemple lors d'un début de collapse) on observe plusieurs taches de diffraction le long de la tige.

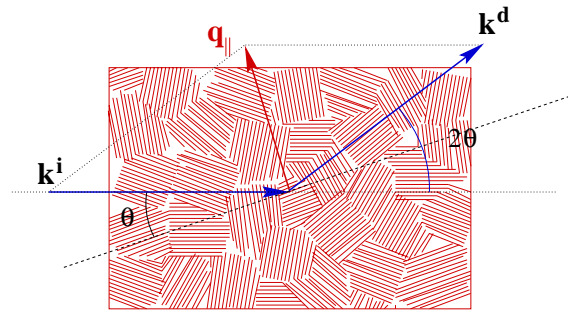


FIG. 3.20 – Une interface est en général composée d'une multitude de différents domaines, dont la taille varie de quelques dizaines à quelques centaines de microns. Ceux-ci réalisent toutes sortes d'orientation des axes principaux. On a donc diffraction par une poudre, et il n'est pas nécessaire de tourner l'échantillon pour observer les différents pics de Bragg (il existe néanmoins des exceptions, voir par exemple la référence 146, où l'existence d'un cristal 2d de taille macroscopique est mise en évidence sur des films de 1-decanol).

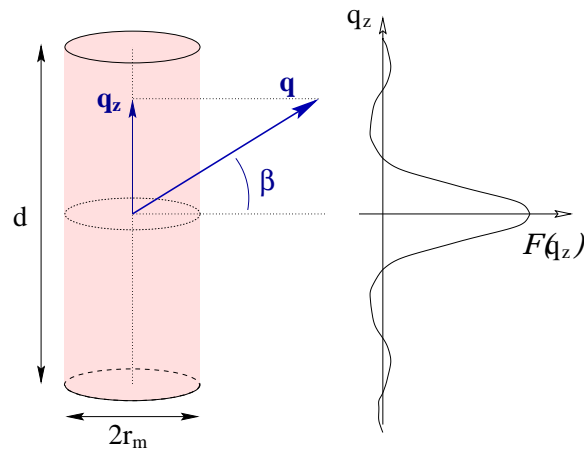


FIG. 3.21 – facteur de forme d'un cylindre de densité homogène.

Facteur de forme des molécules

Il faut cependant tenir compte du facteur de forme des molécules (ou de la cellule de base si celle-ci comporte plusieurs molécules). Les molécules de surfactant que nous avons étudiées étant toutes de forme allongée, on peut, pour avoir une idée de leur facteur de forme, faire le calcul dans le cas d'une molécule cylindrique (rayon r_m , hauteur d) de densité électronique homogène ρ_e (voir figure 3.21). On adopte un système de coordonnées cylindrique adapté ($\mathbf{r} = (r, \alpha, z)$). Le facteur de forme s'écrit:

$$\mathcal{F}(\mathbf{q}) = \int_0^{r_m} \int_{-\pi}^{\pi} \int_{-d/2}^{d/2} \rho_e e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} r dr d\alpha dz. \quad (3.92)$$

Si le transfert de vecteur d'onde \mathbf{q} fait un angle $\pi/2 - \beta$ avec l'axe du cylindre, le produit scalaire $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ s'écrit $qr \cos \beta \cos \alpha + qz \sin \beta$. L'intégration donne:

$$\mathcal{F}(\mathbf{q}) = 2\pi d \rho_e \operatorname{sinc}\left(\frac{qd \sin \beta}{2}\right) \int_0^{r_m} r J_0(qr \cos \beta) dr. \quad (3.93)$$

Ce qui, pour $r_m q \cos \beta \ll 1$ (c'est-à-dire $J_0(qr \cos \beta) \simeq 1$ sur le domaine d'intégration), et en notant $Z_m = \pi r_m^2 d \rho_e$ le nombre d'électrons de la molécule, donne:

$$\mathcal{F}(\mathbf{q}) = Z_m \operatorname{sinc}\left(\frac{qd \sin \beta}{2}\right). \quad (3.94)$$

Le facteur de forme d'une molécule allongée est donc une fonction piquée dans la direction perpendiculaire à l'axe de la molécule, et de largeur inversement proportionnelle à la longueur d de la molécule. A cause de cela, on n'observe pas, en diffraction sur des couches de surfactant, de tiges de troncatures, mais des taches (voir figure 3.19(c)) dont la position permet de calculer l'inclinaison et l'azimut des molécules de la couche. Le plan de l'espace réciproque perpendiculaire à l'axe des molécules est appelé disque réciproque. La position des pics est donnée par l'intersection des tiges de troncature et du disque réciproque.¹⁴⁵

Choix de la cellule de base

Le choix de la cellule de base (c'est-à-dire des vecteurs de translation \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2) détermine l'indexation des pics. Certaines références utilisent une cellule de base à une molécule, et d'autres une cellule de base à deux molécules. Ces deux choix sont illustrés sur la figure 3.22 pour un réseau rectangulaire. La cellule à deux molécules conduit à un ensemble de pics $[hk]$: le sous ensemble des pics pour lesquels $h + k$ est impair correspond exactement avec l'ensemble des pics obtenus avec la cellule à une molécule.

Dans les phases où les plans des atomes de carbones des molécules sont organisés, deux molécules voisines peuvent avoir des orientations différentes (c'est le cas pour les phases HB ou PHB, voir figure 2.8). On a alors besoin d'une cellule à deux molécules. En revanche, dans les phases où les molécules sont en libre rotation autour de leur axe, toutes les molécules sont équivalentes. Il suffit de prendre une cellule à une molécule. Cependant, prendre une cellule à deux molécules est également possible, et donne les mêmes résultats: si les deux molécules de la cellule ont le même facteur de forme, le facteur de forme de la cellule est nul dans toutes les directions pour lesquelles $h + k$ est pair. Les pics correspondant ont une intensité nulle, et on retrouve bien les mêmes pics que pour une cellule à une molécule.

Bien que lors de nos expériences de diffraction nous ayons observés uniquement les trois pics du premier ordre $[01]$, $[10]$ et $[11]$ de la cellule à une moléculeⁱ nous nous conformerons dans tous ce qui suit aux notations propres à la cellule à deux molécules, qui sont celles généralement en usage. Les trois pics que nous observons sont, dans cette notation, les pics $[11]$, $[1\bar{1}]$ et $[02]$.

i. Les pics du premier ordre $[01]$ et $[10]$ de la cellule de base à deux molécules n'ont en fait été observés pour la première fois que très récemment, par Durbin *et coll.*¹⁴⁷ Jusque là seules des évidences indirectes comme la distorsion de la cellule, des calculs d'énergie du réseau ou des observation par infrarouge montraient que l'on devait, dans certains cas, avoir une cellule à deux molécules.

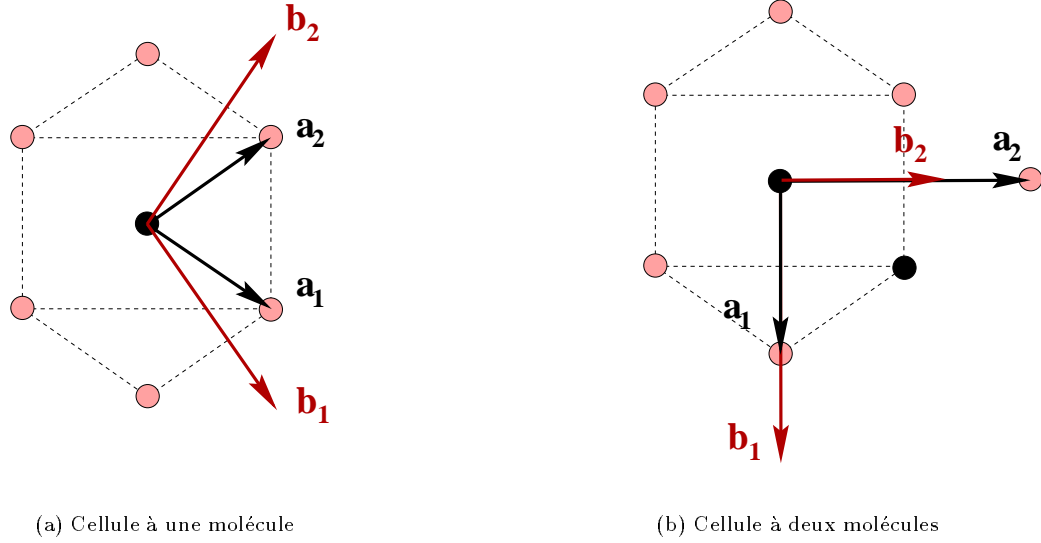


FIG. 3.22 – Comparaison entre un choix de cellule de base à une seule molécule (a) ou bien à deux molécules (b). Les molécules contenues dans la cellule de base sont indiquées par une coloration noire. Les vecteurs de translation \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont différents dans chaque cas.

Calcul des paramètres de la cellule

Les paramètres de la cellule (définis par exemple sur la figure 2.6) peuvent tous être déduits de la position des différents pics. Dans le cas général d'une cellule oblique on obtient trois pics du premier ordre distincts. Les paramètres de taille et de forme de la cellule sont obtenues grâce aux composantes parallèles des transferts de vecteur d'onde (voir annexe E pour un calcul détaillé):

$$\begin{aligned}
 \cos \gamma &= \frac{(q_{\parallel}^{[11]}/q_{\parallel}^{[02]})^2 - (q_{\parallel}^{[1\bar{1}]} / q_{\parallel}^{[02]})^2}{\sqrt{2(q_{\parallel}^{[1\bar{1}]} / q_{\parallel}^{[02]})^2 + 2(q_{\parallel}^{[11]}/q_{\parallel}^{[02]})^2 - 1}} \\
 a &= \frac{4\pi / \sin \gamma}{\sqrt{2(q_{\parallel}^{[1\bar{1}]})^2 + 2(q_{\parallel}^{[11]})^2 - (q_{\parallel}^{[02]})^2}} \\
 b &= \frac{4\pi / \sin \gamma}{q_{\parallel}^{[02]}}.
 \end{aligned} \tag{3.95}$$

Dans le cas d'un réseau rectangulaire ($\gamma = 0$, appelée parfois cellule hexagonale distordue), qui est de loin le plus courant pour les acides gras que nous avons étudiés en diffraction, on a $q_{\parallel}^{[1\bar{1}]} = q_{\parallel}^{[11]}$ et les formules précédentes se réduisent à:

$$\begin{aligned}
 a &= \frac{4\pi}{\sqrt{4(q_{\parallel}^{[11]})^2 - (q_{\parallel}^{[02]})^2}} \\
 b &= \frac{4\pi}{q_{\parallel}^{[02]}}.
 \end{aligned} \tag{3.96}$$

Dans le cas particulier d'une cellule parfaitement hexagonale, les trois pics ont la même composante dans

le plan de l'interface, $q_{\parallel}^{[1\bar{1}]} = q_{\parallel}^{[11]} = q_{\parallel}^{[02]}$, et l'on a simplement:

$$b = \sqrt{3}a = \frac{4\pi}{q_{\parallel}^{[02]}}. \quad (3.97)$$

Ces trois cas sont illustrés sur la figure 3.23.

Calcul de l'angle d'inclinaison et de l'azimut

L'angle d'inclinaison et l'azimut peuvent être calculés à partir des composantes verticales des transferts de vecteur d'onde. L'angle d'inclinaison θ est défini comme l'angle que fait l'axe de la molécule avec la verticale, et on choisit de définir l'azimut ψ comme indiqué sur la figure 3.24. Le calcul complet donnant θ et ψ dans le cas d'une cellule oblique est effectué dans l'annexe E, nous nous contenterons ici de donner les résultats dans le cas d'une cellule rectangulaire. On aura toujours $\theta \in [0, \pi/2]$, et on suppose d'autre part que $\psi \in [0, \pi/2]$.

- Cas général d'une cellule rectangulaire

Si l'on observe trois pics, deux d'entre eux ont la même composante q_{\parallel} dans le plan: le plus haut est le pic $[11]$ et le plus bas le pic $[1\bar{1}]$ ou $[\bar{1}1]$. Le troisième est le pic $[02]$. L'azimut est alors donné par:

$$\cot \psi = \frac{b}{a} \frac{q_z^{[02]}}{2q_z^{[1\bar{1}]} - q_z^{[02]}}. \quad (3.98)$$

et l'inclinaison par:

$$\tan \theta = \frac{b}{4\pi} \frac{q_z^{[02]}}{\cos \psi}. \quad (3.99)$$

- Orientation vers un second plus proche voisin (NNN)

Si l'on observe seulement deux pics, tous deux hors du plan, alors les molécules sont orientées vers un second plus proche voisin ($\psi = 0$), et l'inclinaison est donnée par:

$$\tan \theta = \frac{b q_z^{[02]}}{4\pi}, \quad (3.100)$$

le pic $[02]$ étant celui dont la composante verticale est la plus élevée.

- Orientation vers un plus proche voisin (NN)

Si l'on observe seulement deux pics et que l'un d'eux est dans le plan de la surface alors les molécules sont orientées vers l'un de leur plus proche voisin ($\psi = \pi/2$) et l'angle d'inclinaison est donné par:

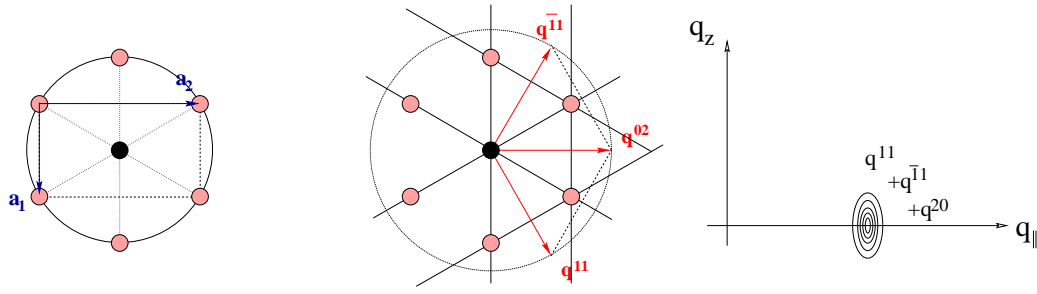
$$\tan \theta = \frac{a q_z^{[1\bar{1}]}}{2\pi}, \quad (3.101)$$

le pic $[11]$ étant le pic hors du plan (confondu dans ce cas avec le pic $[1\bar{1}]$).

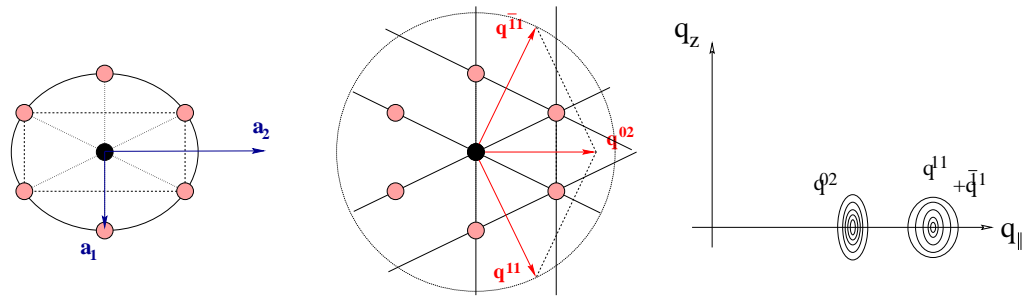
Ces différents cas sont illustrés sur la figure 3.24.

Largeur des pics et portée de l'ordre

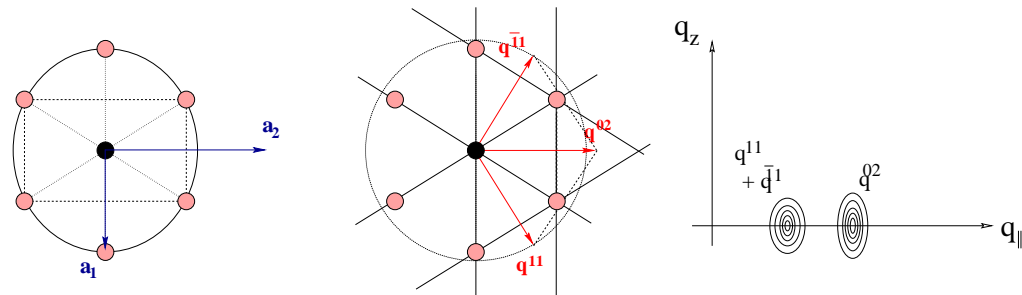
La largeur des pics selon q_{\parallel} peut être due à plusieurs effets. Si la largeur naturelle du pic de diffraction est inférieure à la résolution du dispositif expérimental, la largeur observée sera celle due à la résolution. Ceci pourra être le cas pour les phases cristallines. Généralement cependant, les pics de diffraction de surface ont une largeur finie qu'il est possible d'observer avec les résolutions utilisées. Dans ce cas la largeur finie peut être due à différents effets. Tout d'abord la taille des domaines limite la finesse des pics. En effet, d'après l'équation (3.87) la largeur des pics est inversement proportionnelle à $N_1 N_2$, quantité elle-même proportionnelle à la taille du domaine. Cependant il est possible d'envisager que la position des



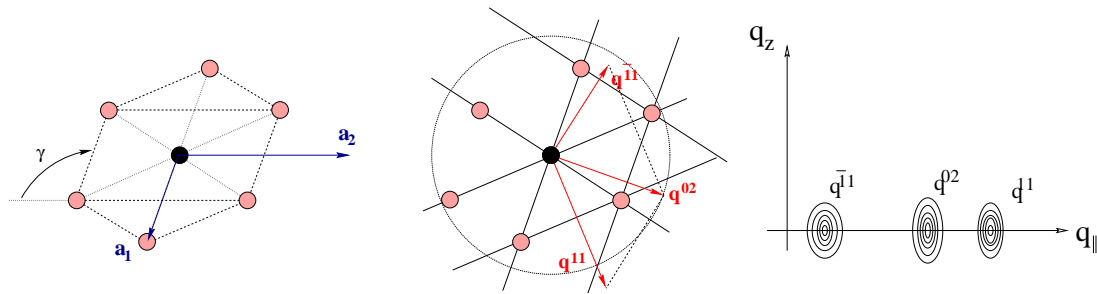
(a) Cellule hexagonale



(b) Cellule rectangulaire (hexagonale distordue), avec deux des six plus proches voisins rapprochés



(c) Cellule rectangulaire (hexagonale distordue), avec quatre des six plus proches voisins rapprochés



(d) Cellule oblique

FIG. 3.23 – Quatre types de réseaux moléculaires 2d avec, dans la première colonne, leur vecteurs de translation (en faisant le choix d'une cellule de base hexagonale, distordue si nécessaire, à une molécule), dans la deuxième colonne les trois transferts de vecteur d'onde d'ordre 1, et dans la dernière colonne l'allure des pics de diffraction correspondants, dans le plan $(q_{||}, q_z)$.

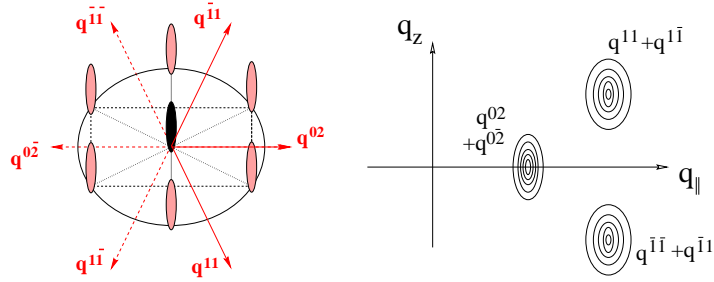
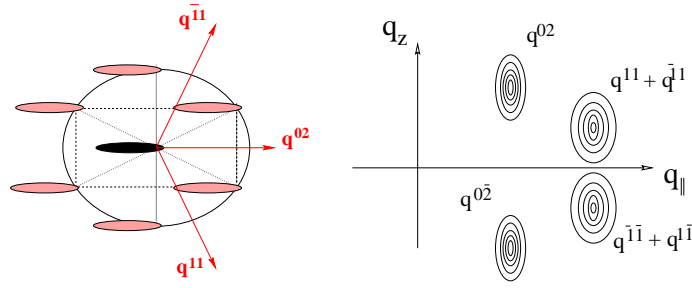
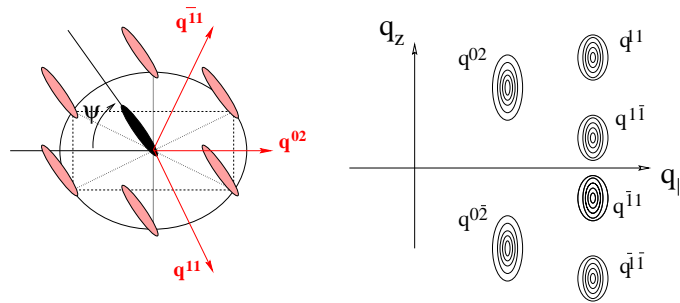
(a) Inclinaison vers un plus proche voisin (NN , $\psi = \pi/2$)(b) Inclinaison vers un second plus proche voisin (NNN , $\psi = 0$)(c) Inclinaison dans une direction intermédiaire entre NN et NNN

FIG. 3.24 – Trois types d'azimut, et l'allure des pics de diffraction correspondants dans le plan (q_{\parallel}, q_z) , pour un réseau rectangulaire. Les pics pour lesquels $q_z < 0$ ne peuvent pas être observés expérimentalement.

molécules à l'intérieur domaine n'est pas exactement décrite par des vecteurs du type $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$, et qu'il faut y rajouter une petite composante $\epsilon(\mathbf{t})$ due à un désordre positionnel. Imaginons que la composante de désordre soit uniquement orientée selon une direction repérée par un vecteur unitaire \mathbf{u} . La position d'une molécule est alors donnée par $n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + \epsilon(t)\mathbf{u}$. La condition sur $\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{u}$ fluctuera au cours du temps autour de sa valeur moyenne, causant une diminution d'intensité et un élargissement selon q_{\parallel} pour les pics de diffraction dont le transfert de vecteur d'onde possède une composante selon \mathbf{u} (un calcul détaillé de cet effet peut être trouvé dans la référence 148). Ceci va permettre de détecter un désordre positionnel orienté selon une direction précise, c'est-à-dire une anisotropie de cristallisation comme on pense qu'il existe, par exemple, pour la phase *S*. Que ce soit à cause de la taille finie des domaines ou à cause d'un désordre positionnel, la largeur des pics de diffraction selon q_{\parallel} reste une signature de la portée de l'ordre positionnel.

La largeur des pics selon q_z relève d'un autre type d'ordre. En effet comme l'a montré le calcul simple du facteur de forme d'un bâtonnet, la position de la tache de diffraction selon q_z dépend de l'inclinaison de la molécule dans la direction du transfert de vecteur d'onde. Une distribution des angles d'inclinaison autour d'une valeur moyenne causera donc un élargissement de la tache de diffraction si le transfert de vecteur d'onde n'est pas perpendiculaire au plan d'inclinaison des molécules ($\beta \neq 0$). D'autre part, toujours d'après le calcul effectué précédemment, la largeur du pic en q_z dépend de la longueur d de la molécule: plus celle-ci sera longue, plus la tache de diffraction devrait être fine. Dans le cas d'une molécule infiniment longue, on retrouve le cas de la diffraction $3d$ où les pics sont de largeur verticale nulle.

Chapitre 4

Méthodes expérimentales

Ce chapitre, consacré à la description des expériences de diffusion diffuse effectuées sur synchrotron, est divisée en trois sections. La première décrit les diverses méthodes expérimentales utilisées lors des expériences de diffusion diffuse, la seconde détaille les deux configurations particulières que nous avons utilisées, et la troisième est consacrée au calcul de la résolution de l'expérience, ce qui permet de relier l'intensité diffusée à la section efficace de diffusion.

4.1 Les expériences sur synchrotron

4.1.1 Pourquoi utiliser un synchrotron?

Les expériences de diffusion de surface, et en particulier les expériences de diffusion diffuse, nécessitent un flux de photons très important. En effet le signal diffusé est proportionnel au volume du système diffusif: dans le cas d'une interface épaisse de seulement quelques nanomètres il est extrêmement faible. Si l'on veut raisonner de manière quantitative, on peut écrire:

$$I/I_o \simeq \frac{A_{\parallel}^e}{w_i h_i} \frac{1}{A_{\parallel}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \Delta\Omega. \quad (4.1)$$

Le signal de diffusion sera au moins égal au signal de diffusion par les ondes sonores dans le fluide inférieur, la section efficace correspondante pouvant être estimée à $(d\sigma/d\Omega)/A_{\parallel} \simeq 10^{-8}$ si $\theta_i \simeq 1\text{mrad}$ (voir chapitre précédent). On a $A_{\parallel}^e = w_i h_i / \tan(\theta_i)$, et en supposant que le détecteur est placé à une distance $L_D = 1\text{m}$ de l'échantillon et possède une surface utile de 1mm^2 on arrive à $I/I_o > 10^{-11}$. Ceci signifie que pour garder des temps de comptage raisonnables ($T \simeq 10\text{min}$ par point étant une limite fixée par la fragilité les échantillons) tout en gardant une bonne statistique (erreur relative de l'ordre de 3% correspondant à un nombre de coups, c'est-à-dire de photons comptés par le détecteur, $N \simeq 1000$), le flux arrivant sur la surface diffusive doit être de l'ordre de:

$$\Phi \simeq N/(T \times (I/I_o)) \simeq 10^{11} \text{photons/s}. \quad (4.2)$$

En fait, la qualité d'une source de rayons x n'est pas jugée uniquement au vu du flux qu'elle fournit, mais au vu de sa brillance, définie comme étant la quantité de photons émis par seconde en tenant compte de la taille de la source et de la divergence du faisceau, divergence qui est un paramètre important car il est très difficile de focaliser un faisceau de photons d'aussi haute énergie. Or la résolution d'une expérience de diffusion dépend crucialement d'une divergence faible du faisceau incident. Si l'on exige une divergence inférieure à $100\mu\text{rad}$, à la fois horizontalement et verticalement, pour une taille de la fente d'entrée de l'ordre de $w_i h_i \simeq 10^{-2}\text{mm}^2$, et une bande passante en énergie de $\delta\lambda/\lambda = 0.01\%$ (qui est typiquement ce que l'on obtient avec un bon monochromateur), on voit qu'une brillance de l'ordre de $10^{18} \text{photons/s/mm}^2/\text{mrad}^2/0.1\%BP$ est nécessaire. Seul le rayonnement synchrotron permet d'obtenir

une brillance aussi élevée. Celui-ci a été observé pour la première fois il y a environ cinquante ans, mais il a fallu attendre ces dix dernières années et l'avènement des synchrotrons de troisième génération pour parvenir à la production d'un faisceau de rayons x suffisamment intense et focalisé pour permettre des expériences de diffusion diffuse sur des monocouches instables. Les expériences de diffraction de surface, qui peuvent s'accomoder d'un flux moins important, ont en revanche pu débiter dès les années 80.

4.1.2 Les synchrotrons

Le rayonnement synchrotron est produit par des particules chargées (électrons ou positrons) fortement accélérées: lors de cette accélération, elles émettent des photons, dont le spectre dépend de leur énergie. Pour obtenir des rayons x durs, il faut accélérer les particules jusqu'à une énergie de l'ordre du GeV .

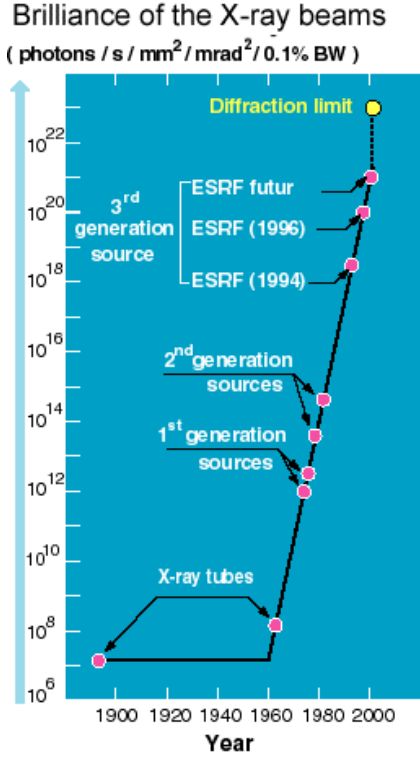


FIG. 4.1 – Évolution de la brillance avec le temps.¹⁴⁹

expériences de rayons x. Dans un deuxième temps, on a construit des anneaux spécifiquement destinés à la production de rayonnement synchrotron. Ce sont les synchrotrons de seconde génération. Ceux-ci sont construits sur le même principe que les anneaux de collision, en particulier le rayonnement est également émis au niveau des aimants de courbure mais ils ont également permis de mettre au point les premiers modules d'insertion (wigglers et onduleurs) qui font osciller les particules autour de leur trajectoire rectiligne (voir figure 4.3), pour produire une émission synchrotron plus intense et plus brillante que celle d'un aimant de courbure. L'optimisation de ces dispositifs et des caractéristiques de la source (grâce aux progrès de la physique des accélérateurs) ont conduit à une qualité de collimation sans précédent qui a permis d'augmenter la brillance d'un facteur 10^8 , et a débouché sur la construction de synchrotrons de troisième génération. L'ESRF¹⁴⁹ (European Synchrotron Radiation Facility) à Grenoble, de construction très récente (les travaux ont débutés en 1989, et les premières lignes ont été accessibles aux utilisateurs en 1994) en fait partie. L'impressionnante évolution de la brillance avec les années est montrée figure 4.1.

Le principe de fonctionnement d'un synchrotron (schématisé figure 4.2) est d'accélérer des particules chargées (électrons ou positrons) d'abord dans un accélérateur linéaire, puis éventuellement dans un accélérateur circulaire, jusqu'à des énergies de l'ordre du GeV , puis de les faire tourner sur une trajectoire quasi-circulaire dans un anneau de stockage (à l'aide d'aimants de focalisation et de courbure). Aux endroits où la trajectoire est défléchie, les particules émettent des photons de haute énergie. L'émission se fait tangentielle à la trajectoire des particules, et les photons sont polarisés linéairement dans la direction de son rayon de courbure. L'intensité du rayonnement synchrotron va dépendre du nombre de particules circulant dans l'anneau et de la focalisation de leurs trajectoires qui détermine la taille de la source. La collimation du faisceau de photons et le spectre d'émission dépendent de la forme de la trajectoire imposée aux particules chargées. Aux endroits où les rayons x sont émis, une sortie est ménagée dans l'anneau et on obtient ce que l'on appelle une ligne de lumière, autour de laquelle est construite une "cabane" expérimentale.

Au départ, les expérimentateurs ont exploités le rayonnement synchrotron provenant d'anneaux de collision destinés aux expériences de physique nucléaire. La production de rayons x au niveau des aimants de courbure qui infléchissent la trajectoire des particules n'était alors qu'un effet secondaire. C'est ce que l'on appelle les synchrotrons de première génération. Ainsi l'anneau DCI du LURE¹⁵⁰ (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay était au départ un anneau de collision. Il est maintenant entièrement consacré aux

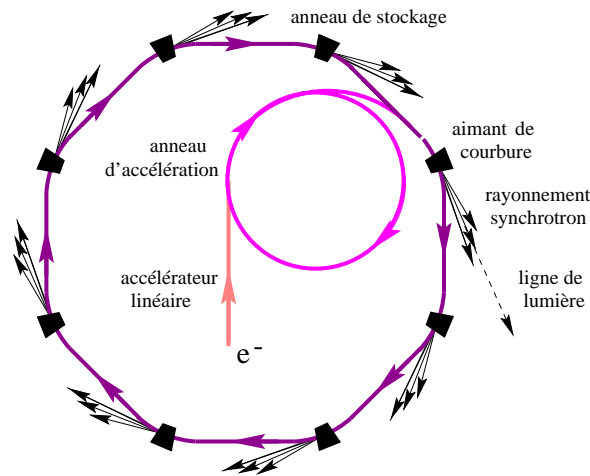
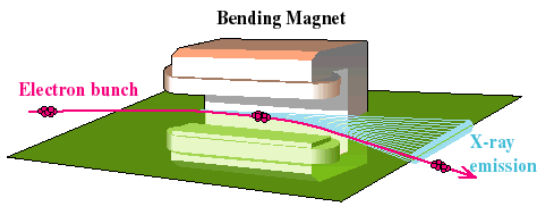
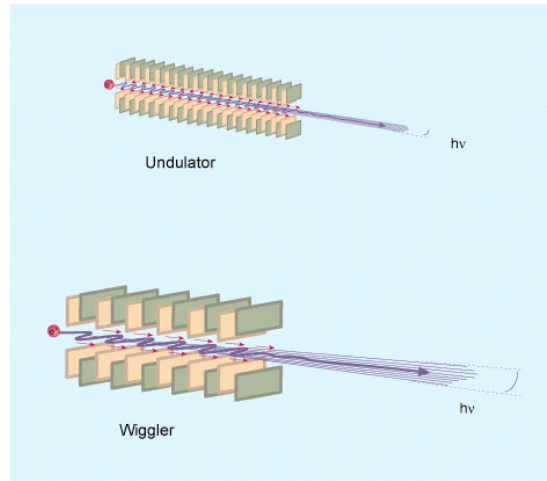


FIG. 4.2 – Principe de fonctionnement d'un synchrotron. Des particules chargées (électrons à l'ESRF, positrons au LURE) sont accélérées (souvent dans un accélérateur linéaire puis dans accélérateur circulaire) puis stockées dans un anneau. La trajectoire est déviée à certains endroits par des aimants de courbure, et des rayons x sont alors émis. Il est également possible d'obtenir un rayonnement synchrotron dans les parties rectilignes grâce à des wigglers ou des onduleurs. Aux endroits où les rayons x sont produits, une sortie est ménagée dans l'anneau, une face de laquelle une "ligne" expérimentale est installée.



(a) Aimant de courbure¹⁴⁹



(b) Wiggler et onduleur¹⁵¹

FIG. 4.3 – Les rayons x sont produits lorsque la trajectoire des particules s'incurve. Ceci est réalisé à l'aide d'aimants: soit des aimants de courbure (on obtient alors une large divergence horizontale, un spectre continu et une faible brillance) soit des successions d'aimants arrangés en wiggler (faible divergence horizontale, spectre continu, haute brillance) ou en onduleur (très faible divergence horizontale, spectre de raies, très haute brillance). Dans tous les cas la radiation émise est polarisée linéairement dans le plan horizontal.

Anneau	Démarrage	Diamètre moyen	Brillance	Énergie des particules	Courant après injection	Émission horizontale	Durée de vie	Fiabilité
LURE-DCI	1975	38m	2.2×10^{12}	1.85GeV	300mA	1300nm	200h	
ESRF	1992	269m	4.8×10^{19}	6GeV	180mA	4nm	50h	93.5%

TAB. 4.1 – Caractéristiques respectives des anneaux de stockage du LURE et de l'ESRF. L'énergie des photons est donné pour le maximum d'émission. La fiabilité est le rapport entre le temps réellement offert aux utilisateurs et le celui qui avait été initialement prévu (données datant de 1997 pour l'ESRF).

Ligne	Démarrage	Production du rayonnement	Flux	Divergence verticale	Divergence horizontale	Mono-chromateur	Résolution en énergie $\Delta E/E$
D41B	1995	Aimant de courbure				Si	$< 10^{-3}$
ID10A	1994	Onduleur	$2 \times 10^{11} ph/s$	17 μrad	28 μrad	Diamant	5.9×10^{-5}
ID10B	1998	Onduleur	$10^{11} ph/s$	17 μrad	28 μrad	Diamant	6×10^{-5}
BM32	1994	Aimant de courbure	$10^{11} ph/s$	0.13mrad	2.8mrad	Si	2.10^{-4}

TAB. 4.2 – Caractéristiques respectives des quatre lignes de lumières sur lesquelles ont été effectuées les expériences de cette thèse.

Un synchrotron comme l'ESRF peut fonctionner en différents modes. Dans le mode “2/3 filling” les électrons sont répartis sur les 2/3 du périmètre de l'anneau, ce qui permet d'obtenir un flux élevé et très stable (durée de vie du faisceau de l'ordre de 50 h). Dans les modes “single bunch” ou “16 bunch”, les électrons sont regroupés par paquet(s), et le rayonnement produit est donc pulsé, chaque impulsion fournissant une très forte intensité lumineuse, mais l'intensité moyenne est moins forte qu'en “2/3 filling” et la durée de vie plus courte, de l'ordre de 10h. Les modes par paquets sont utiles pour certaines expériences nécessitant une excellente résolution temporelle, mais ils ne sont pas intéressants dans notre cas car l'intensité obtenue en moyenne est moins élevée qu'en “2/3 filling”.

La diffusion sur surfaces liquides exigeant certaines spécificités (par exemple la présence de miroirs permettant de défléchir le faisceau avec l'angle voulu sur l'échantillon liquide, forcément horizontal), certaines lignes y sont totalement ou en partie consacrées: au LURE la ligne $D41B^i$ montée par M. Goldmann, à l'ESRF les lignes $ID10-A$ et $ID10-B^{ii}$ (ces deux lignes, aussi appelées Troika I et Troika 2, partagent les mêmes modules d'insertion) respectivement montées par G. Gröbel et D. Smilgies et la ligne CRG^{iii} française $BM32^{iv}$, dont la partie servant à la diffusion sur les surfaces liquides a été montée par F. Rieutord. Ces quatre lignes (leurs caractéristiques respectives sont rassemblées dans le tableau 4.1) sont celles sur lesquelles ont été effectuées les expériences de cette thèse, mais la liste n'est pas exhaustive: les synchrotrons de Brookhaven et d'Hambourg possèdent également des lignes dédiées à la diffusion sur surfaces liquides.

i. “D” est l'abréviation de Dipôle de courbure, et signifie que la ligne est placée en sortie d'un aimant de courbure.

ii. “ID” veut dire “Insertion Device”, et signifie que la ligne est placée en sortie d'un onduleur.

iii. “CRG” pour “Collaborating Research Group”. Chacune des 8 actuelles lignes CRG sont gérées par l'un ou plusieurs des pays partageant les frais occasionnés par l'ESRF.

iv. “BM” pour “Bending Magnet”, signifiant que la ligne est placée en sortie d'un aimant de courbure.

4.1.3 Montage expérimental

Principe

Une fois émis, le faisceau de rayons x est utilisé de la même manière qu'un faisceau optique: il est dévié par des miroirs, limité par des fentes, son intensité est mesurée dans des détecteurs... Cependant à cause de la très haute énergie des photons, il est très difficile de fabriquer certains éléments optiques (en particulier des lentilles). Les éléments qui peuvent être fabriqués doivent l'être à partir de matériaux spécifiques (cristal de silicium, de germanium ou de diamant pour les monochromateurs, beryllium pour les fenêtres, nickel et platine pour les miroirs, tallium ou tungstène pour les fentes). Le flux très élevé impose lui aussi des contraintes sur les composants utilisés, car il occasionne localement de fortes élévations de température.

Le schéma général d'un montage de diffusion de surface liquide est présenté figure 4.4. La longueur d'onde désirée est sélectionnée grâce à un monochromateur, et elle est dirigée, avec l'incidence et la taille voulues (la première réglée par un ou plusieurs miroirs et la seconde par un jeu de fentes placé juste avant l'échantillon) sur la surface liquide. Le signal diffusé dans la direction du bras détecteur est sélectionné par les deux jeux de fentes de sortie, puis mesuré par le détecteur. Les noms des différents jeux de fentes utilisés sont définis sur la figure 4.5.

L'expérience elle-même est localisée dans une cabane ("experimental hutch") isolées des utilisateurs par des protections en plomb. Lorsque le faisceau est présent dans la cabane, il est impossible d'ouvrir la porte. Les différents degrés de liberté du diffractomètre (position du monochromateur, inclinaison des miroirs, tailles des fentes, hauteur de l'échantillon liquide, position du bras détecteur,...) doivent donc être pilotés à distance grâce à des moteurs.

La cuve

Afin que le faisceau sous incidence rasante puisse atteindre l'interface, il est préférable que celle-ci se trouve au dessus des bords de la cuve. Le liquide doit donc former un ménisque au dessus de ses arêtes, comme le montre la figure 4.6. Lorsqu'un film de surfactant se trouve à l'interface, il peut être comprimé à l'aide de barrières actionnées par des moteurs. Un capteur de pression relié à une lame de Wilhelmy permet de mesurer la tension de surface. Un couvercle en plexiglas recouvre hermétiquement l'ensemble. Il isole l'atmosphère au dessus de l'échantillon de l'atmosphère extérieure, et permet d'installer une circulation d'hélium (celle-ci est essentielle à la réduction de la diffusion par l'air) et d'éviter les pollutions de la surface par de la poussière. Ce couvercle possède des fenêtres en Kapton très fin aux endroits où passent les faisceaux incident et diffusé. Un système de pieds anti-vibrations actifs, sur lequel est posée la cuve, élimine les vibrations mécaniques de basses fréquences. La régulation en température est assurée par un bain thermique.

Moniteur et détecteur

Nous avons utilisé principalement deux types de détecteurs pour compter les photons x: des détecteurs à scintillation et des détecteurs à gaz.

Les détecteurs à scintillation utilisés sont des cristaux de NaI dopés au tallium. Les photons x sont absorbés par le cristal, et leur énergie est réémise sous forme de photons optiques. Le nombre de ces photons est ensuite augmenté par un photomultiplicateur, transformé en courant électrique, puis mesuré. L'efficacité (rapport entre le nombre de photons comptés et le nombre de photons ayant réellement pénétré dans le détecteur) est de 100%, si l'on ne tient pas compte de l'absorption de la fenêtre en beryllium d'entrée. Il y a saturation au-delà d'un flux de l'ordre de $5 \times 10^5 \text{ photons/s}$, mais des flux supérieurs ne détériorent pas l'appareil.

Les détecteurs à gaz, dont le fonctionnement est schématisé figure 4.7, utilisent l'ionisation par les photons x d'un gaz formé par exemple d'un mélange argon/ CO_2 ou xénon/ CO_2 . Ceux que nous avons utilisés permettent de localiser la hauteur à laquelle le photon est venu les frapper, avec une précision de l'ordre de la fraction de millimètre. C'est pourquoi ils sont parfois appelés détecteurs linéaires, en

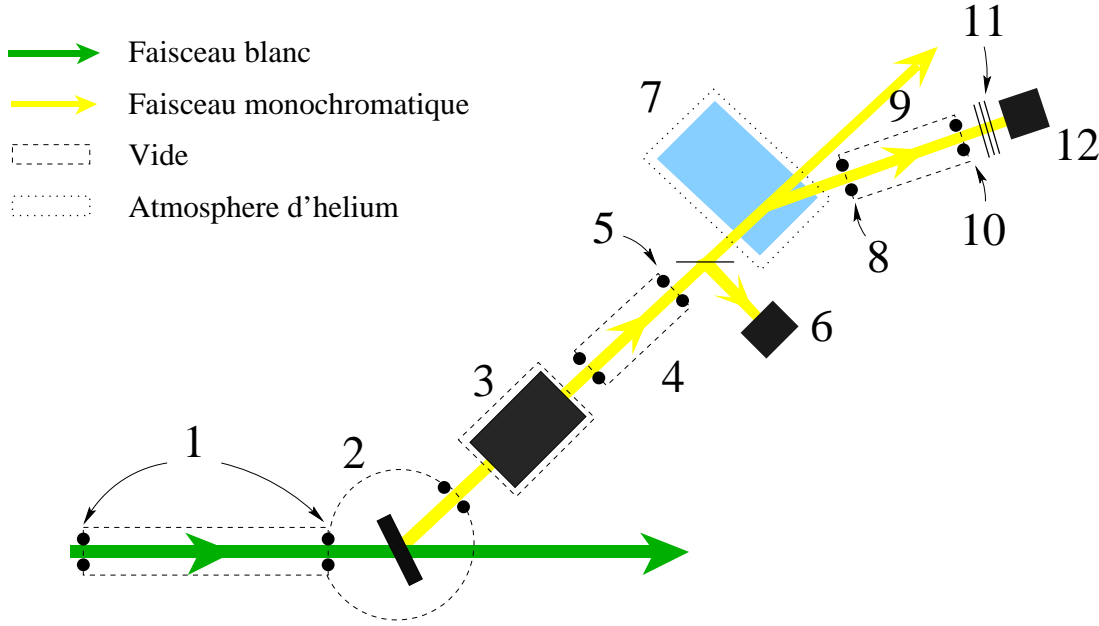


FIG. 4.4 – Trajet du faisceau de rayons x depuis sa sortie de l'anneau jusqu'au détecteur (le montage expérimental représenté est celui de la ligne Troika I). (1) Le faisceau est collimaté et sa taille définie par deux jeux de fentes (fentes primaires et fentes secondaires), séparées de plusieurs dizaines de mètres. (2) Les photons de longueur d'onde désirée sont sélectionnés à l'aide d'un monochromateur qui permet éventuellement de focaliser horizontalement le faisceau s'il est trop divergent (en sortie d'un aimant de courbure par exemple). (3) Un miroir (ils sont en fait parfois plusieurs) permet de régler l'indidence du faisceau sur la surface de l'échantillon. Les miroirs peuvent permettre également de réduire le taux d'harmoniques du faisceau, et de le focaliser verticalement. (4) et (9) Autant que possible, le faisceau doit voyager dans des tubes à vide, pour éviter toute absorption et diffusion parasite par l'air ambiant. Les fentes primaires et secondaires, le monochromateur et les miroirs sont, pour la même raison maintenus sous vide ou sous hélium. (5) Un jeu de fentes (fentes d'entrée) permet le réglage fin de la taille du faisceau que l'on envoie sur l'échantillon. (6) Une feuille de Kapton fin diffuse une infime partie du faisceau vers un moniteur qui permet d'évaluer en temps réel quelle est l'intensité que l'on envoie sur l'échantillon. (7) Le faisceau est réfléchi et diffusé par l'échantillon, au dessus duquel est maintenue une atmosphère d'hélium permettant de réduire la diffusion parasite. (8) et (10) Deux jeux de fentes (fentes de sortie et fentes détecteur) servent à régler la taille et la divergence du faisceau diffusé arrivant sur le détecteur, c'est-à-dire la résolution de l'expérience. (11) Des atténuateurs en aluminium sont éventuellement placés avant le détecteur (12) afin de réduire l'intensité parvenant à celui-ci et d'éviter sa saturation ou sa destruction.

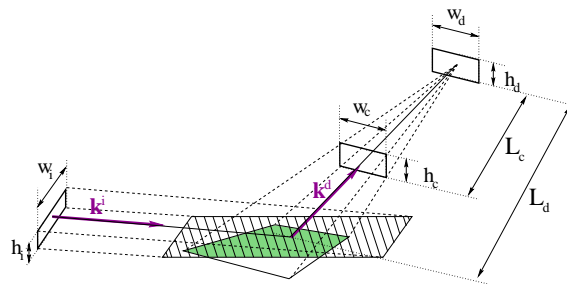


FIG. 4.5 – Définition des différentes fentes utilisées, et des distances les séparant du centre du goniomètre. Les fentes d'entrée w_i et h_i déterminent la taille de l'aire éclairée (aire hachurée sur la figure), tandis que les fentes de sortie w_c et h_c déterminent la taille de l'aire vue par un point donné du détecteur (aire grisée sur la figure). La taille du détecteur est définie par les fentes détecteur w_d et h_d .

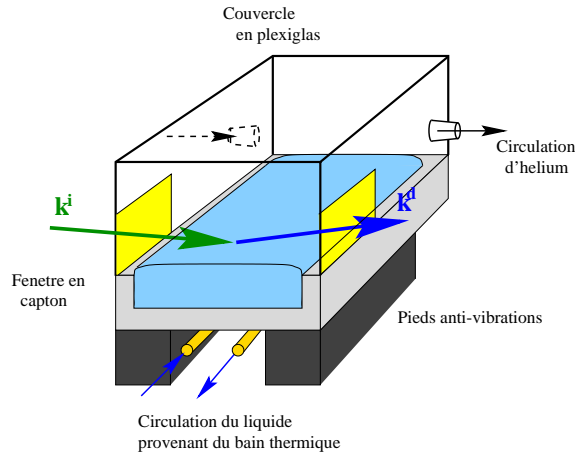
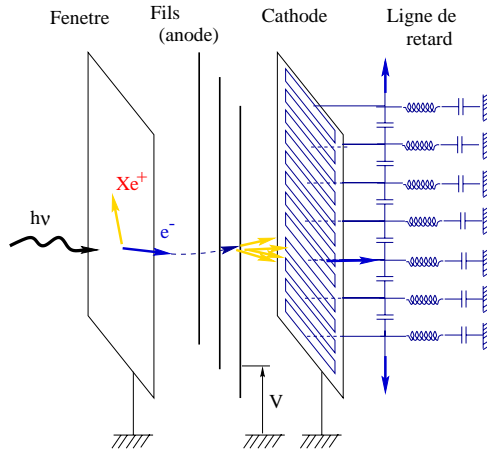
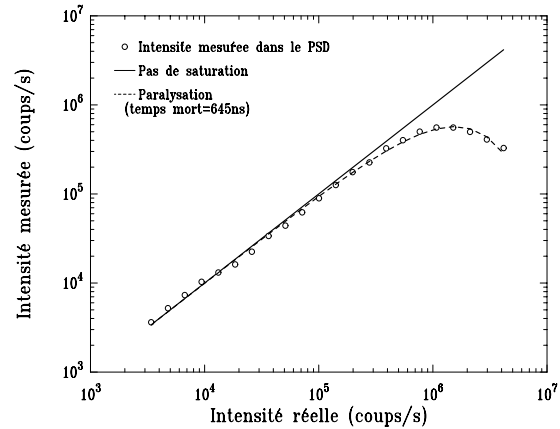


FIG. 4.6 – Schéma de la cuve utilisée pour une expérience de diffusion de surface sur un film de surfactant à l'interface eau/air. les barrières servant à comprimer les éventuels films de surfactant ne sont pas représentées.



(a) Fonctionnement d'un détecteur à gaz.



(b) Courbe de saturation.

FIG. 4.7 – (a) Principe de fonctionnement d'un détecteur à gaz (ici du xénon). Un photon ionise une molécule de xénon, libérant un électron. Des fils verticaux sont portés à un potentiel électrique de l'ordre du kV, l'électron est donc accéléré vers l'un d'eux. Il provoque lorsqu'il a atteint une vitesse suffisante une cascade d'ionisation, détectée sur l'anode. Celle-ci est couplée à une ligne de retard le long de laquelle se propagent deux signaux électriques en provenance de l'événement, l'un vers le haut, l'autre vers le bas. La position verticale du photon incident est déduite de l'écart temporel avec lequel ils arrivent aux extrémités respectives de la ligne de retard. (b) La courbe de saturation est tracée en envoyant un faisceau d'intensité connue variable sur le détecteur. Le faisceau a une hauteur inférieure à 1mm et provoque la saturation du détecteur bien en deçà du seuil de 10^6 coups/s relevé en utilisant un faisceau de hauteur comparable à celle du détecteur.

anglais “Position Sensitive Detectors” (PSD). Leur efficacité varie avec la profondeur du détecteur, la nature du gaz, et la pression sous laquelle il est maintenu. La saturation attendue pour un PSD est de l’ordre de 2×10^6 coups/s, cependant ceci n’est vrai que si ceux-ci sont répartis sur toute la hauteur du détecteur. Lorsque les photons sont concentrés sur une hauteur de quelques centaines de μm , la saturation est atteinte beaucoup plus vite, comme on peut le voir sur la figure 4.7. En fait ce type de détecteur est même paralysable, c’est-à-dire que le nombre de coups mesuré ne se contente pas de saturer au-delà du taux de saturation, mais il chute. Ceci est dû à la présence de temps morts dans le système pouvant provenir de différentes origines.¹⁵² D’autre part, si l’on dépasse trop le seuil de saturation, on peut endommager et même couper les fils de l’anode, détruisant ainsi le détecteur.

A cause de leur bonne efficacité et de leur robustesse, les détecteurs à NaI sont souvent utilisés comme moniteurs, et parfois comme détecteurs. Mais la mesure par les PSD du profil vertical de l’intensité diffusé est un atout précieux. Lors des expériences de diffraction, cela permet d’obtenir la composante hors du plan (en q_z) des pics de Bragg $2d$ (“Bragg rods” en anglais, d’où le nom de “rodscan” donné aux courbes d’intensité diffusé en fonction de la position du canal), ceci sans avoir à déplacer le bras détecteur. Le choix du détecteur dépend donc du type d’expérience que l’on veut effectuer.

Atténuateurs

Pour éviter de dépasser le seuil de saturation du détecteur, on atténue l’intensité lorsque cela est nécessaire (typiquement lorsqu’il se trouve proche du faisceau direct), grâce à des atténuateurs. Ceux-ci sont par exemple formés de feuilles d’aluminium, plus ou moins épaisses selon l’atténuation désirée (cf. figure 4.8(a)). Le facteur d’atténuation réel peut être mesuré en comparant l’intensité envoyée dans le détecteur avec et sans l’atténuateur (cf. figure 4.8(b))

Monochromaticité du faisceau. Harmoniques.

Les monochromateurs utilisés ont habituellement des bandes passantes de l’ordre de $\delta\lambda/\lambda = 10^{-4}$, cependant ils sélectionnent aussi les harmoniques de la longueur d’onde pour laquelle ils sont réglés (généralement $\lambda/3, \lambda/4, \lambda/5, \dots$). Ces photons d’énergie plus élevée peuvent introduire des erreurs de normalisation, car ils sont très peu réfléchis par les miroirs et par l’interface liquide, ils ne sont pas comptés par le moniteur mais ils le sont par contre par les détecteurs linéaires (qui ne sont pas sensibles à l’énergie des photons), et ils sont beaucoup moins absorbés par les atténuateurs que les photons d’énergie fondamentale. La présence de plusieurs miroirs en amont de l’échantillon, comme c’est le cas sur *BM32*, est donc souhaitable, car elle permet de fortement atténuer les harmoniques, chaque miroir assurant un taux de rejection compris entre mille et dix-mille. A cause du taux de réjection de l’interface, le faisceau réfléchi possèdera moins d’harmoniques que le faisceau direct. Si l’intensité, mesurée avec un PSD, du faisceau réfléchi est plus faible que celle du faisceau direct, cela peut donc être la signature de la présence d’harmoniques.

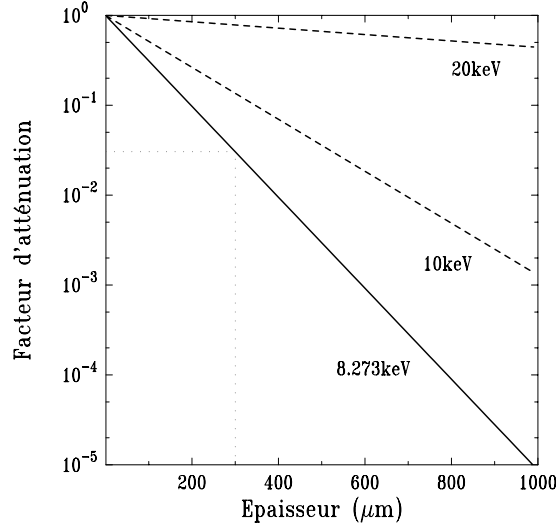
4.1.4 Protocoles expérimentaux

Alignement du faisceau

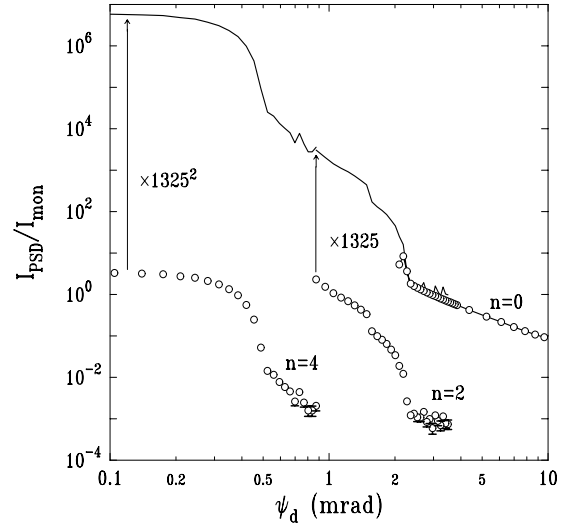
Afin d’obtenir l’excellente précision angulaire nécessaire aux expériences, un alignement très soigné du montage est indispensable. C’est un processus fastidieux qui peut nécessiter plusieurs jours car le faisceau n’est évidemment pas visible à l’œil nu sans dommage, ni même avec des lunettes adaptées comme pour un laser. Il faut donc le rechercher soit en pilotant le détecteur depuis l’extérieur de la cabine, soit en plaçant une caméra ou du papier photosensible sur la trajectoire du faisceau: le papier passe du vert au brun (d’où son surnom de “papier vert”) aux endroits où les photons le traversent.

L’alignement permet d’obtenir le meilleur flux possible (par réglage des fentes, du monochromateur et des miroirs^v placés en amont du monochromateur), des photons de la longueur d’onde désirée (par

v. Sur *BM32* la position du second cristal du monochromateur est pilotée de manière fine par action sur des piézoélectriques fonctionnant comme des chenilles (“inchworms”). Ce cristal est très sensible aux variations de température et il faut

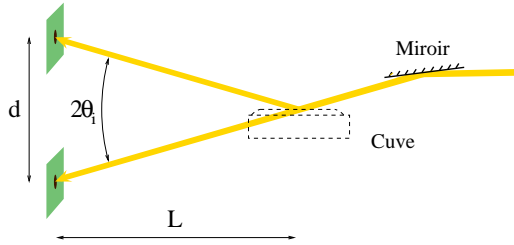


(a) Facteur d'atténuation d'une feuille d'aluminium en fonction de son épaisseur pour différentes valeurs de l'énergie des photons incidents.

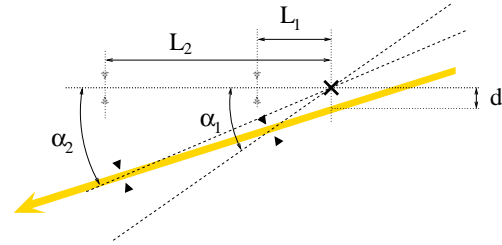


(b) Profil mesuré du faisceau réfléchi sur l'eau pour différentes valeurs du nombre n de feuilles d'aluminium placées avant le détecteur ($E = 8.273\text{keV}$).

FIG. 4.8 – Deux différentes manière d'évaluer l'atténuation des feuilles d'aluminium placées devant le détecteur. (a) Connaissant la profondeur de pénétration d'un faisceau à énergie donnée dans l'aluminium on peut facilement calculer l'atténuation théorique en fonction de l'épaisseur de la feuille. Nos feuilles faisant environ $300\mu\text{m}$ d'épaisseur on calcule une atténuation de 3.03×10^{-2} . (b) Dans le domaine où cela est possible on peut mesurer le signal pour différentes valeurs de n , et en déduire le facteur d'atténuation. On trouve ici un facteur ($1/1325$) pour $n = 2$, c'est-à-dire une atténuation de 2.75×10^{-2} pour une feuille d'aluminium. Une erreur de 3% sur la mesure de l'épaisseur des feuilles suffit à expliquer la non concordance entre les deux valeurs.



(a) Réglage de l'angle d'incidence. Le faisceau direct et le faisceau réfléchi sont matérialisés sur du papier photosensible à une distance L de l'interface. La différence d entre leurs hauteurs respectives est mesurée à la lunette. On en déduit l'angle d'incidence actuel $\theta_i = d/(2L)$, et l'angle duquel il faut faire tourner le miroir pour arriver à l'angle d'incidence voulu. Il arrive qu'après une réinjection ce réglage doit être refait, la position et/ou l'incidence du faisceau sortant de l'anneau ayant été modifiée.



(b) Réglage du centre du goniomètre. Si le faisceau incident ne passe pas par la sphère de confusion (centre) du gonio (indiquée par une croix sur la figure), sa position angulaire apparente change avec le bras de levier (L_1 ou L_2) associé à la fente d'analyse. Ceci permet d'évaluer la différence de hauteur d entre le faisceau et le centre du gonio: $d = L_1 L_2 (\cos \alpha_1 - \cos \alpha_2) / (L_2 - L_1)$. d est ensuite annulée par translation de l'ensemble du goniomètre par rapport au faisceau.

FIG. 4.9 – Principe de réglage de l'angle d'incidence et de l'alignement du centre du goniomètre sur le faisceau.

réglage de la rotation du monochromateur), et l'angle d'incidence voulu (par action sur le miroir placé en aval du monochromateur). De plus il faut que le faisceau direct passe au centre de la sphère de confusion du goniomètre, qui est le centre géométrique autour duquel se font les rotations du bras détecteur. Ceci se fait par réglage de l'ensemble du goniomètre (la hauteur de l'échantillon par rapport au goniomètre peut être réglée indépendamment). Bien sur, à chaque fois que l'on veut changer l'angle d'incidence, il faut régler à nouveau la hauteur du goniomètre. Ces deux processus, qui font partie de la toute dernière phase de l'alignement, sont illustrés figure 4.9.

Minimisation et évaluation du bruit de fond

La limite ultime des mesures de diffusion à grands angles est fixée par le bruit de fond. Il est très important de le réduire autant qu'il est possible d'une part, et d'évaluer correctement ce bruit de fond résiduel d'autre part.

L'énergie très élevée des photons x durs leur permet de traverser de petites distances dans l'air sans être trop absorbés ou diffusés. Il est tout de même essentiel de minimiser le trajet du faisceau dans l'air, aussi, autant que possible, celui-ci s'effectue sous vide (les éléments de la ligne sont tous sous vide et on utilise des tubes à vide entre deux éléments). Au dessus de la cuve contenant le liquide, il n'est pas possible de faire le vide. A la place, on installe une circulation d'hélium au dessus de la surface, ce qui permet d'imposer sous le couvercle hermétique recouvrant la cuve une atmosphère composée d'hélium et de la vapeur du liquide étudié. Dans le cas d'une interface liquide/liquide le faisceau passe dans le liquide supérieur, le bruit de fond est donc très élevé. Le seul moyen de le réduire est alors de diminuer la largeur de la cuve (mais ceci réduit aussi le signal). Enfin pour diminuer les diffusions parasites que l'on mesure, il est parfois utile de blinder le détecteur, c'est-à-dire d'isoler ses côtés avec des feuilles de plomb, de manière à éviter le bruit de fond pouvant provenir par exemple du faisceau blanc non dévié par le monochromateur.

Le bruit de fond résiduel, provenant de la diffusion du faisceau dans l'air, par les fenêtres en Kapton ménagées dans le couvercle en plexiglas de la cuve, et par l'atmosphère d'hélium au dessus de la surface (ou par le liquide le moins dense dans le cas d'une interface liquide/liquide) est évalué de la manière suivante (schématisée figure 4.10): une fois le signal mesuré pour une position donnée du détecteur, la cuve est abaissée de quelques millimètres, et le détecteur est déplacé verticalement d'un angle $-2\theta_i$. Le signal mesuré dans cette configuration est celui envoyé par toutes les sources de diffusion, exception faite de celles situées dans l'échantillon lui-même, à savoir les fluctuations de hauteur de l'interface et les fluctuations de densité du volume liquide situé juste sous l'interface. On soustrait donc systématiquement ce bruit de fond mesuré de manière à obtenir uniquement le signal diffusé par l'interface.

Normalisation de l'intensité diffusée et saturation des détecteurs

Le nombre des particules dans l'anneau, et donc l'intensité qui y circule, diminue de manière exponentielle avec le temps entre chaque réinjection. Ceci est dû en particulier à l'étalement des paquets, aux collisions entre particules, et à l'absorption par le gaz résiduel de l'anneau. Au LURE les positrons sont réinjectés chaque semaine, tandis qu'à l'ESRF il faut réinjecter des électrons toutes les 12 heures environ. D'autre part, de légères variations dans la trajectoire des particules ou dans celle des photons (par exemple occasionnées par les dérives thermiques) font que le flux arrivant sur l'échantillon ne peut pas être considéré comme constant. Il doit donc être évalué à chaque instant.

Ceci est réalisé grâce à un détecteur (le moniteur), dans lequel une fraction α de l'intensité du faisceau incident est dirigé (soit par simple diffusion dans l'air soit à l'aide d'une feuille servant de diffuseur). Le moniteur mesure donc une intensité: $I_m = \alpha I_0$. Si l'on veut être capable de mesurer I/I_0 (qui est la quantité que l'on peut ensuite comparer au calcul), il faut pouvoir évaluer le coefficient α . Pour cela, il suffit de mesurer à la fois I_m et I_0 , en effaçant la cuve et en mesurant dans le détecteur l'intensité du faisceau direct. On utilise le même moniteur et le même détecteur que pour la mesure de diffusion, de

régulièrement le rerégler ("twicker les inchworms") pour retrouver une configuration optimale, surtout après une réinjection.

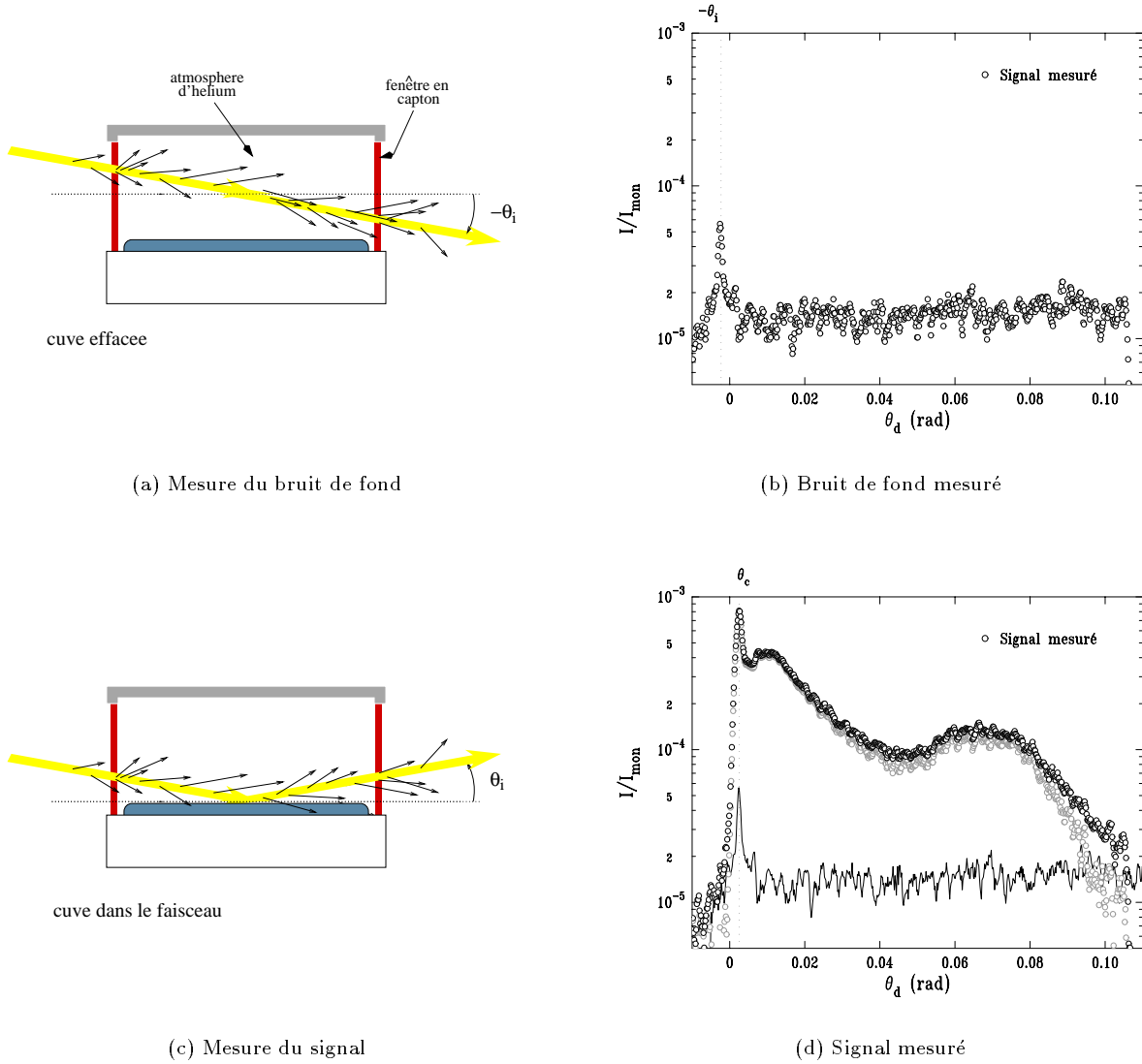


FIG. 4.10 – Principe de soustraction du bruit de fond. (a) La cuve est effacée de manière à ce que le faisceau incident ne rencontre pas l'interface. Celui-ci est donc uniquement diffusé dans l'air, dans l'atmosphère d'hélium, ou par les fenêtres en Kapton. (b) Le signal recueilli dans le PSD (ici pour $\theta_i = 2.27\text{ mrad}$, $\lambda = 0.1543\text{ nm}$ et $\psi_a = 4\text{ mrad}$) est donc uniquement dû aux diffusions parasites. Le pic correspond au pied du faisceau direct. (c) On remonte la cuve: le faisceau incident est réfléchi et diffusé par l'interface. L'angle ψ_a n'est pas modifié. (d) Le signal (ronds noirs, obtenu à température ambiante sur une couche d'acide bécénique comprimé à 35 mN/m pour une incidence de 2.27 mrad), est donc la somme du bruit de fond mesuré décalé de $2\theta_i$ (ligne noire) et du signal de diffusion de la région interfaciale (ronds gris, obtenus par soustraction du bruit de fond au signal mesuré).

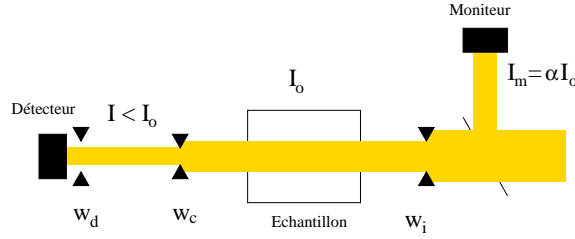


FIG. 4.11 – Principe de mesure du rapport α entre l'intensité incidente et le signal enregistré par le moniteur. Si les fentes de sorties ne sont pas suffisamment ouvertes, on obtient une estimation de α inférieure à la réalité.

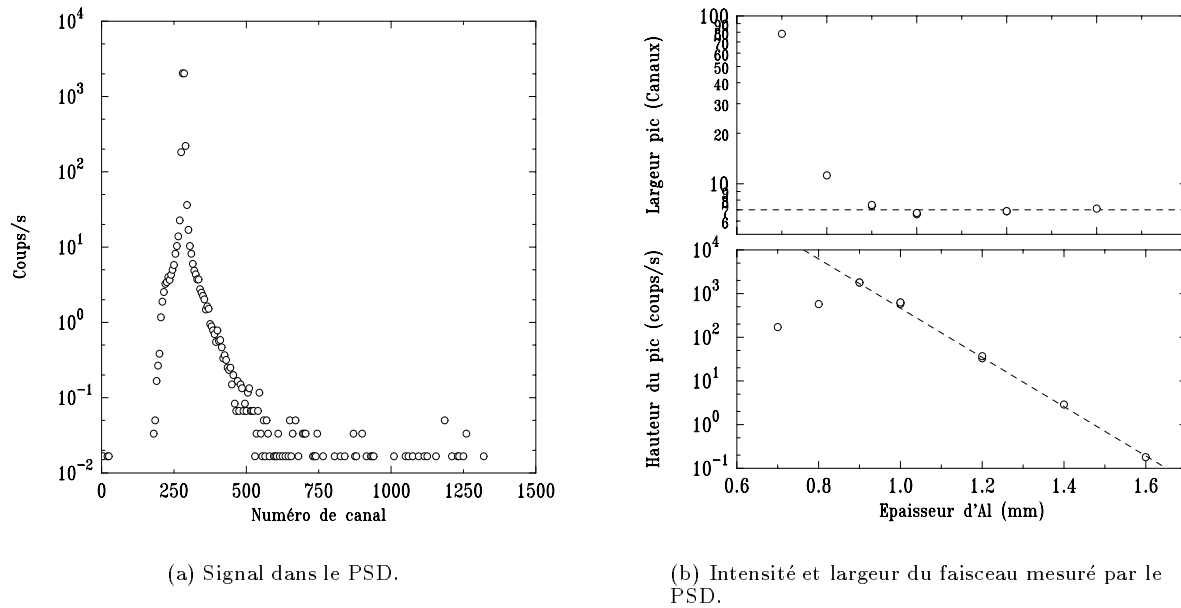


FIG. 4.12 – Phénomène de saturation du PSD. (a) Allure du faisceau réfléchi vu par le PSD ($\psi_d = 0$), pour une épaisseur d'aluminium de 1mm. La hauteur du détecteur est divisée en 1500 canaux chacun ayant une hauteur de $147\mu\text{m}$. La totalité de l'intensité est répartie sur quelques canaux. (b) Hauteur et largeur du pic observé grâce au PSD. Les lignes en pointillés indiquent ce que l'on devrait observer si le PSD ne saturait pas. On constate que la paralysation du détecteur (chute de l'intensité lorsque l'épaisseur des atténuateurs devient trop faible et donc l'intensité reçue beaucoup trop importante) s'accompagne d'un élargissement du pic. L'énergie des photons incidents est ici de 7.975keV .

manière à ce que le coefficient α soit indépendant de leurs efficacités respectives. La mesure de α exige plusieurs précautions.

- Il faut prendre soin que les fentes de sortie ne soient pas moins larges que les fentes d'entrée (voir figure 4.11), c'est-à-dire que la totalité du faisceau incident arrive bien dans le détecteur.

- Il faut évaluer correctement le coefficient d'atténuation des atténuateurs placés devant le détecteur lors de la mesure de I_0 , sinon celle-ci sera fausse.

- Il faut éviter autant que possible la présence d'harmoniques, peu diffusées par l'interface, mais comptées dans l'intensité incidente I_0 . Le rapport $(I/I_0)_{rme xp}$ mesuré expérimentalement est dans ce cas sous-évalué.

- Enfin il faut faire attention à ce que le détecteur ne sature pas. Ce phénomène est à craindre avec un PSD, puisque l'intensité du faisceau direct est concentrée sur une très faible surface du détecteur, et que dans ce cas le seuil de saturation est bas. Plusieurs indices peuvent être le signe d'une saturation du détecteur: si la largeur du faisceau observé avec le PSD augmente, trahissant une perte de résolution verticale pouvant être liée à une saturation (voir figure 4.12); si la mesure du facteur d'atténuation d'une plaque d'aluminium ne donne pas les mêmes résultats selon le nombre de coups arrivant dans le PSD; si le faisceau réfléchi est plus intense que le faisceau direct, signe que l'on se trouve peut-être dans la partie de pente inversée de la figure 4.7, correspondant à la paralysation du PSD (le réfléchi, moins intense que le direct, apparaît alors plus intense); Lorsque le détecteur sature, on sous-évalue I_0 , c'est-à-dire que l'on sur-évalue $(I/I_0)_{exp}$.

Evaluation de la taille des fentes

La connaissance de la taille exacte des fentes est essentielle à l'estimation que l'on doit faire de la résolution de l'expérience. Les fentes sont soit de largeur fixe, soit de largeur réglable (par vis ou bien grâce à des moteurs). Dans tous les cas, les fentes étant très fines (quelques dizaines ou quelques centaines de microns), l'erreur relative sur l'estimation de leur largeur est potentiellement très élevée, et il n'est pas toujours possible de faire confiance à la largeur qu'indique la vis ou le moteur.

Il est possible d'obtenir une estimation expérimentale de la taille des fentes en convoluant une fente par une autre fente de mesure. Le principe de cette opération est indiqué figure 4.13: le faisceau est défini par un premier jeu de fentes de largeur w_i , et on l'analyse avec un second jeu de fentes de largeur w_1 . La variation de l'intensité diffusé en fonction de l'angle forme un trapèze, dont la hauteur au sommet est:

$$l_s = \frac{|w_1 - w_i|}{L_1}, \quad (4.3)$$

et la hauteur à la base:

$$l_b = \frac{w_1 + w_i}{L_1}, \quad (4.4)$$

L_1 étant la distance entre la fente d'analyse w_1 et le centre de rotation du bras détecteur. On peut donc, à partir de l_s et l_b , remonter à la taille des deux fentes.

Lorsque l'on a deux jeux de fentes pour analyser le faisceau, comme cela est le cas dans nos expériences où l'on veut limiter à la fois la taille et la divergence du faisceau diffusé, le résultat de la convolution est plus compliqué (figure 4.14). Il peut être vu comme la multiplication des fonctions trapèze de chacune des fentes. Au delà de la base du plus mince des trapèzes, on devrait donc en principe observer une intensité nulle. En fait les fentes diffusent un peu, et si l'on se place en échelle logarithmique comme sur la figure 4.14(b) il est possible d'observer quatre changements de pente dans le signal, correspondant aux quatre changements de pente des deux trapèzes. Si l'on connaît les bras de levier et si l'on a une première estimation de la taille des différentes fentes, il est possible de faire correspondre aux coupures observées sur le signal la base ou le sommet d'un trapèze donné, et donc de calculer exactement la taille des trois fentes. Cependant les mesures faites à partir des coupures observées dans le diffusé seront peu précises. Il serait en principe plus simple d'analyser chacune des deux fentes du bras détecteur séparément, mais cela n'est en pratique pas réalisable, car il est impossible d'enlever puis remettre un jeu de fentes sans modifier l'alignement, ou bien d'ouvrir puis de refermer une fente sans risquer de modifier sa largeur. Il

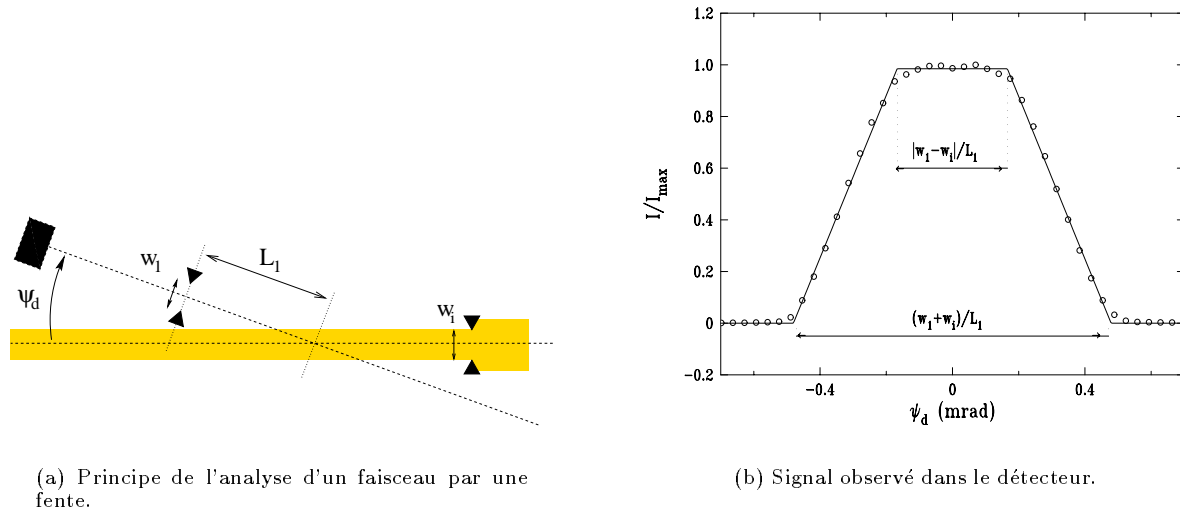


FIG. 4.13 – Convolution d'une fente par une autre fente. (a) Si l'on part de la situation de la figure (où aucune intensité ne peut arriver dans le détecteur) et que l'on diminue ψ_d progressivement, la première lèvre de la fente w_1 pénètre dans le faisceau lorsque $\psi_d = (w_1 + w_i)/2L_1$ (permettant alors l'enregistrement d'un faisceau dans le détecteur), et la seconde lorsque $\psi_d = |w_1 - w_i|/2L_1$ (le signal est alors maximum, que $w_1 > w_i$ ou que $w_1 < w_i$). (b) Le signal obtenu est donc un trapèze, la variation d'intensité entre les deux coupures pouvant être considérée comme linéaire. Ici les tailles des fentes étaient $w_i = 265\mu\text{m}$ et $w_1 = 545\mu\text{m}$, pour un bras de levier $L_d = 844\text{mm}$.

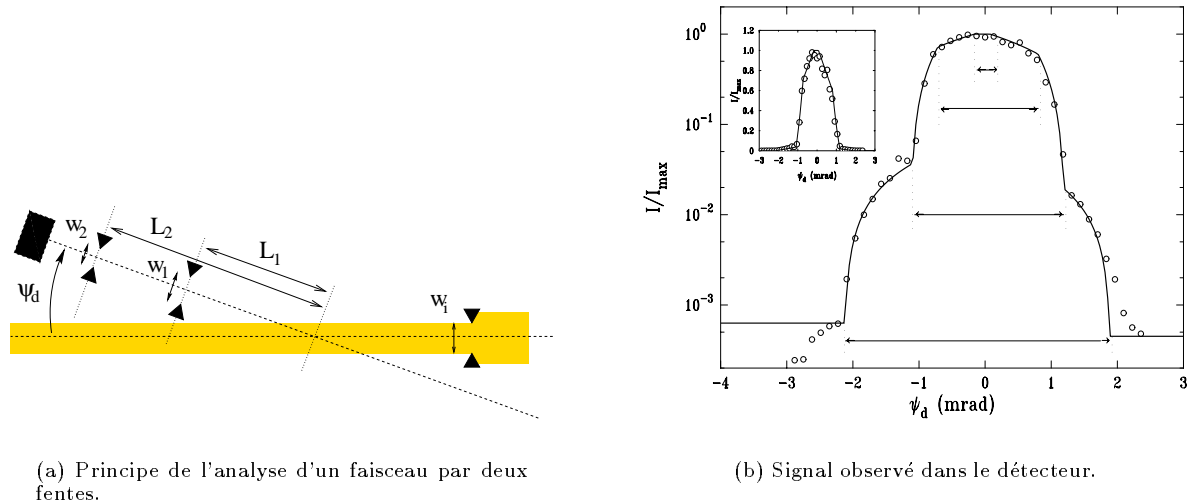
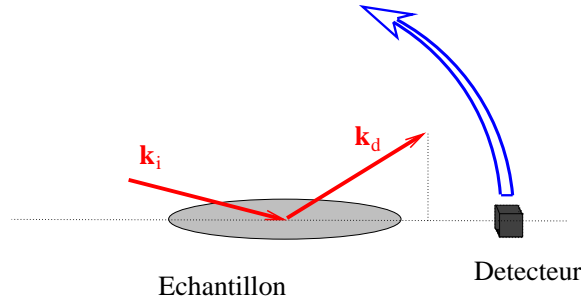


FIG. 4.14 – Convolution d'une fente par deux autres fentes. (a) Lorsque deux fentes sont placées sur le bras détecteur et que l'on déplace celui-ci on obtient quatre coupures. (b) Le signal obtenu résulte de la multiplication de deux fonctions trapèze, et il faut donc se placer en échelle logarithmique (le signal observé en échelle linéaire est montré en insertion) pour pouvoir observer les coupures au delà de la base du trapèze le plus mince. Si les trois fentes ne sont pas bien alignées (comme c'est le cas ici) les deux trapèzes n'ont pas le même axe de symétrie. L'ajustement du calcul donne les tailles de fentes suivantes: $w_i = 335\mu\text{m}$, $w_1 = 350\mu\text{m}$ et $w_2 = 1.595\text{mm}$ pour $L_1 = 170\text{mm}$ et $L_2 = 830\text{mm}$.

FIG. 4.15 – *Expérience de diffusion dans le plan d'incidence.*

est possible en revanche d'ouvrir l'un des deux jeux de fentes afin d'annuler son rôle, de mesurer la largeur du second, puis de refermer le premier et de réanalyser le faisceau incident. On peut ainsi obtenir une très bonne estimation de la largeur de l'un des deux jeux de fentes du bras détecteur, et une estimation raisonnable de la largeur du second. La largeur du jeu de fentes d'entrée peut quand à elle toujours être très bien définie.

L'estimation de la hauteur de la fente d'entrée peut se faire également en déplaçant verticalement l'échantillon de manière à ce que la surface liquide passe dans le faisceau. Le signal mesuré dans le détecteur, positionné de manière à se trouver dans le faisceau réfléchi ($\psi_d = 0$, $\theta_d = \theta_i$), en fonction de la hauteur h de l'échantillon, est alors également un trapèze. Sa largeur au sommet vaut :

$$l_s = l \tan \theta_i - h_i, \quad (4.5)$$

et sa largeur à la base :

$$l_b = l \tan \theta_i + h_i, \quad (4.6)$$

l étant la largeur de la surface pouvant réfléchir le faisceau (c'est-à-dire la largeur sur laquelle l'interface est réellement plane, les ménisques ne réfléchissant pas le faisceau dans la direction spéculaire).

4.2 Configurations expérimentales

L'exploration des corrélations latérales de densité en fonction du transfert de vecteur d'onde parallèle q_{\parallel} peut se réaliser de différentes manières.

- On peut choisir de garder $\psi_d = 0$, et de déplacer le détecteur verticalement de manière à faire varier θ_d , et donc q_{\parallel} et q_z : on parle alors de diffusion dans le plan d'incidence. En faisant varier θ_i en même temps, on peut maintenir q_{\parallel} constant (il s'agit alors d'une expérience de réflectivité), ou bien q_z constant (on parle alors de "rocking curve").

- On peut choisir aussi de garder θ_d fixe, et de déplacer le détecteur horizontalement, de manière à faire varier ψ_d , et donc q_{\parallel} , mais pas q_z : on parle alors de diffusion hors du plan d'incidence.

4.2.1 Diffusion dans le plan d'incidence

Principe

Ce type d'expériences de diffusion consiste à déplacer le bras détecteur verticalement dans le plan d'incidence : $\psi_d = 0$ et θ_d varie. Le transfert de vecteur d'onde s'écrit :

$$\begin{cases} q_x &= k_0 [\cos \theta_d - \cos \theta_i] \simeq \frac{1}{2} k_0 \theta_d^2 \\ q_y &= 0 \\ q_z &= k_0 [\sin \theta_d + \sin \theta_i] \simeq k_0 \theta_d \end{cases}, \quad (4.7)$$

les approximations étant valables pour $\theta_i \ll \theta_d \ll 1 \text{ rad}$. On fait donc varier à la fois $q_{\parallel} = |q_x|$ et q_z : les informations sur les corrélations de densité latérales, obtenues en faisant varier q_{\parallel} , sont couplées à des

informations sur la structure transverse du film, obtenues en faisant varier q_z (et similaires à celles que l'on peut obtenir en réflectivité).

Détecteur et tailles de fentes

Le signal n'étant mesuré que dans une zone restreinte pour chaque position du bras détecteur, il n'est pas intéressant d'utiliser un PSD comme détecteur, et on choisit plutôt de prendre un détecteur à scintillation pour obtenir une meilleure efficacité et éviter les problèmes liés à une détérioration en cas de saturation.

On est intéressé dans ce cas par une bonne résolution en q_x , c'est-à-dire en θ_d , et il faut choisir h_d et h_c relativement petits (typiquement de l'ordre de quelques centaines de microns). La résolution en θ_d est inférieure à l'acceptance verticale définie par l'ensemble formé de la fente détecteur et de la fente de sortie: $(h_c + h_d)/L_c$. Pour $L_c \simeq 0.5m$, on aura donc $\delta\theta_d < 1mrad$. En revanche w_i et w_c doivent être grandes, afin qu'un maximum de signal soit collecté horizontalement. Quand à w_c elle est largement ouverte afin de ne pas limiter l'acceptance horizontale. Elle ne joue aucun rôle dans cette configuration. Le signal est donc intégré sur un angle ψ_d relativement grand (quelques $mrad$).

Domaine d'observation de la diffusion diffuse

Puisque $q_{||} \propto \cos \theta_d$, l'augmentation de $q_{||}$ avec l'angle de diffusion est faible lorsque θ_d est faible. Ceci est un avantage si l'on veut mesurer la diffusion à faibles vecteurs d'onde. En effet si l'on n'est pas éloigné de la direction spéculaire d'au moins $2mrad$, on est encore dans le pied du faisceau réfléchi^{vi}, et on ne peut donc pas mesurer de diffusion. Pour $k_0 \simeq 5 \times 10^{10}m^{-1}$ (ce qui correspond à une énergie des photons d'environ $8keV$) et $\theta_i = 2mrad$, cela signifie que l'on peut mesurer un signal de diffusion à partir de $q_{||} \simeq 3 \times 10^5 m^{-1}$. Pour sonder les corrélations de densité de vecteurs d'onde encore plus faibles il faut diminuer l'énergie des photons: la diffusion de lumière (photons dans le visible) donne des renseignements complémentaires à ceux de la diffusion de rayons x.

Résolution angulaire et résolution en vecteur d'onde

Les faisceaux incidents et diffusés sont en fait divergents. La divergence du faisceau incident est théoriquement nulle, et pratiquement très faible, si bien que nous la négligeons.¹²⁹ En revanche, la divergence du faisceau admis dans le bras détecteur, qui est réglée par les tailles des différentes fentes, est importante. Elle détermine l'angle solide sous lequel les différents points de la surface éclairée voient la surface utile du détecteur. Autrement dit, le détecteur reçoit des photons diffusés avec des angles verticaux compris entre $\theta_d - \delta\theta_d/2$ et $\theta_d + \delta\theta_d/2$, et des angles horizontaux compris entre $-\delta\psi_d/2$ et $\delta\psi_d/2$. Cette acceptance angulaire est liée à une légère dispersion des vecteurs d'ondes:

$$\begin{cases} \delta q_x &= k_0 \sin \theta_d \delta \theta_d \\ \delta q_y &= k_0 \delta \psi_d \\ \delta q_z &= k_0 \cos \theta_d \delta \theta_d \end{cases} \quad (4.8)$$

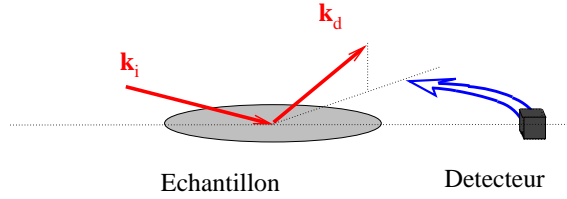
L'acceptance horizontale étant grande, le signal doit être intégré sur ψ_d , c'est-à-dire sur δq_y , qui n'influence donc pas la résolution de l'expérience. La résolution dans le plan de la surface est donc entièrement caractérisée par δq_x , qui reste très faible à cause du facteur $\sin \theta_d$ apparaissant dans son expression. La résolution dans le plan de la surface de ce type d'expérience est donc très bonne.

4.2.2 Diffusion dans le plan de la surface

Principe

Pour ce type d'expérience on déplace le bras détecteur dans le plan de l'interface, c'est-à-dire que l'on fait varier ψ_d , en gardant θ_d constant. En pratique on prend $\theta_d = 0$ mais on utilise un PSD qui permet en

vi. Voir par exemple la figure 4.14(b) pour avoir une idée de la largeur du faisceau direct vue par le détecteur, qui est exactement la même que celle du réfléchi

FIG. 4.16 – *Expérience de diffusion dans le plan de la surface.*

fait d'obtenir le signal diffusé jusqu'à des angles $\theta_d \simeq 0.1 \text{ rad}$. On peut alors choisir d'intégrer le signal sur tout le PSD ou bien d'examiner sa forme. Dans ce dernier cas le signal de diffusion obtenu dépend à la fois de ψ_d et de θ_d et l'expression du transfert de vecteur d'onde reste celle donnée par 3.1 dans l'introduction à cette deuxième partie. On peut en revanche considérer que θ_d reste faible, et donc que $q_{\parallel} = k_0 \sin \psi_d$, et que q_z varie peu. Ce type d'expérience permet donc dans une certaine mesure de déconvoluer les effets de la structure verticale de l'interface et de ne regarder que les corrélations latérales de densité.

Détecteur et tailles de fente

Il est intéressant pour les expériences dans le plan de la surface d'utiliser un PSD comme détecteur car celui-ci permet de mesurer le signal sur une large gamme en θ_d (typiquement de 0 à 0.1 rad lorsqu'il est placé à 1 m de l'échantillon). Ce signal de diffusion dans un plan vertical permet d'obtenir une information sur la structure transverse de l'interface. Il est ensuite intégré sur toute la hauteur du PSD, afin d'obtenir un signal de diffusion important en fonction de ψ_d , rendant compte des corrélations latérales de densité de l'interface.

Puisque l'on utilise un PSD, il n'est pas besoin d'avoir une fente pour déterminer la hauteur verticale utile de détecteur, la largeur h_d est alors déterminée par la résolution du PSD (qui est de l'ordre d'une centaine de microns). La fente h_c est grande ouverte, et n'intervient donc pas. Les fentes w_c et w_d déterminant la résolution en ψ_d ont des largeurs de quelques centaines de microns, de manière à obtenir $\delta\psi_d < 1 \text{ mrad}$ (on rappelle que les différents jeux de fente sont définis sur la figure 4.5).

Domaine d'observation de la diffusion diffuse

Lorsque le détecteur fait un angle de 2 mrad avec le faisceau direct (toujours pour $k_0 = 5 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$), on a maintenant $q_{\parallel} \simeq 10^8 \text{ m}^{-1}$. En jouant sur les tailles de fentes (si l'on diminue la largeur du faisceau direct on réduit la largeur angulaire sur laquelle il passe dans le détecteur), on parvient à mesurer un signal de diffusion à partir de $q_{\parallel} \simeq 10^7 \text{ m}^{-1}$. Cette configuration est donc moins intéressante que la précédente si l'on veut mesurer la diffusion à petits vecteurs d'onde. En revanche la diffusion dans le plan de la surface permet d'aller jusqu'à des vecteurs d'onde beaucoup plus élevés. Ainsi nous verrons au chapitre 5 qu'il est possible de mesurer un signal de diffusion de surface jusqu'à $q_{\parallel} = 10^{10} \text{ m}^{-1}$, cette limitation n'étant pas due à un signal de surface trop faible au-delà mais à un signal de volume trop important (apparition du pic de structure liquide).

Résolution angulaire et résolution en vecteur d'onde

Cette fois-ci la résolution est donnée par:

$$\begin{cases} \delta q_x &= k_0 (\sin \theta_d \delta \theta_d + \sin \psi_d \delta \psi_d) \\ \delta q_y &= k_0 \delta \psi_d \\ \delta q_z &= k_0 \cos \theta_d \delta \theta_d \end{cases} \quad (4.9)$$

C'est la résolution en q_y qui nous intéresse cette fois, puisque le signal est intégré sur θ_d et donc sur q_x . Il n'y a pas, comme dans le cas de la diffusion dans le plan de la surface, de facteur $\sin \theta_d$, et la résolution en q_{\parallel} de ce type d'expérience est moins bonne que dans le cas précédent.

4.2.3 Diffraction

Le principe d'une expérience de diffraction est exactement le même que celui d'une expérience de diffusion dans le plan de la surface. Simplement le domaine en q_{\parallel} que l'on regarde est beaucoup plus étroit et situé à grand q_{\parallel} , puisque l'on désire simplement déterminer l'emplacement de quelques pics. Puisque l'on ne travaille jamais à petit angle en diffraction, on peut utiliser en sortie (au lieu des deux jeux de fentes habituels) des fentes de Soller qui sont constituées d'une série de plaques parallèles permettant d'obtenir de bonnes résolutions (de l'ordre de $5 \times 10^7 m^{-1}$) tout en regardant une aire importante de la surface.

4.3 Relation entre le signal mesuré et la section efficace calculée

4.3.1 Expression de l'intensité recueillie dans le détecteur

L'intensité diffusée est obtenue à partir de la section efficace de diffusion en l'intégrant sur l'angle solide Ω_d sous lequel la surface voit le détecteur. Il est en fait nécessaire d'effectuer une double intégration, car Ω_d dépend du point exact de la surface éclairée A_{\parallel}^e dont on considère la diffusion. La section efficace étant toujours proportionnelle à A_{\parallel}^e dans les cas qui nous intéressent (voir chapitre précédent), on peut découper la surface éclairée en une somme de N petites surfaces A_i , chacune d'entre elles centrée en un point \mathbf{r}_{\parallel}^i de l'interface situé à une distance R^i du détecteur, et observant celui-ci sous un angle solide Ω_d^i . L'intensité I arrivant dans le détecteur s'écrit alors comme une double somme:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{w_i h_i} \sum_{i=1}^N A_i \left[\iint_{\Omega_d^i} \left[\frac{1}{A_{\parallel}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] (\mathbf{k}^d, \mathbf{k}^i) d\Omega_d \right]. \quad (4.10)$$

Ω_d^i dépend de la présence des fentes pouvant masquer tout ou partie du détecteur lorsque l'on se trouve au point \mathbf{r}_{\parallel}^i . La sommation des intensités diffusées par les différentes surfaces A_i n'est légitime que si celles-ci diffusent de manière indépendante, c'est-à-dire si leurs diamètres restent supérieurs à la longueur de cohérence du faisceau sur l'échantillon.¹⁵³ Dans nos conditions expérimentales, cette longueur de cohérence est très petite, de l'ordre du micron.¹²⁹ L'opération de découpage ne pose donc pas de problème. La résolution de l'expérience est prise en compte en partie à travers les angles solides Ω_d^i et en partie à travers la surface éclairée A_{\parallel}^e sur laquelle on somme.

4.3.2 Convolution, multiplication, fonction de résolution, facteur de résolution

Le vecteur de diffusion \mathbf{k}^d dépend en principe du point \mathbf{r}_d du détecteur auquel on se trouve, et du point \mathbf{r}_{\parallel} de la surface que l'on regarde. La section efficace n'est donc pas constante sur le volume de résolution (domaine de variation de \mathbf{r}_d et \mathbf{r}_{\parallel} , qui est en fait une surface dans l'espace du transfert de vecteur d'onde). Cependant, on a pu voir au chapitre précédent que $d\sigma/d\Omega$ ne présentait pas de variations brusques. Nous la considérerons donc par la suite constante sur la surface accessible à \mathbf{k}^d lors de la double intégration considérée. Ceci permet de simplement écrire:

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{w_i h_i} \left[\frac{1}{A_{\parallel}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] (\mathbf{k}^d, \mathbf{k}^i) \underbrace{\sum_{i=1}^N A_i \Omega_d^i}_E. \quad (4.11)$$

On fait ainsi apparaître un facteur E qui peut être regardé comme une émittance puisqu'il correspond au produit d'une surface par un angle solide. Nous appellerons $E/(w_i h_i)$ le facteur de résolution. Il rend compte à lui seul, et par une simple multiplication de la résolution de l'expérience.

Cette approximation n'est valable que si la résolution est assez bonne pour éliminer les vecteurs d'onde de diffusion trop éloignés du vecteur d'onde nominal \mathbf{k}^d défini par la direction de l'alignement des fentes

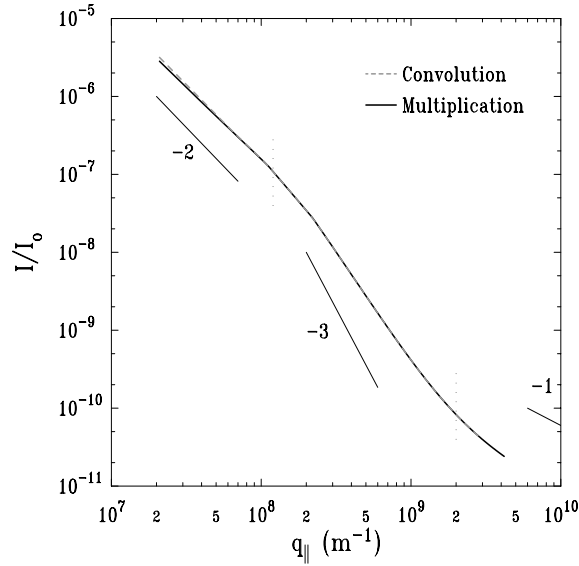


FIG. 4.17 – Comparaison entre un calcul où la section efficace est simplement multipliée par la résolution (ligne continue), et un calcul où elle est convoluée par la résolution (ligne en pointillés). On voit que la différence n'est observable qu'à très faible vecteur d'onde. Le calcul est fait dans le cas d'une expérience dans le plan de la surface, sur de l'eau, pour une incidence de 2mrad, une longueur d'onde de 0.15nm, et les tailles de fente suivantes: $h_i = 0.3\text{mm}$, $w_i = 0.3\text{mm}$, $h_d = 0.2\text{mm}$, $wd = 0.5\text{mm}$, $w_c = 0.3\text{mm}$. Les bras de levier sont: $L_d = 850\text{mm}$ et $L_c = 650\text{mm}$. On observe deux coupures: la première (aux alentours de 10^8m^{-1}) est due à la résolution, et la seconde (Aux alentours de $3 \times 10^9\text{m}^{-1}$) à la transition entre diffusion de surface et diffusion par les ondes sonores du volume.

du bras détecteur. Dans le cas d'une résolution relaxée, il faut garder l'expression de l'intensité sous la forme classique d'une convolution faisant apparaître des fonctions de résolution \mathcal{R}^i :

$$\frac{I}{I_o} = \frac{1}{w_i h_i} \sum_{i=1}^N A_i \frac{1}{k_0^2 \sin \theta_d} \iint \mathcal{R}^i(\delta \mathbf{q}_{\parallel}) \left[\frac{1}{A_{\parallel}} \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] (\mathbf{q}_{\parallel} + \delta \mathbf{q}_{\parallel}, \mathbf{k}^i) d(\delta \mathbf{q}_{\parallel}). \quad (4.12)$$

On est passé de la variable angulaire $d\Omega_d = \cos \theta_d d\theta_d d\psi_d$ à la variable de l'espace réciproque $d\mathbf{q}_{\parallel}$ en écrivant:

$$d\Omega = \frac{1}{k_0^2 \sin \theta_d} dq_x dq_y \quad (4.13)$$

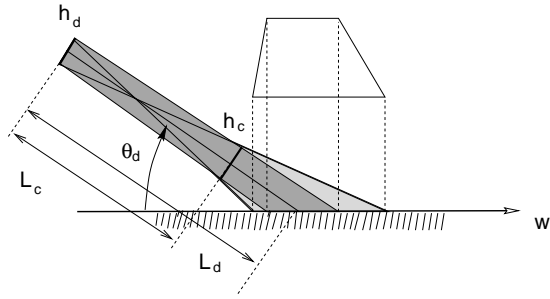
(cette relation peut se démontrer en écrivant le déterminant de la matrice jacobienne associée au changement de variable¹²⁹). La fonction $\mathcal{R}^i(\delta \mathbf{q}_{\parallel})$ représente la fraction de l'intensité diffusée par A_i avec un transfert de vecteur d'onde $\mathbf{q}_{\parallel} + \delta \mathbf{q}_{\parallel}$ qui parvient dans le détecteur. Elle vaut environ 1 si \mathbf{k}^i pointe dans l'angle solide Ω_d^i , et 0 sinon. Elle est en conséquence souvent approchée par une gaussienne. Une discussion détaillée de l'expression de la fonction de résolution peut être trouvée dans la référence 154.

Aux angles de diffusion utilisés et pour les systèmes que nous avons regardés les expressions (4.11) et (4.12) sont pratiquement équivalentes, comme on peut le voir sur la figure 4.17, et il n'est donc pas nécessaire d'effectuer la convolution: la simple multiplication suffit. Elle a l'avantage de réduire considérablement le temps nécessaire au calcul de $I(q_{\parallel})/I_o$.

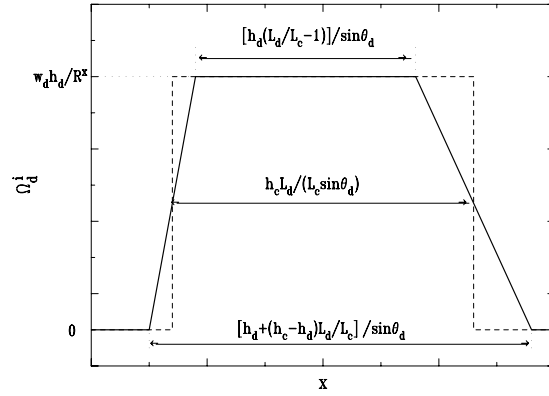
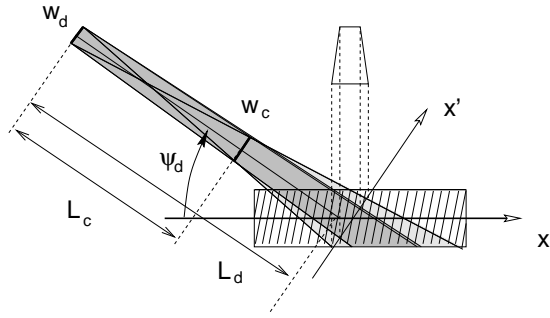
4.3.3 Calcul du facteur de résolution

Intégration

Dans chacune des deux configurations que nous avons utilisées, le calcul de Ω_d^i est simplifié par le fait que les résolutions verticale et horizontale se découpent (surface utile du détecteur et fentes



(a) Expérience dans le plan d'incidence

(b) Évolution de Ω_d^i en fonction de x .

(c) Expérience dans le plan de la surface

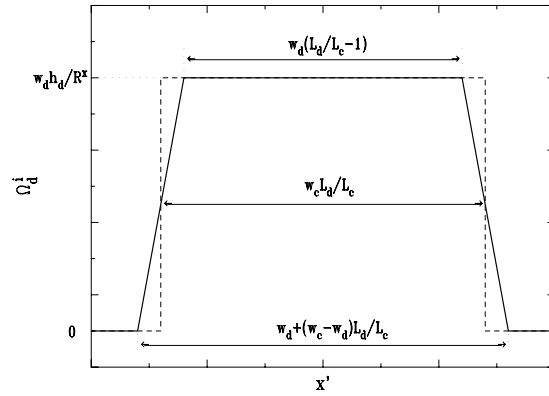
(d) Évolution de Ω_d^i en fonction de x' .

FIG. 4.18 – Découpage de l'aire éclairée en vue du calcul du facteur de résolution $E/(w_i h_i)$ dans le plan d'incidence (a) et dans le plan de la surface (c). La zone hachurée représente l'aire éclairée par le faisceau incident. Elle est divisée en une zone sombre d'où la totalité de la surface du détecteur est visible, une zone grisée d'où seulement une partie de la surface du détecteur est visible, et une zone blanche d'où le détecteur n'est pas visible. La variation de l'angle solide Ω_d^i le long d'une ligne donnée est indiquée en regard ((b) et (d)) dans chacun des deux cas. R^x est la distance de la ligne au détecteur.

rectangulaires), et que la résolution dans l'une des deux directions a une forme simple puisque soit w_c soit h_c est largement ouverte. L'empreinte du faisceau est alors divisée en trois zones: dans la première la surface voit l'ensemble du détecteur ($\Omega_d^i = w_d h_d / R^i$), dans la troisième la surface ne voit plus du tout le détecteur ($\Omega_d^i = 0$), et dans la zone intermédiaire on suppose que Ω_d^i décroît linéairement. Cette division est illustrée sur la figure 4.18 pour chacune des deux configurations utilisées. Elle permet de calculer simplement Ω_d^i en fonction de la position \mathbf{r}_{\parallel}^i de A^i sur l'interface. Par intégration numérique, il est alors simple de calculer le facteur de résolution $E/(w_i h_i)$.

Expressions analytiques

Le facteur de résolution dépend des angles de diffusion, ce qui implique que I n'a pas forcément la même dépendance angulaire que la section efficace. On peut en gros distinguer deux régimes. Dans le premier (à faible angle de diffusion) la résolution est déterminée par la taille de l'empreinte du faisceau sur la surface ($A_{\parallel}^e = w_i h_i / \tan \theta_i$): celle-ci est entièrement dans la zone où tout le détecteur est vu depuis la surface. On a alors $\Omega_d^i = w_d h_d$ quel que soit i , et on obtient:

$$\frac{E}{w_i h_i} = \frac{h_d w_d}{\tan \theta_i L_d^2}. \quad (4.14)$$

Dans le second régime (à grand θ_d ou à grand ψ_d) la résolution est déterminée par l'acceptance du collimateur, car c'est elle qui limite la portion de l'empreinte pouvant voir le détecteur. Une expression approchée du facteur de résolution peut alors être donnée en ne considérant que deux cas: la surface voit ou ne voit pas le détecteur. Cela revient à prendre un rectangle au lieu d'un trapèze sur la figure 4.18. En choisissant la largeur du rectangle égale à la largeur à mi-hauteur du trapèze on obtient, pour une expérience dans le plan d'incidence:

$$\frac{E}{w_i h_i} = \frac{1}{\sin \theta_d} \frac{h_c h_d w_d}{h_i L_c L_d} \quad (4.15)$$

et pour une expérience dans le plan de la surface:

$$\frac{E}{w_i h_i} = \frac{1}{\sin \psi_d} \frac{w_c h_d w_d}{h_i L_c L_d}. \quad (4.16)$$

Le passage entre les deux régimes se fait à des angles de coupure:

$$\sin \theta_d^c = \tan \theta_i \frac{h_c L_d}{h_i L_c}, \quad (4.17)$$

$$\sin \psi_d^c = \tan \theta_i \frac{w_c L_d}{h_i L_c}. \quad (4.18)$$

Une comparaison est faite, figure 4.19, entre l'expression intégrée et l'approximation analytique pour une expérience dans le plan de la surface.

Ces différentes expressions analytiques montrent qu'au dessus de l'angle de coupure (ce qui en pratique est presque toujours le cas) la dépendance du signal en θ_d et en ψ_d ne provient pas que de la section efficace mais aussi du facteur dû à la résolution. Il faudra donc faire attention, en analysant la signal diffusé, à bien séparer ces deux effets.

L'effet d'une variation des différentes tailles de fente est montré figure 4.20. Le signal est simplement proportionnel à h_d et w_d , et indépendant de w_i . En revanche les valeurs h_i et w_c déterminent la position de la coupure.

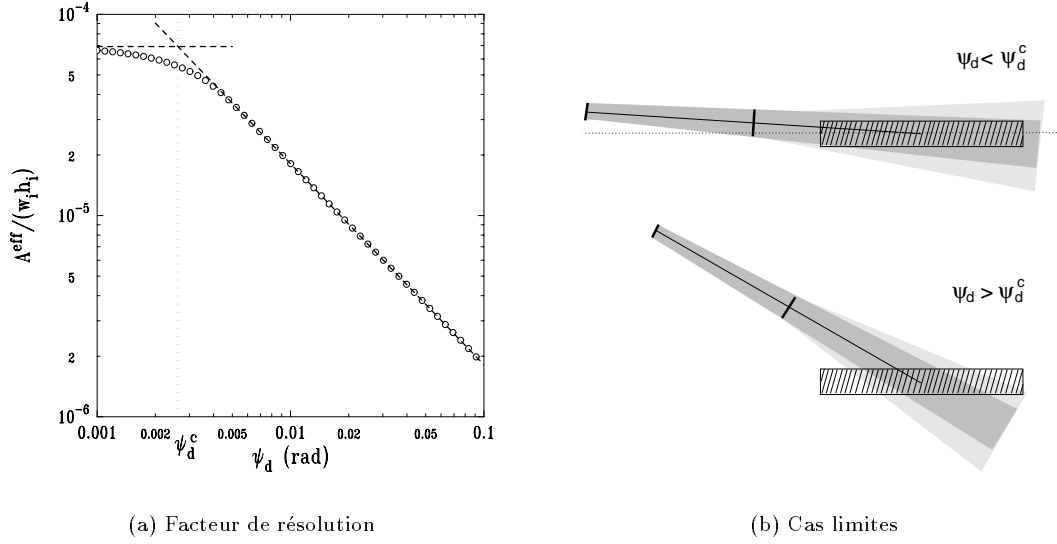


FIG. 4.19 – (a) Valeur du facteur de résolution $E/(w_i h_i)$ en fonction de ψ_d pour $\theta_i = 2\text{mrad}$, $h_i = 0.3\text{mm}$, $w_c = 0.3\text{mm}$, $w_d = 0.5\text{mm}$, $h_d = 0.2\text{mm}$, $L_d = 850\text{mm}$ et $L_c = 650\text{mm}$. La ligne continue est obtenue par découpage de la surface éclairée puis intégration comme décrit dans le texte, et les lignes en pointillés sont les approximations données par (4.14) et (4.16). On observe nettement un passage entre un régime où le facteur de résolution est constant ((b) en haut, toute l’empreinte du faisceau voit le détecteur, la résolution est définie par la taille de l’empreinte) et un régime où il varie en $1/\theta_d \simeq 1/q_{\parallel}$ ((b) en bas, seule une petite partie de la surface, de taille proportionnelle à $1/\sin \psi_d$ voit le détecteur, la résolution est définie par l’acceptance des fentes w_c et w_d).

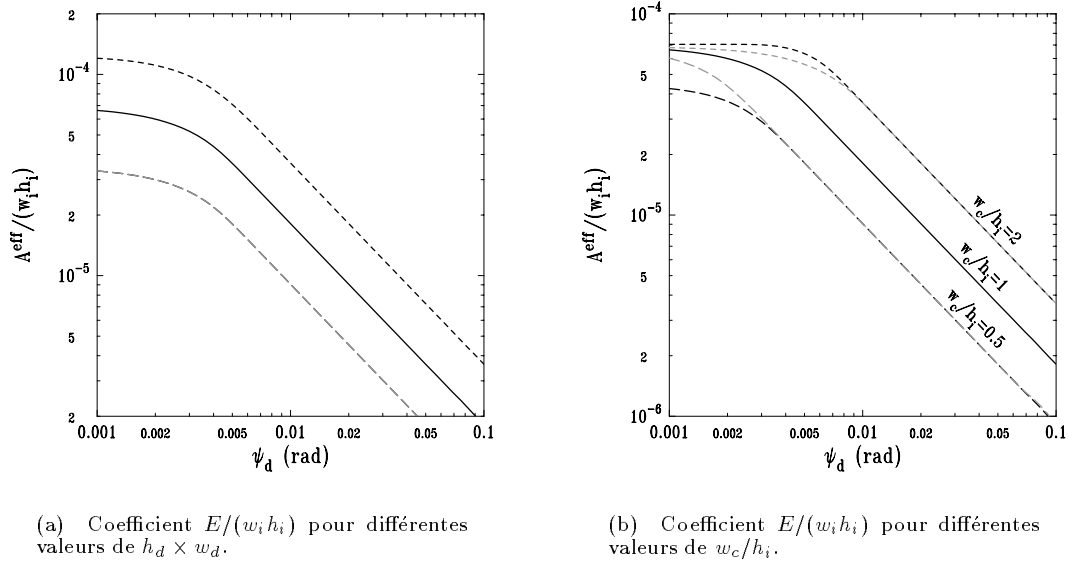


FIG. 4.20 – Influence de la taille des différentes fentes sur le facteur de résolution $E/(w_i h_i)$, pour les expériences dans le plan de la surface. On fait varier les tailles de fentes à partir des valeurs utilisées pour le calcul de la courbe de la figure 4.19 (rappelée en ligne continue). (a) Si l’on modifie le produit $w_d h_d$ (il est multiplié par deux pour la courbe en pointillés noirs, et divisé par deux pour la courbe en pointillés gris), la position de la coupure ne change pas, seule la hauteur globale du signal est modifiée. (b) Si on fait varier le rapport w_c/h_i , auquel est directement proportionnel $\sin \psi_d^c$, on fait varier la position de la coupure. Les courbes en pointillés noirs ont été calculées en modifiant la valeur de w_c , et les courbes en pointillés gris en modifiant la valeur de h_i . Pour un même rapport w_d/h_i la valeur de ψ_d^c est la même, mais la forme de la coupure peut être différente.

Troisième partie

Fluctuations de hauteur des interfaces

Introduction

Cette partie est consacrée à la mesure du spectre des fluctuations de hauteur des interfaces liquides. Nous avons commencé par l'étude des interfaces liquide/vapeur simples, pour passer à celle, plus complexe, des interfaces liquide/vapeur recouvertes d'un film de surfactant, et enfin à celle, encore plus complexe, des interfaces liquide/liquide recouvertes d'un film de surfactant.

Les résultats obtenus sur différentes surfaces liquide/vapeur simples sont présentées dans le **chapitre 5**. Nous avons en particulier mesuré le spectre des fluctuations de hauteur de l'interface eau/air jusqu'à des transferts de vecteur d'onde $q_{\parallel} \simeq 10^{10} m^{-1}$. Ceci amène à conclure que la tension de surface varie avec l'échelle des fluctuations, mais pas comme prévu par les calculs de renormalisation.

Dans le **chapitre 6**, qu'il est possible, grâce à la géométrie expérimentale employée sur les surfaces liquides simples, de voir l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations. Celui-ci semble cependant mêlé à différents autres effets dont il faudra apprendre à tenir compte.

L'étude des interfaces liquide/liquide est compliquée par la présence d'un milieu supérieur absorbant. Nous avons cependant réussi à mesurer la diffusion par un film de DPPC à l'interface eau/alcane jusqu'à $q_{\parallel} \simeq 10^8 m^{-1}$, et à estimer sa rigidité de courbure. Ces mesures sont présentés au **chapitre 7**. Elles encouragent à poursuivre dans cette voie l'étude des interfaces liquide/liquide.

Chapitre 5

Fluctuations de hauteur des interfaces liquide/vapeur simples

Introduction

Pour débiter l'étude des fluctuations de hauteur des interfaces liquides, nous avons choisi de mesurer le spectre des fluctuations d'une interface liquide/vapeur simple. Une telle expérience représente un formidable enjeu, car comme nous l'avons vu au chapitre 1 la forme du spectre à petite échelle est le sujet de nombreuses polémiques.

Le spectre des fluctuations de hauteur de l'eau a été mesuré par diffusion de lumière jusqu'à $q_{\parallel} \simeq 10^5 m^{-1}$.^{15, 21} Il a également été mesuré par diffusion de rayons x dans le plan d'incidence pour différents liquides dont l'eau, jusque vers $q_{\parallel} \simeq 10^7 m^{-1}$ avec $\theta_i > \theta_c$ ^{16, 17} (c'est-à-dire en effectuant des "rocking curves"), puis jusque vers $q_{\parallel} \simeq 10^8 m^{-1}$ avec $\theta_i < \theta_c$ ^{18, 127} (cette courbe de diffusion est montrée figure 5.1). Jusqu'ici cependant, le spectre n'avait été mesuré au-delà de $q_{\parallel} = 10^8 m^{-1}$ pour aucune surface liquide/vapeur simpleⁱ. Pensant que nous avions, avec la diffusion de rayons x dans le plan de la surface, un outil capable d'aller mesurer la forme du spectre jusqu'à des échelles moléculaires, nous avons décidé de mesurer précisément le spectre de diffusion de l'eau.

Les résultats de cette mesure sont présentés dans la section 5.2. Nous avons complété cette étude par la mesure du spectre des fluctuations pour trois autres liquides de tension de surface, de compressibilité, et de coefficient d'absorption aussi divers que possible afin de faire varier la forme du spectre. Les résultats de ces mesures sont présentés dans la section 5.3.

5.1 Choix expérimentaux

5.1.1 Ligne de lumière

Nos expériences sur les surfaces liquide/vapeur ont été effectuées sur la ligne Troika 2 à l'ESRF. Ce sont les premières expériences réalisées par des utilisateurs sur cette ligne. Elles ont montré que Troika 2 possédait toutes les qualités requises pour la diffusion sur surfaces liquides: très haut flux, très faible divergence, excellente monochromaticité. Nous avons également pu constater que cette ligne possède un autre avantage: elle a été construite en dérivation de la ligne Troika 1, et la cabane expérimentale n'est donc pas traversée par le faisceau blanc comme sur Troika 1. Il en résulte une importante réduction du bruit de fond, permettant de mesurer avec la précision nécessaire la diffusion diffuse à grands vecteurs d'onde.

i. En revanche, pour un autre type d'interface liquide (films de cristaux liquides smectiques librement suspendus^{155, 156}), le spectre des fluctuations de hauteur avait pu être mesuré jusqu'à ces échelles, en utilisant déjà la même géométrie que celle décrite dans ce chapitre.

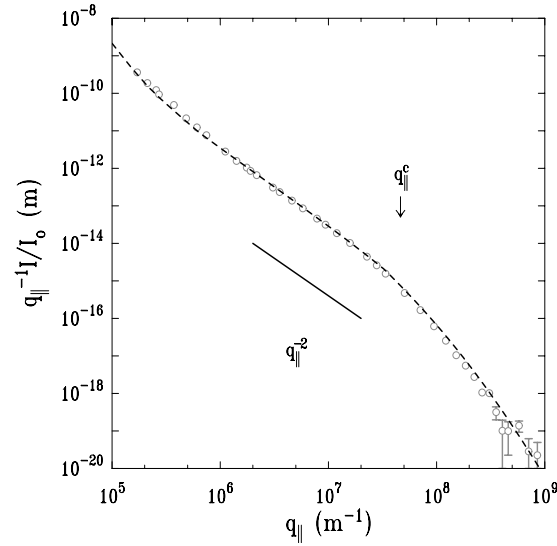


FIG. 5.1 – Spectre de diffusion de l'eau pure dans le plan d'incidence. Le signal (cercles) a été divisé par q_{\parallel} afin de corriger un effet de résolution dû à l'intégration sur la largeur du détecteur¹²⁹ (qui est importante dans cette configuration, voir page 126). On observe d'autre part la coupure due à la résolution dont il a été question à la section 4.1.4. La ligne continue représente le résultat du calcul effectué sans paramètre ajustable en ne prenant compte que de la diffusion par les ondes capillaires. Ceci montre que le modèle d'ondes capillaires est vérifié au moins jusqu'à $q_{\parallel} = 10^8 \text{ m}^{-1}$.

5.1.2 Cuve

Pour ces expériences, une cuve spécifique a été construite: nous avons décidé qu'elle serait circulaire afin que le trajet du faisceau dans l'air entre la cuve et la fente de sortie soit réduit au maximum quel que soit l'angle de diffusion ψ_d (voir photo 5.2). Son diamètre intérieur (33cm) est légèrement supérieur à la largeur des cuves rectangulaires habituellement utilisées pour les films, afin d'avoir une empreinte de faisceau aussi grande que possible. Le couvercle en plexiglas possède une très large fenêtre de sortie en Kapton, de manière à pouvoir observer la diffusion à très grands angles. La sortie de la circulation d'hélium se fait à travers un ballon rempli du liquide étudié, afin d'éviter toute pollution de la surface par des molécules étrangères. Comme d'habitude, la cuve est montée sur un système anti-vibrations actif, et la température régulée par un bain thermique circulant sous la surface.

5.1.3 Configuration expérimentale

La diffusion dans le plan de la surface s'imposait puisqu'il nous fallait arriver jusqu'à des vecteurs d'onde élevés. La longueur d'onde a été réglée à $\lambda = 0.14987 \text{ nm}$, ce qui correspond à une énergie de 8.27 keV et à un vecteur d'onde $k_o = 4.19 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$.

Angle d'incidence

Nous avons décidé d'effectuer des mesures avec des angles d'incidence variables. Nous avons fait des mesures pour différents angles d'incidence sous l'angle critique, afin de vérifier que nous comprenions bien les effets dus à la variation de la profondeur de pénétration effective d_{eff} (voir page 95): le signal de volume est censé être proportionnel à d_{eff} tandis que le signal de surface n'en dépend pas. D'autre part nous avons effectué pour presque chaque liquide une mesure au-dessus de l'angle critique, afin de mesurer le signal de volume avec notre résolution, de vérifier que nous le comprenions, et de pouvoir le soustraire au signal obtenu en dessous de l'angle critique pour obtenir uniquement le signal de surface.

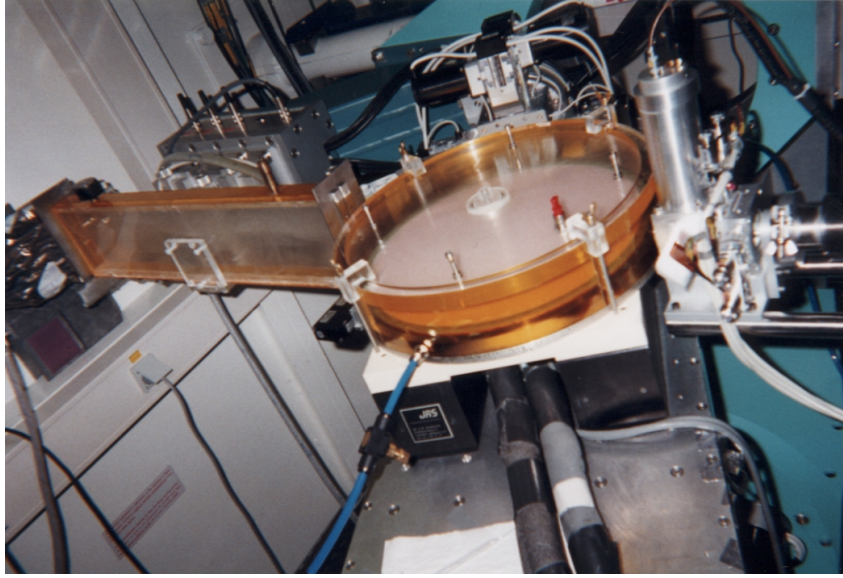


FIG. 5.2 – Photographie de la cuve circulaire construite pour les expériences sur les surfaces liquide/vapeur, ici montée sur la ligne Troika 2.

Tailles de fentes

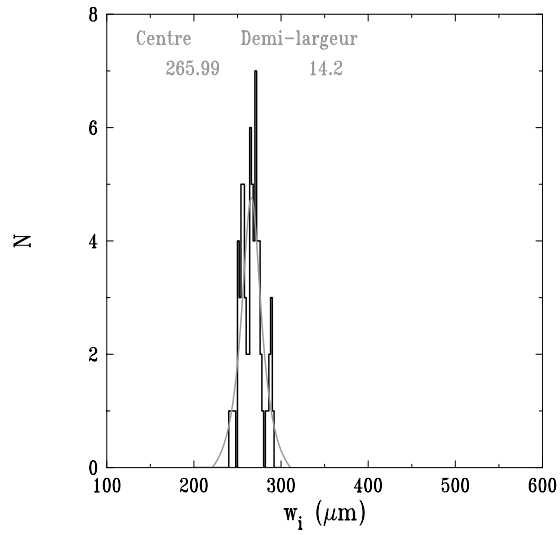
Les tailles de fente ont été choisies en accord avec le type d'expérience réalisées (expériences dans le plan de la surface) ainsi qu'il en a été discuté à la section 4.2.2. Connaître leur valeurs exactes présentait dans ce cas une grande importance car nous voulions calculer sans paramètre ajustable la hauteur théorique du signal de diffusion diffuse, et également décrire précisément la coupure due à la résolution afin de pouvoir utiliser les mesures faites dans cette région. Les valeurs réelles des tailles de fentes ont pu être mesurées grâce à la méthode décrite à la section 4.1.4 : $w_i = 249 \pm 20 \mu\text{m}$, $h_i = 266 \pm 14 \mu\text{m}$, $w_d = 544 \pm 7 \mu\text{m}$, $w_c = 381 \pm 30$ (les positions des différentes fentes sont indiquées par exemple sur la figure 4.5). Les barres d'erreur ont été calculées en considérant la dispersion des mesures sur les différentes mesures du profil du faisceau direct pour w_i , w_d et w_c , et les différents réglages de hauteur pour h_i , montrées figure 5.3. L'erreur importante sur w_c est due au fait que peu de profils du direct ont été mesurés à assez grand angle pour voir la seconde coupure. Le PSD utilisé pour la détection a été divisé en canaux, chacun de hauteur $h_d = 144 \mu\text{m}$. Les distances cuve/détecteur et fentes c/fentes d étaient : $L_d = 844 \text{mm}$ et $L_c = 631 \text{mm}$.

5.1.4 Choix des liquides

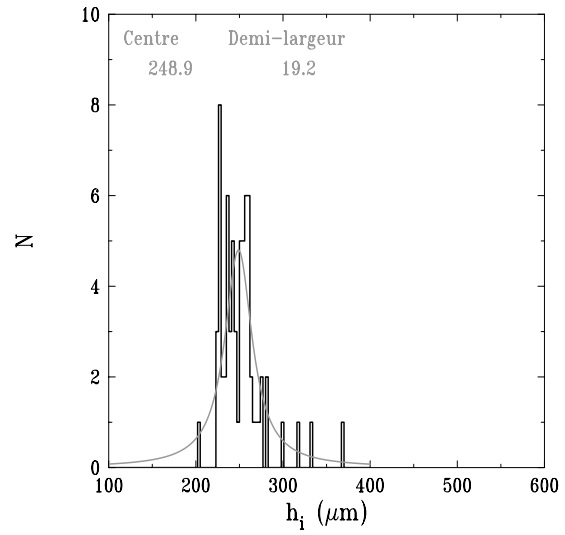
Nous avons vu à la section 3.3.2 (voir en particulier la figure 3.15(b)) qu'à partir d'un certain transfert de vecteur d'onde q_{\parallel}^{sv} , le signal de volume dû aux ondes sonores devient plus important que le signal de surface qui nous intéresse. Pour $q_{\parallel} \approx q_{\parallel}^{sv}$ il deviendra donc très difficile de mesurer le signal de surface. On calcule facilement :

$$q_{\parallel}^{sv} \simeq \frac{1}{\sqrt{\gamma k_T d_{\text{eff}}}}, \quad (5.1)$$

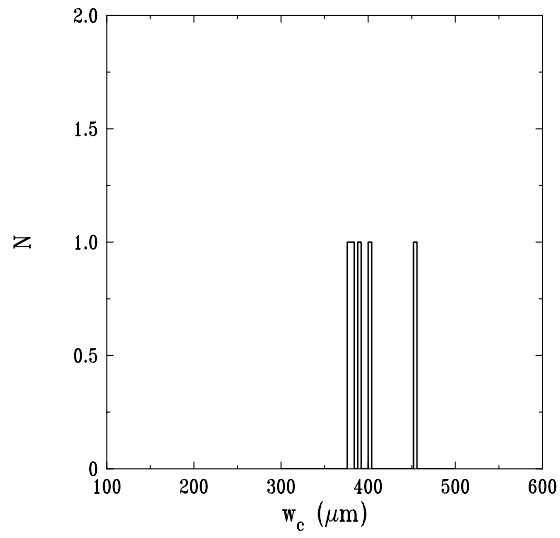
à partir des expressions (3.54) et (3.66) (donnant respectivement les sections efficaces de diffusion par les fluctuations de hauteur et par les ondes sonores), et en tenant compte du fait que η est très faible (car la composante verticale q_z du transfert de vecteur d'onde reste faible). d_{eff} est la longueur de pénétration effective du faisceau dans le volume, introduite à la section 3.3.2. Si l'on veut faire augmenter q_{\parallel}^{sv} il faut donc choisir des liquides de faible tension de surface et de faible compressibilité. Pour réduire d_{eff} , il est également possible de réduire l'angle d'incidence θ_i . En jouant sur les paramètres des liquides il est donc



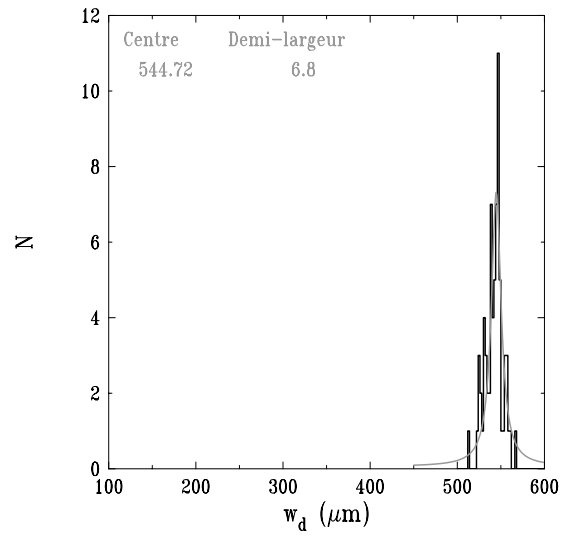
(a) Dispersion des mesures sur w_i



(b) Dispersion des mesures sur h_i



(c) Dispersion des mesures sur w_c



(d) Dispersion des mesures sur w_d

FIG. 5.3 – Histogramme des résultats des mesures de taille de fentes.

	T ($^{\circ}C$)	γ (mN/m)	κ_T ($10^{-10} m^2/N$)	δ (10^{-6})	β (10^{-9})	θ_c ($mrad$)	p_v ($10^{-3} atm$)
Eau	28	72.8	4.46	3.385	10.7	2.60	24
Eau	20	71.6	4.58	3.385	10.7	2.60	24
Éthylène glycol	5	46	3.72	3.715	8.882	2.73	< 1
Tétrachlorure de carbone	-3.5	29.9	8.87	4.7436	167.46	3.08	39
Hexadécane	20	27.7	8.29	2.2160	2.992	2.11	< 1

TAB. 5.1 – Paramètres des différents liquides utilisés aux températures auxquels ils ont été étudiés, pour une énergie incidente de 8.27keV : tension de surface γ , compressibilité κ_T , paramètres δ et β , angle critique θ_c , et pression de vapeur saturante p_v .

en principe possible de repousser la limite de la mesure du spectre en q_{\parallel} . En réalité la liberté d'action en ce domaine est faible. D'une part parce que les liquides usuels ont des caractéristiques relativement voisines. D'autre part parce que ceux qui auraient des caractéristiques intéressantes (comme par exemple une très faible tension de surface), sont trop mouillant pour pouvoir être facilement étudiés en diffusion sous incidence rasante (c'est-à-dire qu'il est difficile de former un ménisque) et/ou ont une pression de vapeur p_v trop élevée (ce qui augmente de manière rhédibitoire le bruit de fond). Ainsi il nous a été impossible de mesurer le spectre de diffusion de liquides comme le méthanol ($\gamma = 22mN/m$) ou le pentane ($\gamma = 15mN/m$), qui auraient pu faire gagner un facteur 2 en q_{\parallel} par rapport à l'eau. Pour les mêmes raisons il est pour l'instant impossible de mesurer le spectre de diffusion près du point critique de l'eau par exemple, bien que l'on puisse dans ce cas s'attendre à des effets très intéressants, le profil intrinsèque devenant beaucoup plus large.

Les paramètres des liquides que nous avons finalement sélectionnés sont rassemblés dans le tableau 5.1.4. L'eau utilisée est de l'eau ultra-pure provenant d'un système Millipore Milli-Q 185+. Les autres liquides ont été achetés soit chez Aldrich (éthylène glycol) soit chez Sigma (tétrachlorure de carbone, hexadécane) : dans tous les cas leur pureté était meilleure que 99% et ils ont été utilisés tel quel.

5.2 Résultats obtenus sur l'eau

Des expériences ont été réalisées pour un angle d'incidence au-dessus de l'angle critique ($\theta_i = 4.6mrad$), et pour deux angles d'incidence en dessous de l'angle critique ($\theta_i = 1mrad$ et $\theta_i = 2mrad$). La diffusion pour $\theta_i \simeq 2mrad$, qui s'est révélée être la plus lisible, a été mesurée soigneusement à deux reprises afin de vérifier la reproductibilité de nos observations. La température était de $28^{\circ}C$ (température ambiante dans la cabane) pour toutes les expériences sauf pour celle à $\theta_i = 1.93mrad$ où la température était réglée à $T = 20^{\circ}C$.

Le rapport signal sur bruit obtenu lors de ces expériences est illustré figure 5.4, où le signal avant soustraction mesuré dans le PSD pour $\theta_i = 2.01mrad < \theta_c$ et pour $\theta_i = 4.61mrad > \theta_c$ est comparé au bruit de fond ($\theta_i = 2.01mrad$, cuve effacée, voir section 4.1.4). On distingue trois régions sur la figure : dans la région 1 le détecteur voit le faisceau direct (ou réfléchi), dans la région 2 il voit le pied du faisceau, et dans la zone 3 il voit le diffus. Il n'est possible de mesurer du signal que lorsque celui-ci est au-dessus du bruit de fond, c'est à dire dans la zone 3 pour $q_{\parallel} > 10^8 m^{-1}$. Le rapport signal sur bruit à $\theta_i = 4.61mrad$ étant toujours très élevé dans cette zone, le bruit de fond n'a pas été soustrait dans ce cas.

5.2.1 Courbes de diffusion

Le signal enregistré dans le PSD à différents angles de diffusion ψ_d est montré figure 5.5 pour $\theta_i = 2.01mrad < \theta_c$ et pour $\theta_i = 4.61mrad > \theta_c$. Le signal intégré sur la partie utile de la hauteur du PSD est montré figure 5.6 pour $\theta_i = 1.01mrad$, $\theta_i = 1.93mrad$, $\theta_i = 2.01mrad$ et $\theta_i = 4.61mrad$. A chaque fois le temps t nécessaire à l'obtention du spectre est indiqué sur la figure. t représente le temps de comptage total, mais ne tient pas compte des alignements préliminaires et des réglages qui sont refait entre deux mesures, par exemple les réglages de hauteur de la cuve. Le temps réel nécessaire à l'obtention d'une

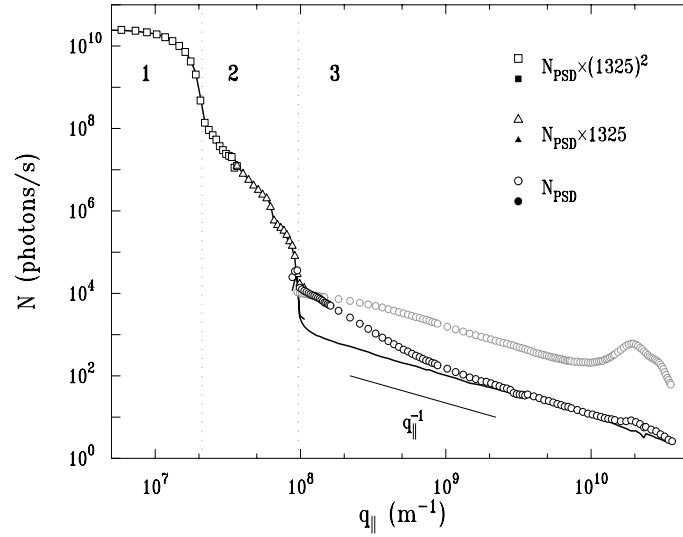


FIG. 5.4 – Nombre de photons N arrivant sur les atténuateurs pour la diffusion de surface à $\theta_i = 2.01\text{mrad}$ (symboles noirs) et à $\theta_i = 4.61\text{mrad}$ (symboles gris). Si la cuve est effacée on obtient une mesure du bruit de fond (ligne noire, ici pour $\theta_i = 2.01\text{mrad}$). Les symboles carrés représentent le signal enregistré avec quatre atténuateurs, les symboles triangulaires celui enregistré avec deux atténuateurs, et les symboles circulaires celui enregistré sans atténuateur. Chaque paire d'atténuateurs diminue le signal d'un facteur 1325. Le bruit de fond (ligne noire) a une dépendance en q_{\parallel}^{-1} signature d'un spectre de diffusion blanc (puisque l'on se trouve après la coupure due à la résolution, et que le facteur de résolution $E/(w_i h_i)$ varie donc en q_{\parallel}^{-1} , voir page 131).

courbe de diffusion complète est en conséquence environ le double du temps t indiqué pour les courbes de la figure 5.6.

Intensité diffusée calculée à partir du modèle d'ondes capillaires

Sur les figures 5.5 et 5.6 les calculs correspondant à la diffusion de surface, à la diffusion de volume, et à la diffusion totale attendues sont indiqués. Ils ont été obtenus à partir de l'expression:

$$\frac{I_c}{I_o} = \frac{k_o^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d |t^i|^2 |t^d|^2 (2\delta)^2 k_B T \left(\frac{1}{\gamma q_{\parallel}^2} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^{\eta} + \kappa_T d_{\text{eff}} \right), \quad (5.2)$$

calculée pour une interface liquide/vapeur soumise à l'agitation thermique dont les fluctuations de hauteur sont en accord avec le modèle d'ondes capillaires simple et dont les fluctuations de volume sont des ondes sonores, ainsi qu'il a été expliqué dans la partie 2. Elle est la somme d'une diffusion de surface, I_c^s , proportionnelle à la tension de surface γ , et d'une diffusion de volume, I_c^v , proportionnelle à la compressibilité isotherme κ_T . Les différents paramètres utilisés sont ceux donnés dans le tableau 5.1.4. La rigidité K entrant en compte dans le calcul du paramètre q_{\max} a été choisie égale à $K = 3k_B T / (8\pi) = 0.12k_B T$. Cette valeur correspond celle qu'il est possible de calculer en tenant compte du couplage entre les différents modes²⁸ (voir page 34). Elle aboutit pour l'eau à $q_{\max} = 1.22 \times 10^{10} \text{m}^{-1}$.

Normalisation de l'intensité mesurée

Théoriquement aucun paramètre ajustable n'entre en compte dans le calcul de I_c . Il nous a cependant fallu rajouter un facteur multiplicatif. En effet le signal calculé était toujours plus faible que le signal mesuré dans un rapport proche de 0.5. Nous n'avons compris qu'après coup que la normalisation des courbes mesurées était en cause: le PSD avait saturé lors de la mesure de l'intensité incidente I_o . Ceci est confirmé par plusieurs observations: la largeur du faisceau vue par le PSD lors de ces mesures de

normalisation est plus grande qu'elle n'aurait dû l'être; lors des mesures sur le tétrachlorure de carbone, dont la vapeur très dense et donc très diffusante diminuait l'intensité arrivant dans le détecteur, l'accord entre calcul et expérience est parfait; des vérifications lors de la série d'expériences suivante sur Troika II ont montré que le détecteur saturait effectivement lorsqu'un tel flux était envoyé sur quelques canaux (résultat montré au chapitre 4, figure 4.12(b)). Il était alors trop tard pour pouvoir obtenir la normalisation correcte du faisceau autrement qu'en ajustant la courbe expérimentale (en la divisant par un facteur F) sur la courbe théorique dans le domaine où leur accord avait déjà été vérifié par ailleurs, c'est-à-dire aux faibles vecteurs d'onde. C'est ce qui a été fait sur toutes les courbes présentées. A chaque fois le facteur F par lequel la courbe expérimentale a été divisée est indiqué.

Rodscans

Les six rodscans présentés figure 5.5 proviennent des mesures effectuées à $\theta_i = 2.01$ et 4.61 mrad, pour différents angles de diffusion ψ_d : leurs positions sur les courbes intégrées correspondantes montrées figure 5.6(a) et (b) sont indiquées par des flèches. On peut voir que la forme des rodscans est dans l'ensemble très bien expliquée par le calcul. En particulier la forme du pic de Yoneda correspond tout à fait à celle que l'on attend: elle est différente selon que le signal de surface domine (5.5(a), 5.5(c)), que le signal de volume domine (5.5(d), 5.5(f)), ou que les deux sont de niveau comparable (5.5(b), 5.5(e)). On peut ainsi vérifier, sur 5.5(b) par exemple, que le rapport entre les signaux de volume et de surface que nous calculons est correct, puisque le pic a justement la forme intermédiaire attendue.

On peut noter cependant deux légères différences entre le calcul et la mesure.

- A très faibles q_z , pour 5.5(c), (d), (e) et (f), le signal est supérieur au calcul. Ceci est certainement dû en grande partie à une mauvaise soustraction du bruit dans fond dans cette zone, et correspond donc à un effet non physique. Pour l'écarter nos résultats, l'intégration du signal est faite de manière à ignorer cette zone. Les bornes du domaine d'intégration du signal sont indiquées par des lignes en pointillés sur la figure 5.5(a).

- Sur 5.5(e), c'est-à-dire pour $\psi_d = 5^\circ$, le signal semble légèrement supérieur au calcul. Sur 5.5(f) en revanche, le signal de volume mesuré au même angle ψ_d est parfaitement en accord avec le calcul. Ceci semble indiquer que la diffusion supplémentaire observée sur 5.5(e) provient de la surface. Nous attribuons ce phénomène à un effet physique, qui va être discuté dans la section suivante.

Diffusion dans le plan de la surface

L'intégration du signal récolté dans le PSD se fait entre les angles $\theta_d^{\min} = 10\text{mrad}$ et $\theta_d^{\max} = 100\text{mrad}$ (on peut voir sur la figure 5.5(a) à quelle partie du signal cela correspond exactement: essentiellement on se contente de retirer les extrémités).

Quatre courbes de diffusions intégrées sont présentées figure 5.6, pour différents angles d'incidence. Ces courbes ont été multipliées par $q_{\parallel} \simeq k_o \sin \psi_d$ afin de corriger l'influence du facteur de résolution $E/(w_i h_i)$, qui est proportionnel à $1/\sin \psi_d$ lorsque $\psi_d > \psi_d^c$ (cf. section 4.3.3). Pour $q_{\parallel} > q_{\parallel}^c$ (q_{\parallel}^c est indiqué par une flèche sur les figures), les courbes présentées sont donc proportionnelles à $(d\sigma/d\Omega)$ (au facteur de Lorentz près, mais celui-ci ne se fait ressentir qu'à très grand q_{\parallel}).

- $\theta_i \simeq 4.6\text{mrad} > \theta_c$

Lorsque $\theta_i = 4.61\text{mrad} > \theta_c$ la longueur de pénétration effective est grande: d_{eff} varie entre $2.82\mu\text{m}$ pour $\theta_d = \theta_d^{\min}$ et $3.78\mu\text{m}$ pour $\theta_d = \theta_d^{\max}$. Le signal observé est donc dominé par la diffusion de la couche de liquide d'épaisseur d_{eff} située immédiatement sous l'interface. C'est un signal de volume, qui n'a aucune raison de différer du signal de diffusion de volume que l'on obtiendrait par exemple en transmission, la présence de la région interfaciale se faisant sentir au mieux sur une épaisseur de quelques nm et étant donc négligeable. On observe bien en effet, pour $q_{\parallel} < 7 \times 10^9 \text{m}^{-1}$, un spectre de diffusion plat caractéristique des ondes sonores. La coupure due à la résolution, que l'on attend à $q_{\parallel} = 3.7 \times 10^8 \text{m}^{-1}$, est très clairement visible et sa forme comme sa position correspondent bien au calcul. Pour $q_{\parallel} > 7 \times 10^9 \text{m}^{-1}$ on voit apparaître le pic de structure de l'eau, provenant des corrélations de densité dues à l'ordre positionnel à courte distance caractéristique des liquides. Ceci est la signature du fait que l'on commence à sonder

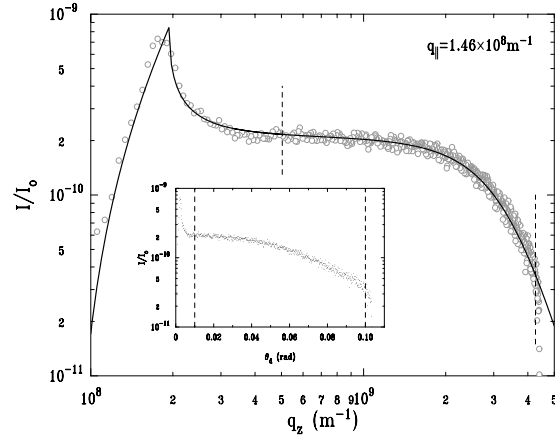
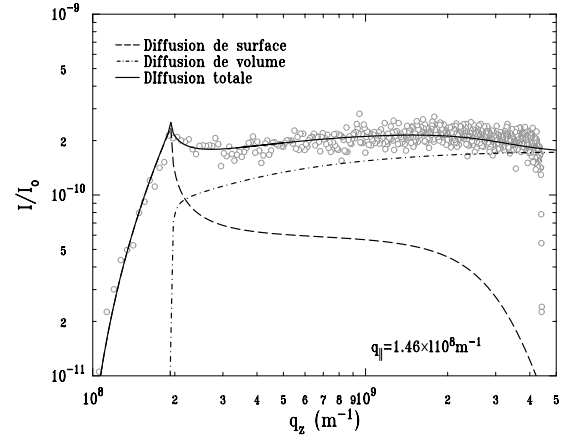
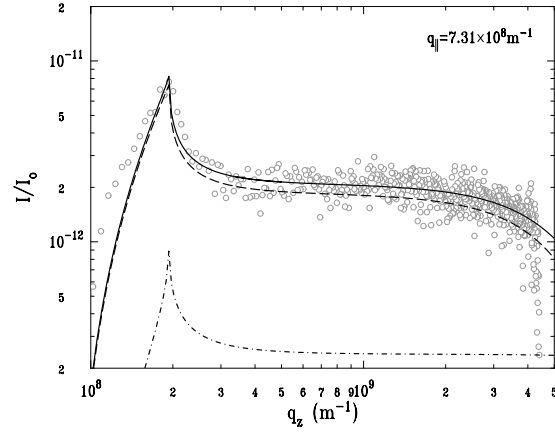
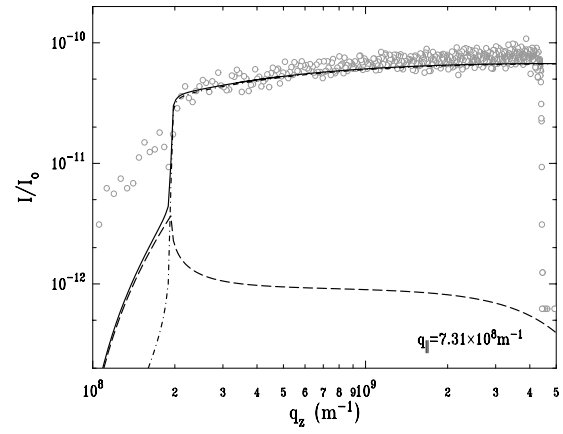
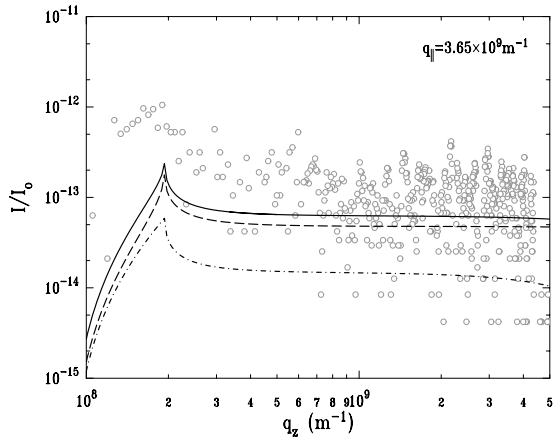
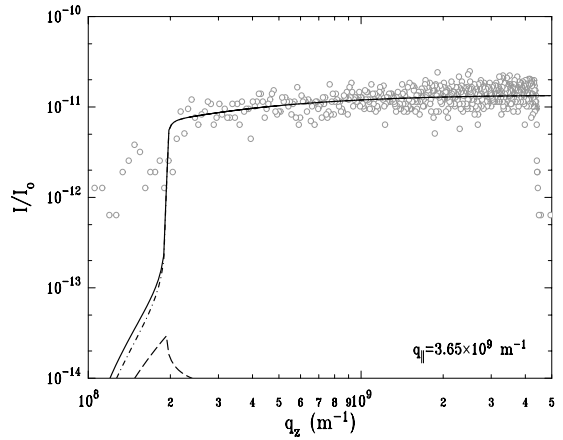
(a) $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$, $\psi_d = 0.2^\circ$, $t = 60 \text{ s}$.(b) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$, $\psi_d = 0.2^\circ$, $t = 10 \text{ s}$.(c) $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$, $\psi_d = 1^\circ$, $t = 600 \text{ s}$.(d) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$, $\psi_d = 1^\circ$, $t = 30 \text{ s}$.(e) $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$, $\psi_d = 5^\circ$, $t = 730 \text{ s}$.(f) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$, $\psi_d = 5^\circ$, $t = 30 \text{ s}$.

FIG. 5.5 – Allure de la diffusion diffuse en θ_d observée dans le PSD. Pour chaque courbe, les calculs correspondants sont indiqués: la diffusion provenant des fluctuations de hauteur en pointillés, celle provenant du volume en pointillés mixtes, et la somme des deux en ligne continue. L'allure du signal en fonction de θ_d (échelle linéaire) est présenté en insertion sur la figure (a).

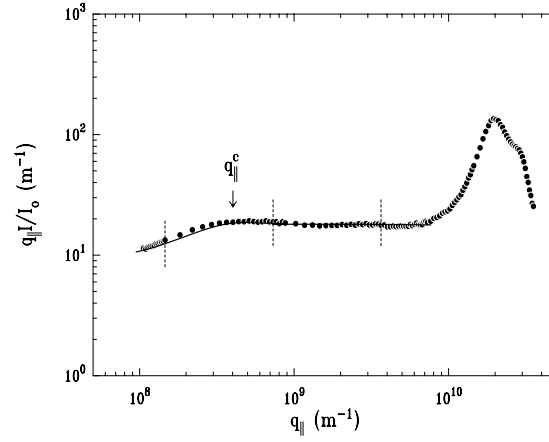
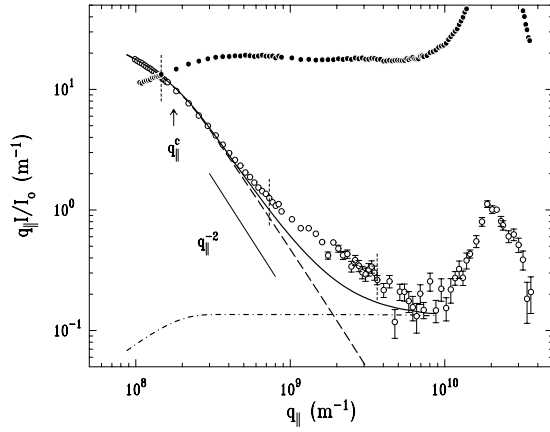
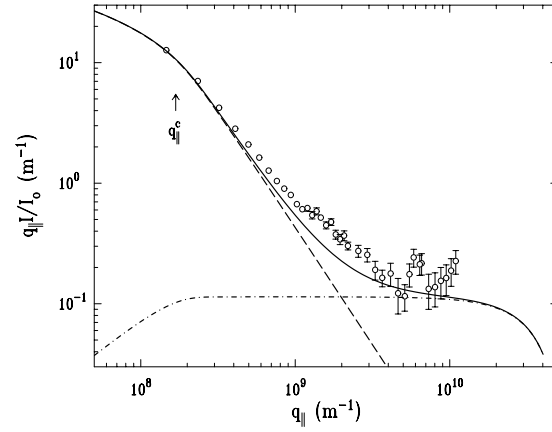
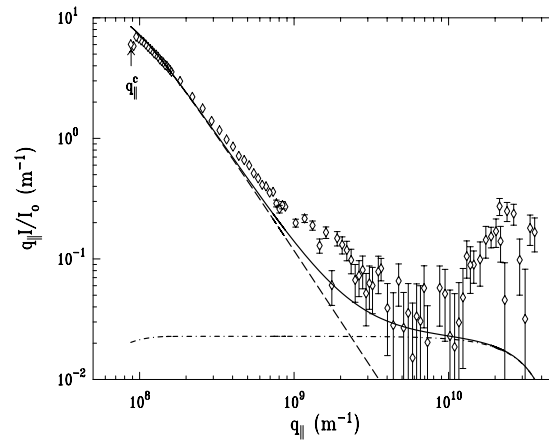
(a) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$, $F = 2.8$, $t = 1 \text{ h } 10 \text{ min } 10 \text{ s}$.(b) $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$, $F = 2.0$, $t = 6 \text{ h } 5 \text{ min } 11 \text{ s}$.(c) $\theta_i = 1.94 \text{ mrad}$, $F = 2.0$, $t = 5 \text{ h } 22 \text{ min } 22 \text{ s}$.(d) $\theta_i = 1.01 \text{ mrad}$, $F = 2.5$, $t = 11 \text{ h } 41 \text{ min } 40 \text{ s}$.

FIG. 5.6 – Différentes courbes de diffusion obtenues sur l'eau. (a) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$ (cercles pleins). (b) $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$ (cercles, la courbe de diffusion est rappelée pour comparaison en cercles pleins). (c) $\theta_i = 1.93 \text{ mrad}$ (cercles). (d) $\theta_i = 1.01 \text{ mrad}$ (losanges). Sur toutes les figures, les lignes en pointillés correspondent au calcul de la diffusion de surface par les ondes capillaires (I_c^s), les lignes en pointillés mixtes au calcul de la diffusion de volume par les ondes sonores (I_c^v), et les lignes continues à la somme de ces deux contributions. Sur les figures (a) et (b) les points auxquels correspondent les rodscans de la figure 5.5 sont signalés par des lignes verticales en pointillés.

la matière à des échelles $2\pi/q_{\parallel} \simeq 3\text{\AA}$, de l'ordre de la distance intermoléculaire dans l'eau. La forme de ce pic sera discutée dans la section 5.2.2. Comme nous le verrons, elle est parfaitement en accord avec les mesures effectuées dans le volume.^{3,44} La courbe de diffusion à $\theta_i = 4.61\text{mrad}$ est donc exactement celle à laquelle on s'attend, et va permettre de servir de référence pour le signal de volume des courbes suivantes.

- $\theta_i \simeq 2\text{mrad} < \theta_c$

Les courbes 5.6(b) et 5.6(c) ont été relevées pour des angles d'incidence proches de 2mrad , respectivement 2.01 et 1.93mrad . Toutes deux montrent exactement le même comportement, prouvant la reproductibilité de nos résultats. Cette reproductibilité a en fait également été vérifiée au cours de différentes autres séries d'expériences, mais avec des temps de comptage moins longs: les courbes obtenues présentent donc des barres d'erreur plus larges et ne sont pas présentées ici. Elles montrent cependant un comportement similaire.

Aux petits vecteurs d'onde ($q_{\parallel} < 2 \times 10^8\text{m}^{-1}$) on observe un accord parfait entre le signal et les prévisions du modèle d'ondes capillaires. On a un signal de surface. A grands vecteurs d'onde ($q_{\parallel} > 7 \times 10^9\text{m}^{-1}$) on a au contraire un signal de volume puisque l'on observe le pic de structure de l'eau. La profondeur de pénétration étant à présent $d_{\text{eff}} = 6.46\text{nm}$ pour $\theta_d > \theta_c$, c'est-à-dire environ cinq cent fois moins grande que pour $\theta_i = 4.6\text{mrad}$, le signal dû aux ondes sonores et le pic de structure sont beaucoup plus faibles, exactement en accord avec le calcul. Aux vecteurs d'ondes intermédiaires en revanche, le signal est plus élevé que la somme du signal de surface capillaire et du signal de volume théoriques. Cette diffusion supplémentaire ne peut provenir du volume puisque la courbe 5.6(a) montre que, à ces vecteurs d'onde, le spectre de diffusion du volume est blanc, exactement comme on s'y attend. Le surplus de signal provient donc de la surface, ce qui signifie que celle-ci montre à ces échelles des corrélations de densité latérales plus fortes que celles prévues par le simple modèle capillaire. Ceci est d'autant plus étonnant que, si l'on en croit les différentes améliorations du modèle consistant à introduire une coupure, on devrait au contraire observer une valeur du spectre moins élevée à grands vecteurs d'onde (voir section 1.3.3). Le spectre de diffusion obtenu rappelle en fait celui prédit par le modèle non local de K. Mecke (voir section 1.3.3). L'accord entre cette théorie et nos mesures sur l'eau est de fait excellent et sera discuté dans la section 5.2.3.

- $\theta_i \simeq 1\text{mrad} < \theta_c$

La dernière mesure présentée pour l'eau a été réalisée pour $\theta_i = 1\text{mrad}$ (figure 5.6(d)), dans l'espoir d'améliorer encore le rapport signal de surface/signal de volume (la profondeur de pénétration efficace n'est plus dans ce cas que de 4.56nm). En fait le flux est alors insuffisant, et malgré des temps de comptage prolongés, la précision que nous avons obtenue est beaucoup moins bonne que sur les courbes précédentes. Elle est néanmoins suffisante pour observer de nouveau les mêmes grandes lignes qu'à $\theta_i = 2\text{mrad}$: accord avec le modèle capillaire à faibles q_{\parallel} , observation du pic de structure provenant du signal de volume à la hauteur attendue à grands q_{\parallel} , et diffusion anormale par rapport à celle prévue par le modèle d'ondes capillaires aux vecteurs d'onde intermédiaires.

5.2.2 Pic de structure liquide

Si, pour chacun des trois angles d'incidence étudiés, on ramène les signaux de volume mesurés les uns sur les autres en s'aidant du calcul de I_c^v qui donne le rapport exact dans lequel ils se trouvent (voir figure 5.7), on constate que les trois pics de structure se superposent exactement (il est en fait difficile de conclure pour $\theta_i = 1\text{mrad}$ à cause des larges barres d'erreur). Ceci signifie que la structure du liquide n'est pas différente à 6.5nm (ni probablement à 4.6nm) de ce qu'elle est à $3\mu\text{m}$ sous la surface, c'est-à-dire dans le volume. Cette constatation n'est pas si étonnante, dans la mesure où la largeur de la région interfaciale, autrement dit la profondeur sur laquelle l'ordre positionnel des molécules a des chances d'être modifiée, est plutôt de l'ordre de quelques dixièmes de nm . Il a été montré qu'à basse température l'eau s'organise à la surface liquide/vapeur si un film de surfactant est présent (et que le réseau de ce dernier s'ajuste à celui de la glace), puisque les températures de solidification augmentent légèrement dans ce cas.^{157, 158} On sait également (voir chapitre 1), grâce à la spectroscopie infrarouge et aux simulations moléculaires, que les dipôles des molécules d'eau s'alignent à la surface. Cependant, dans tous ces cas, l'organisation ne

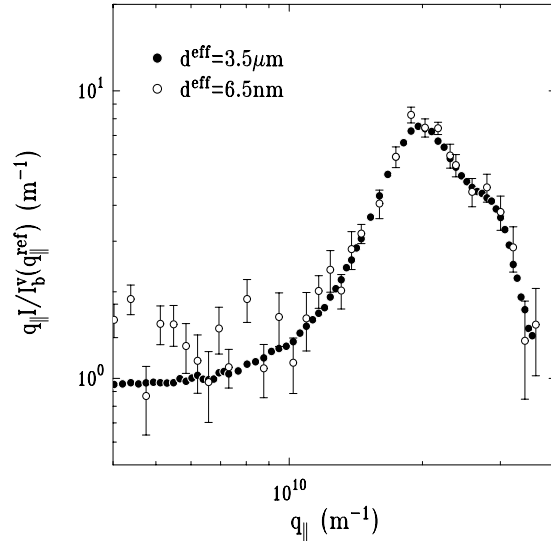
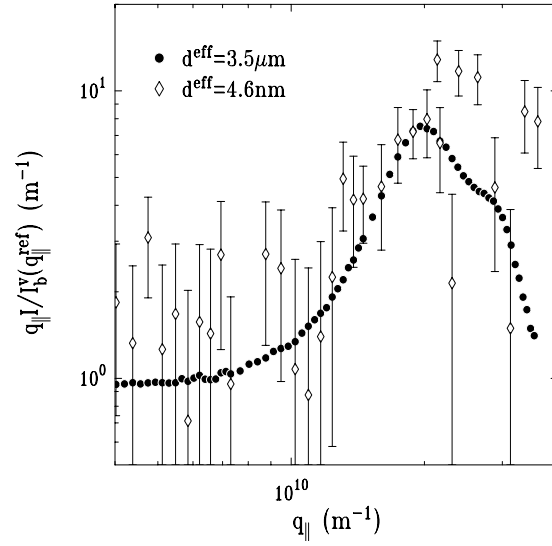
(a) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$ et $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$.(b) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$ et $\theta_i = 1.01 \text{ mrad}$.

FIG. 5.7 – Pic de structure de l'eau mesuré pour différentes incidences: $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$ (cercles pleins), $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$ (cercles vides) et $\theta_i = 1.01 \text{ mrad}$ (losanges vides). A chaque fois les profondeurs de pénétration effectives correspondantes sont indiquées sur la figure. Le signal est divisé par $I_b^v(q_||^{\text{ref}})$, valeur de l'intensité diffusée par les ondes sonores calculée pour $q_||^{\text{ref}} = 10^9 \text{ m}^{-1}$. Ceci permet de ramener toutes les bases des pics à 1. (a) Les pics de structure des couches d'épaisseurs $3.5 \mu\text{m}$ (temps de comptage par point $t = 1 \text{ min}$) et 6.5 nm ($t = 5 \text{ min}$) ne semblent pas présenter de différence au delà de $q_|| = 10^{10} \text{ m}^{-1}$. (b) Le signal enregistré à $\theta_i = 1.01 \text{ mrad}$ ($d_{\text{eff}} = 4.6 \text{ nm}$, $t = 6 \text{ min } 40 \text{ s}$) est trop bruité pour que l'on puisse conclure. Il est environ 6 fois moins intense que le signal enregistré à $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$ (car le flux lumineux reçu par la surface diminue avec l'angle d'incidence), et il aurait donc fallu compter au moins 30 min par point pour pouvoir espérer avoir la même précision.

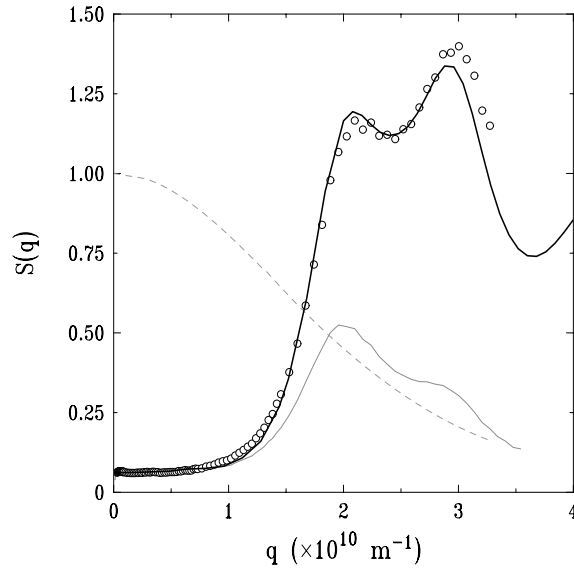


FIG. 5.8 – Comparaison entre le facteur de structure que nous mesurons pour $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$ (cercles), à une température de 25°C , et celui mesuré en transmission, à une température de 20°C (ligne noire continue, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, données tirées de la référence 3). La ligne grise continue représente notre mesure avant division par le facteur de forme moléculaire $\mathcal{F}(q)$ (représenté par une ligne grise en pointillés, tiré de la référence 3) et par le facteur de Lorentz. L'effet de la diffusion Compton, qui peut devenir non négligeable à grand angle, n'a pas été corrigé sur notre courbe. Ceci explique sans doute les légères différences observées entre notre courbe et celle de la référence 3.

porte que sur quelques épaisseurs moléculaires. Il paraît donc normal que nous ne l'observions pas dans notre cas, car si elle existe elle est trop faible pour que notre expérience puisse la détecter. De tels effets d'organisation à l'interface liquide/vapeur peuvent en revanche être observés sur des métaux liquides, les pics de structure de surface étant dans ce cas clairement différents du pic de structure de volume.^{140,159}

Le facteur de structure de l'eau peut être tiré de ces mesures, et comparé avec celui mesuré en transmission (voir section 1.5). Pour cela il faut diviser le signal de volume mesuré par le facteur de forme des molécules et par le facteur de Lorentz. Le résultat obtenu est montré figure 5.8. On a utilisé pour ce faire le facteur de forme de la molécule d'eau donné dans la référence 3. Le facteur de structure que nous mesurons est bien en tous points similaire à celui qui a été mesuré par Narten *et coll.* depuis 1970. Ceci prouve que notre expérience de diffusion à grand angle est fiable, puisqu'elle permet de mesurer avec une bonne précision le pic de structure liquide (et ce en diffusion de surface, c'est-à-dire pour une épaisseur de fluide quelques μm , à comparer avec les quelques mm utilisés habituellement en transmission). Bien sur ceci est rendu possible uniquement par le flux extrêmement intense que nous avons à notre disposition.

5.2.3 Variation de la tension de surface avec l'échelle

Calcul de $\gamma(q_{\parallel})$

Une fois soustraite la partie du signal I^v provenant du volume (que l'on sait calculer et mesurer jusqu'au pic de structure, et mesurer sur le pic de structure), il reste un signal de surface légèrement supérieur au signal I_c^s prévu par le modèle d'ondes capillaires. Puisque cette différence provient de corrélations de densité à la surface, on peut la prendre en compte en considérant une énergie de surface effective $\gamma(q_{\parallel})$ variant avec q_{\parallel} , c'est-à-dire avec l'échelle. $\gamma(q_{\parallel})$ est l'énergie qu'il faut fournir à l'interface pour la déformer selon un mode de vecteur d'onde q_{\parallel} de manière à ce que sa surface augmente d'une unité. Ce n'est donc pas une tension de surface au sens où on la définit habituellement puisqu'elle dépend de la manière dont on déforme l'interface. Le signal de surface étant proportionnel à $1/\gamma$ (voir (5.2)), on

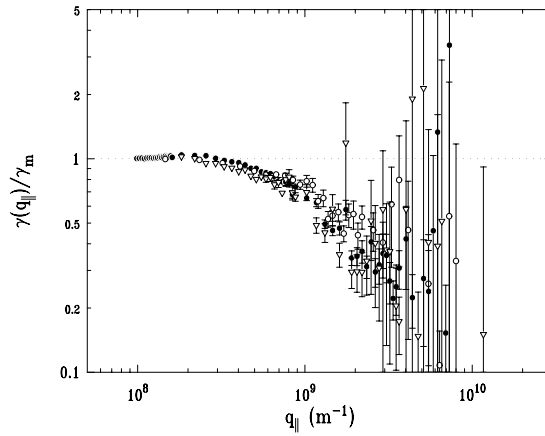


FIG. 5.9 – Tensions de surface effectives $\gamma(q_{\parallel})$ tirées de nos différentes expériences: $\theta_i = 2.01\text{mrad}$ (cercles pleins), $\theta_i = 1.93\text{mrad}$ (cercles) et $\theta_i = 1.01\text{mrad}$ (triangles). La bosse observée à faible q_{\parallel} pour $\theta_i = 2.01\text{mrad}$ est simplement due à la coupure de résolution à q_{\parallel}^c dont la forme exacte est imparfaitement décrite par notre calcul: c'est donc un effet non physique.

peut calculer $\gamma(q_{\parallel})$ en écrivant:

$$\gamma(q_{\parallel})/\gamma_m = \frac{I_c^s(q_{\parallel})}{I(q_{\parallel}) - I_c^v(q_{\parallel})}, \quad (5.3)$$

où $\gamma_m = \gamma(q_{\parallel} = 0)$ est la valeur de la tension de surface mesurée à l'échelle macroscopique. Rappelons que la valeur calculée I_c^v du signal de volume, est exactement égale à la valeur mesurée.

Allure de $\gamma(q_{\parallel})$

L'allure de la tension de surface $\gamma(q_{\parallel})$ que nous mesurons pour chacune des trois incidences en dessous de l'angle critique est montrée figure 5.9. Bien que celles-ci soient bruitées, il paraît clair que l'on observe sur ces trois courbes le même effet dominant, à savoir une diminution de la tension de surface avec q_{\parallel} , peut-être suivi d'une augmentation à plus grand q_{\parallel} . Cette diminution est loin d'être négligeable puisqu'il semble que $\gamma(q_{\parallel}) \simeq \gamma_m/5$ au minimum qui est atteint pour q_{\parallel} de l'ordre de quelques nm^{-1} . Ceci prouve que le premier terme du développement de $\gamma(q_{\parallel})$ est négatif et non positif comme le prédisait la plupart des théories d'ondes capillaires. Un tel effet est prédit en revanche par la théorie non locale de K. Mecke,²⁹ et par les simulations moléculaires effectuées par J. Stecki et S. Toxvaerd.⁴⁰

Comparaison de l'expérience avec le modèle non local

Il est possible de comparer nos résultats avec les prédictions du modèle non local de K. Mecke. Dans ce modèle la forme de la courbe $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_m$ dépend uniquement d'un paramètre moléculaire r_0 (de l'ordre du diamètre entre deux molécules, il faut le prendre égal à 1nm pour bien rendre compte de nos courbes expérimentales), de la longueur de cohérence ξ (qui dans un liquide et loin du point critique est du même ordre que la distance entre deux molécules, la valeur $\xi = 3.3\text{\AA}$ permet un bon accord avec nos résultats), et du coefficient de couplage C_H entre la déformation du profil intrinsèque de l'interface et sa courbure. Tous les autres paramètres, par exemple la force des interactions moléculaires et la forme exacte du potentiel rentrent en compte dans le calcul de γ_m mais pas dans la forme de $\gamma(q_{\parallel})/\gamma_m$. L'universalité du comportement de $\gamma(q_{\parallel})$ vient du fait que ce sont les interactions à longue portée qui, dans ce modèle, gouvernent le comportement de l'énergie de surface effective avant la coupure moléculaire, et que toutes les interactions dites de van der Waals, c'est-à-dire toutes les interactions intermoléculaires dans les liquides usuels, ont un potentiel décroissant en $1/r^6$ à grande distance. L'influence de r_0 , ξ et C_H est résumée sur la figure 5.10. On voit en particulier (figure 5.10(a)) que si l'on n'introduit pas de déformation du profil intrinsèque de l'interface lorsque celle-ci est courbe ($C_H = 0$) on n'obtient pas de coupure moléculaire (les

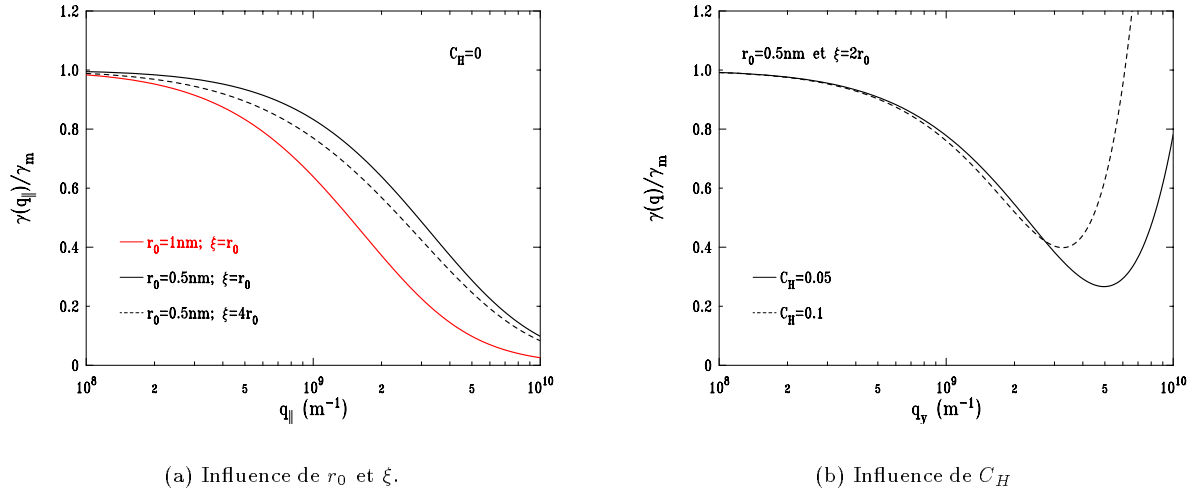


FIG. 5.10 – Influence de différents paramètres sur les résultats la tension de surface effective prévue par le modèle non local. (a) Influence du diamètre moléculaire r_0 et de la longueur de corrélation ξ dans le liquide. Ici C_H a été fixé à 0 de sorte qu'il n'y a pas de couplage entre la déformation du profil intrinsèque et la courbure de l'interface. On n'observe donc pas de coupure moléculaire. (b) Influence du paramètre de couplage C_H entre la déformation du profil intrinsèque et les fluctuations de hauteur de l'interface. Plus C_H est élevé et plus cette coupure a lieu tôt.

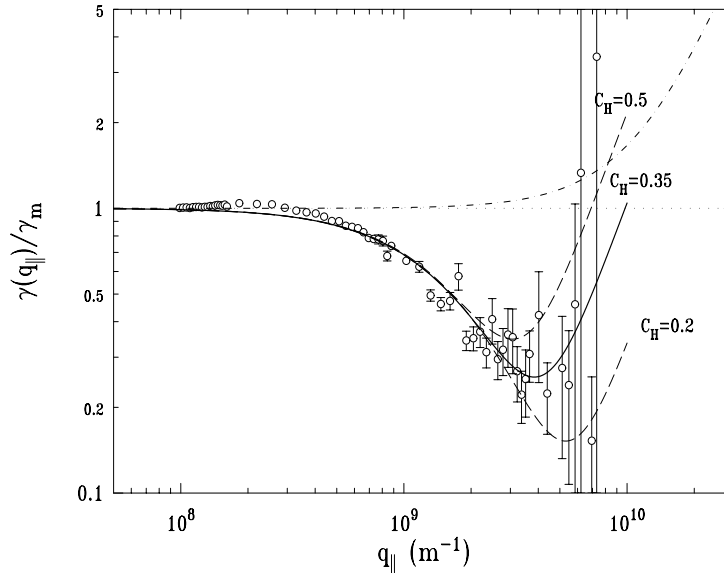


FIG. 5.11 – Comparaison entre nos expériences pour $\theta_i = 2.01 \text{ mrad}$ (cercles) et le modèle non-local de K. Mecke (lignes continues, $r_0 = 1 \text{ nm}$, $\xi = r_0/3$, chaque ligne correspond à une valeur différente du paramètre de couplage C_H , indiquée sur la figure). La ligne horizontale en pointillés fins représente la prévision d'un modèle capillaire simple (tension de surface constante) et la ligne mixte celle d'un modèle capillaire renormalisé par couplage de modes.

simulations moléculaires de J. Stecki sont effectuées en supposant que le profil intrinsèque n'est jamais déformé, il obtient en conséquence seulement une décroissance de la tension de surface effective, mais pas de coupure moléculaire). La valeur du paramètre C_H est la seule véritable inconnue de la théorie (on sait néanmoins qu'il est compris entre 0 et 1) et l'expérience devrait donc permettre de l'estimer.

La comparaison de nos mesures (cercles) avec trois courbes théoriques (lignes continues) calculées par K. Mecke pour trois différentes valeurs de C_H est faite sur la figure 5.11. On voit que l'accord entre théorie et expérience dans la partie qui ne dépend pas de C_H est remarquable, tandis que dans la partie qui aurait pu permettre d'estimer C_H l'erreur expérimentale est trop grande pour pouvoir donner une autre estimation que $0.2 < C_H < 0.5$. On voit qu'une valeur de C_H de cet ordre redonne qualitativement à grand $q_{||}$ le même comportement que celui prédit par le couplage de modes (ligne en pointillés mixtes).

Le point important est bien sur que notre mesure de la tension de surface effective de l'eau est parfaitement décrite par ce modèle, à la fois qualitativement et quantitativement, et par aucun autre modèle disponible. Ceci est la preuve que le comportement dominant lorsque $q_{||}$ augmente est d'abord une diminution de la tension de surface, seulement ensuite suivie d'une augmentation (coupure moléculaire), et que cet effet est très certainement dû aux forces électrostatiques à longue portée, qui régissent donc la structure de l'interface aux échelles nanométriques.

5.3 Résultats obtenus pour d'autres liquides

L'eau étant à plusieurs points de vue très spécifique nous avons voulu mesurer le spectre des fluctuations de hauteur de l'interface liquide/vapeur pour différents autres liquides et vérifier si nous obtenions également une diminution de la tension de surface à petite échelle. Nous avons choisi pour cela des liquides aux propriétés très diverses: l'éthylène glycol, un liquide polaire comme l'eau mais dont les molécules sont beaucoup plus grosses, le tétrachlorure de carbone, un liquide apolaire avec des molécules tétraédriques, et l'hexadécane, un liquide polaire avec des molécules allongées.

5.3.1 Éthylène glycol

Nous avons mesuré le spectre des fluctuations de hauteur de l'éthylène glycol, à une température régulée à $T = 5^\circ C$. Les différents paramètres de l'éthylène glycol à cette température sont donnés dans le tableau 5.1.4.

Nous avons effectué deux mesures: l'une au dessus de l'angle critique à $\theta_i = 4.61 mrad$, et l'autre en dessous de l'angle critique à $\theta_i = 1.93 mrad$. Les résultats obtenus sur ce liquide sont rassemblés sur la figure 5.12.

Le rapport signal sur bruit obtenu lors de cette expérience était bon, comparable à celui obtenu pour l'eau, comme le montre la figure 5.12(a). En revanche une perte de faisceau d'électrons a occasionné un arrêt lors de la mesure de la courbe pour $\theta_i = 4.61 mrad$ (indiqué par une flèche sur la figure 5.12(a)), et très certainement un désalignement du faisceau. Ceci s'est traduit par une perte d'intensité après la réinjection, comme on peut le voir sur la figure. Nous avons choisi de garder cette mesure en la raccordant à celle effectuée avant la perte du faisceau, obtenant ainsi la courbe de diffusion présentée sur la figure 5.12(b).

On observe, sur cette figure de diffusion provenant majoritairement du volume, un mauvais accord avec le calcul à faible vecteurs d'onde, dû certainement à la non soustraction du bruit de fond qui est alors pénalisante. Le pic de structure est clairement visible, sa forme est différente de celle du pic de structure de l'eau. Il s'étend notamment jusqu'à des vecteurs d'onde plus faibles que celui de l'eau.

La figure de diffusion en dessous de l'angle critique ($\theta_i = 1.93 mrad$) est présentée figure 5.12(c). Elle montre clairement, comme celle de l'eau, une diffusion plus élevée que celle prévue par le simple modèle capillaire aux transferts de vecteur d'onde de l'ordre de $10^9 m^{-1}$. Ceci reste vrai quelle que soit la méthode employée pour estimer le signal de volume: en soustrayant en signal le calcul de la diffusion par les ondes sonores (traits gras), ou en lui soustrayant la diffusion par le volume mesurée au dessus

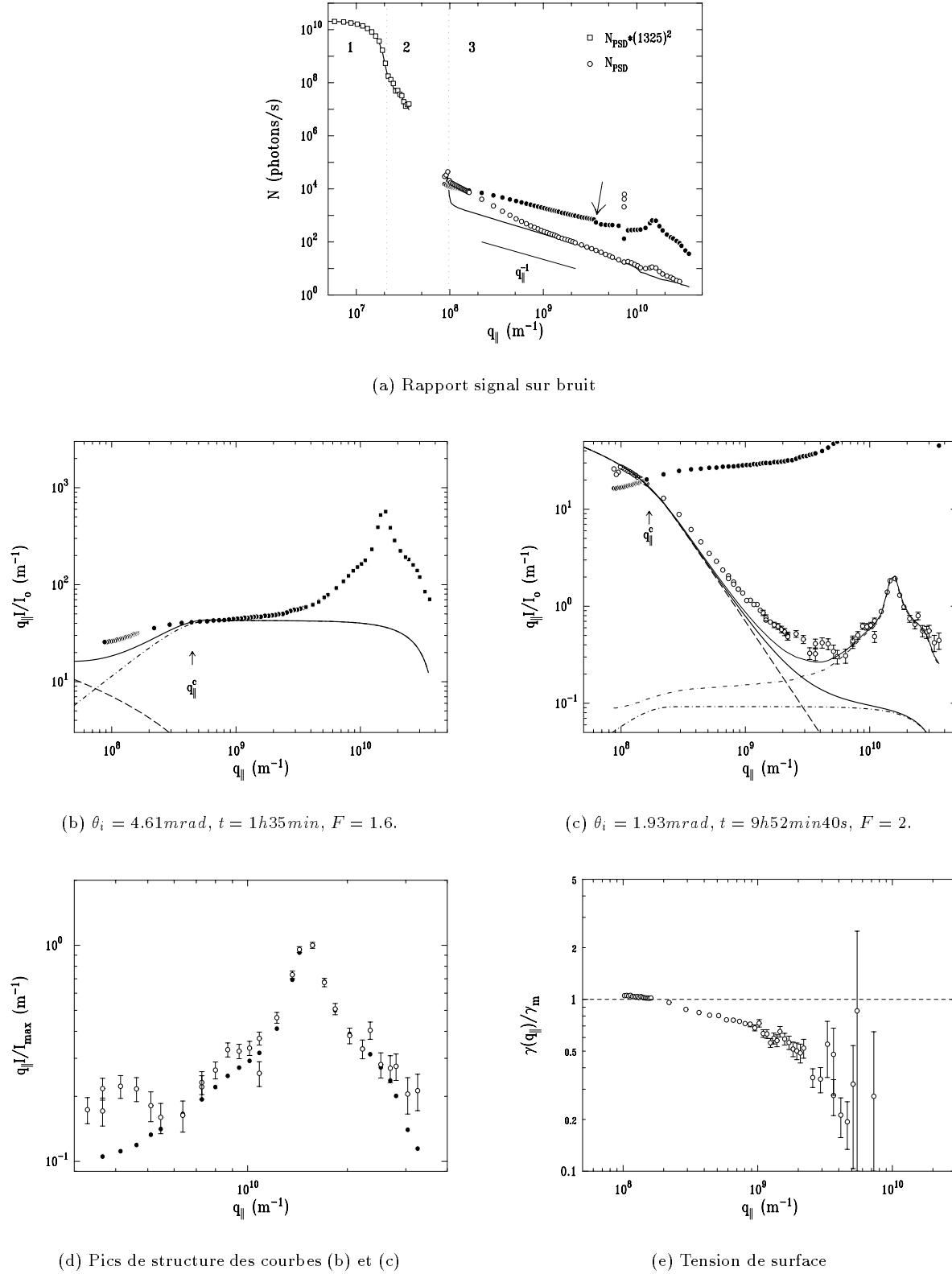


FIG. 5.12 – Résultats obtenus sur l'éthylène glycol. (a) Le rapport signal sur bruit est bon dans la région 3, semblable à celui obtenu sur l'eau. Le faisceau a été perdu à l'endroit indiqué par la flèche causant une perte d'intensité. (b) Diffusion pour une incidence $\theta_i = 4.61 \text{ mrad} > \theta_c$. Les points mesurés avant la perte du faisceau sont indiqués par des cercles, tandis que ceux mesurés après la perte du faisceau sont indiqués par des carrés. Ces derniers ont été multipliés par un facteur 2.5 supplémentaire afin de compenser la perte d'intensité occasionnée par l'interruption. (c) Diffusion pour une incidence $\theta_i = 1.93 \text{ mrad} < \theta_c$. (d) Comparaison des pics de structure obtenus aux deux différentes incidences. (e) Tension de surface en fonction de q_{\parallel} calculée à partir des courbes (b) et (c) (voir texte).

de l'angle critique (traits fins). Dans ce dernier cas, l'intensité du signal de volume est réglée non pas en l'ajustant sur le calcul à faible vecteurs d'onde comme pour l'eau car le calcul paraît beaucoup trop bas (mauvaise estimation de la compressibilité en surface), mais en ajustant les sommets des pics de structure l'un sur l'autre. Ceci est justifié par la figure 5.12(d) où l'on peut voir que la forme de ces deux pics est très semblable, ce qui semble exclure le fait que le pic de surface soit plus intense que le pic de volume.

On choisit comme dans le cas de l'eau de prendre en compte la sur-diffusion observée par une tension de surface effective dépendant de l'échelle. On la calcule de la même manière que pour l'eau, mais en soustrayant cette fois non pas le signal de volume calculé qui semble être trop faible, mais le signal de volume mesuré qui tient compte lui du pic de structure s'étendant jusqu'aux faibles vecteurs étudiés. On obtient alors la tension de surface effective présentée figure 5.12(e), qui montre la même diminution que dans le cas de l'eau.

5.3.2 Tétrachlorure de carbone

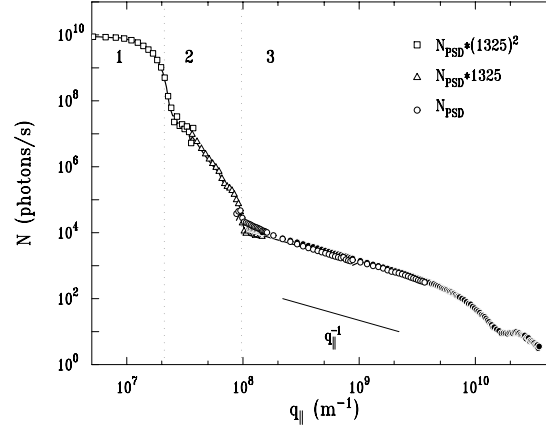
Dans le cas du tétrachlorure de carbone, que nous avons étudié à $T = -3.5^\circ\text{C}$ (les valeurs des paramètres correspondants sont données dans le tableau 5.1.4) le rapport signal sur bruit était, comme on peut le constater figure 5.13(a), très mauvais. Ceci est dû à la forte pression de vapeur du CCl_4 qui a entraîné une très forte diffusion des rayons x dans le mélange d'hélium et de CCl_4 se trouvant au dessus du liquide. D'autre part, la recondensation du liquide sur les rebords intérieurs de la cuve, que le faisceau frôle à très faible incidence, nous a plusieurs fois obligé à interrompre l'expérience pour sécher ce rebord. Les résultats obtenus sont donc moins complets que pour les deux précédents liquides. Ils restent cependant intéressants.

La figure 5.13(b) présente le signal mesuré pour $\theta_i = 4.61\text{mrad}$, bruit de fond non soustrait (carrés), et bruit de fond soustrait (cercles). Le signal non soustrait est, pour $q_{\parallel} < 10^{10}\text{m}^{-1}$, dû majoritairement à la diffusion dans la vapeur de CCl_4 au dessus de la cuve (qui constitue dans ce cas l'essentiel du bruit de fond à cause de la pression de vapeur élevée du liquide, voir tableau 5.1.4), tandis que pour $q_{\parallel} > 10^{10}\text{m}^{-1}$ il est certainement dû à la diffusion dans le volume du liquide. La diffusion dans le gaz peut être modélisée en première approximation par la diffusion par des molécules sphériques indépendantes de rayon $r = 2.25\text{\AA}$ (la distance $C - Cl$ étant de 1.766\AA), qui se ramène au carré du facteur de forme d'une sphère, donné par :

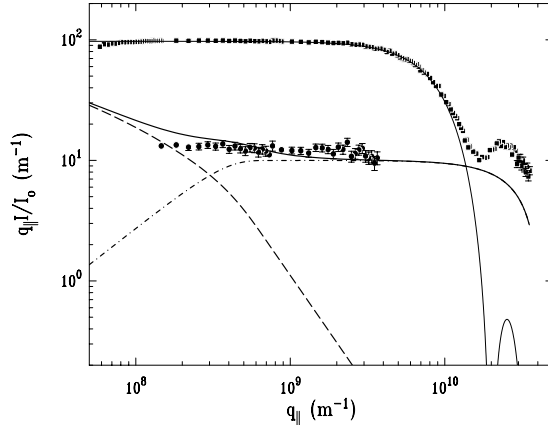
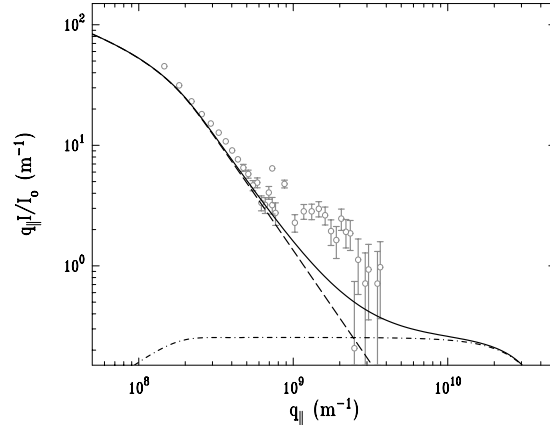
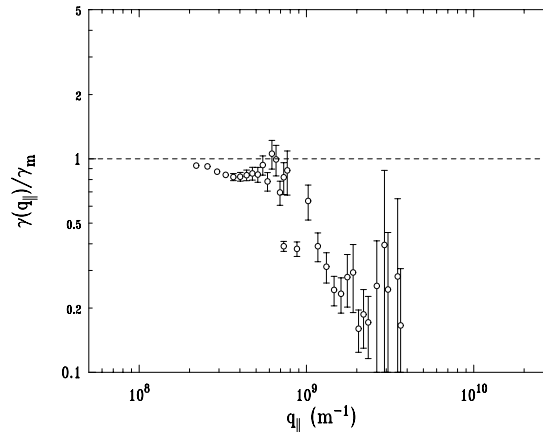
$$\mathcal{F}^2(\mathbf{q}) = \left\{ \left(\frac{3}{qR} \right)^3 [\sin(qR) - qR \cos(qR)] \right\}^2. \quad (5.4)$$

Ce calcul (trait noir fin sur la figure 5.13(b)) correspond jusque vers $q_{\parallel} = 10^{10}\text{m}^{-1}$ avec la mesure. Le signal pour $q_{\parallel} > 10^{10}\text{m}^{-1}$ correspond soit à une diffusion par des molécules tétrahédriques plutôt que sphériques, soit à de la diffusion par le volume du liquide. Cette deuxième possibilité est suggérée par le fait que le signal se trouve juste au dessus du signal de diffusion par les ondes sonores dans le liquide (ligne en pointillés mixtes), et que le pic observé à $q_{\parallel} = 2.4 \times 10^{10}\text{m}^{-1}$ correspond à pic de structure liquide signalé dans la référence 46 (où il est numéroté 4). Trois autres pics de structure, noyés ici dans le bruit de fond, se trouvent à plus faibles valeurs de q_{\parallel} ($q_{\parallel} \simeq 7 \times 10^9\text{m}^{-1}$, $q_{\parallel} = 1.2 \times 10^{10}\text{m}^{-1}$ et $q_{\parallel} = 1.6 \times 10^{10}\text{m}^{-1}$).^{46, 47} Dans le domaine où le bruit de fond a été mesuré (jusque vers $q_{\parallel} = 4 \times 10^9\text{m}^{-1}$), il est possible de le soustraire au signal: la courbe obtenue (cercles) semble être en bon accord avec le calcul de diffusion par la surface et les ondes sonores dans le volume du liquide (ligne noire grasse).

Le signal de diffusion à $\theta_i = 1.93\text{mrad}$ (bruit de fond soustrait) est présenté figure 5.13(c). Remarquons que pour celui-ci, aucun ajustement en hauteur n'a été fait ($F = 1$): la vapeur de CCl_4 étant dense, le faisceau direct mesuré avait une intensité plus faible (ceci peut se voir en comparant les figures 5.4 et 5.13(a) par exemple), et le PSD n'a pas saturé. Notre normalisation est dans ce cas correcte et il n'est pas besoin de facteur supplémentaire pour ajuster la courbe sur le calcul. Encore une fois, une diffusion supérieure à celle attendue avec les modèle d'ondes capillaires est observée. La tension de surface effective qui en résulte est donnée figure 5.13(d). Elle est bruitée, et n'a pas été mesurée sur un large domaine de transferts de vecteur d'onde. Elle présente néanmoins une importante diminution de γ avec q_{\parallel} , en accord avec les résultats obtenus sur les deux liquides précédents. L'oscillation à faible q_{\parallel} que l'on observe sur



(a) Rapport signal sur bruit

(b) $\theta_i = 4.61 \text{ mrad}$, $t = 1 \text{ h } 10 \text{ min } 10 \text{ s}$, $F = 1$.(c) $\theta_i = 1.93 \text{ mrad}$, $t = 4 \text{ h } 11 \text{ min}$, $F = 1$.

(d) Tension de surface

FIG. 5.13 – Résultats obtenus sur le tétrachlorure de carbone. (a) Le rapport signal sur bruit est cette fois très mauvais, à cause de la tension de vapeur élevée et de la forte densité moléculaire du CCl_4 . (b) Diffusion pour une incidence $\theta_i = 4.61 \text{ mrad} > \theta_c$: signal non soustrait (carrés) et signal soustrait (cercles). Les lignes grasses pointillées, mixtes, et continues représentent respectivement, comme sur les autres figures, les signaux de surface, de volume (ondes sonores) et leur somme, tandis que la ligne continue fine représente la diffusion par des molécules sphériques indépendantes du rayon $r = 2.25 \text{ \AA}$. (c) Diffusion pour une incidence $\theta_i = 1.93 \text{ mrad} < \theta_c$. (d) Tension de surface en fonction de $q_||$ calculée à partir de la courbe (b) et du calcul.

la figure 5.13(d) est certainement due à une mauvaise soustraction du bruit de fond dans cette zone, les barres d'erreur étant élevées, et la dispersion des mesures importante à cet endroit précis.

5.3.3 Hexadécane

Les mesures sur l'hexadécane ont été effectuées à $T = 20^\circ\text{C}$ (voir tableau 5.1.4 pour les paramètres du liquide à cette température). Les résultats obtenus sur l'hexadécane sont incomplets, car les mesures ont débutées alors que notre temps de faisceau touchait à sa fin. Une perte de faisceau (indiquée par une flèche sur la figure 5.14(a) qui montre le rapport signal sur bruit) a de plus ralenti la mesure. On voit sur la figure que cette perte de faisceau, qui a duré plusieurs heures, a permis une réduction du bruit de fond: l'atmosphère sous le couvercle de la cuve n'était pas complètement saturée en hélium au début de la mesure. Le bruit de fond n'a en fait cessé de diminuer pendant toute la mesure, ainsi que le montrent les divers décrochements visibles figure 5.14(a). Ceux-ci correspondent à une interruption de la mesure du bruit de fond (afin de mesurer le signal). Lorsque que la mesure du bruit de fond était reprise, celui-ci avait diminué. En prenant en compte cette diminution (c'est-à-dire en soustrayant un bruit de fond ramené à ce qu'il était au moment de la mesure du signal) on obtient le signal de la figure 5.14(b) ($\theta_i = 1.93\text{mrad}$). Il n'est malheureusement pas possible de savoir pour l'instant quelle est la contribution exacte du signal de volume, puisque nous n'avons pas eu le temps de mesurer le signal au dessus de l'angle critique. Il est cependant probable que jusque vers $q_{\parallel} = 2 \times 10^9\text{m}^{-1}$ au moins, le signal provienne majoritairement de la surface et des ondes sonores dans le liquide que l'on sait calculer. La tension de surface effective tirée de cette mesure est donnée figure 5.14(c). Il est cette fois certain que des effets de structure se mêlent aux effets propres de diminution de la tension de surface puisque le pic de structure dont on commence certainement à voir la base à grands q_{\parallel} sur la figure 5.14(b) n'a pas été soustrait. Cependant on observe une nouvelle fois sans ambiguïté une diminution de la tension de surface effective avec q_{\parallel} .

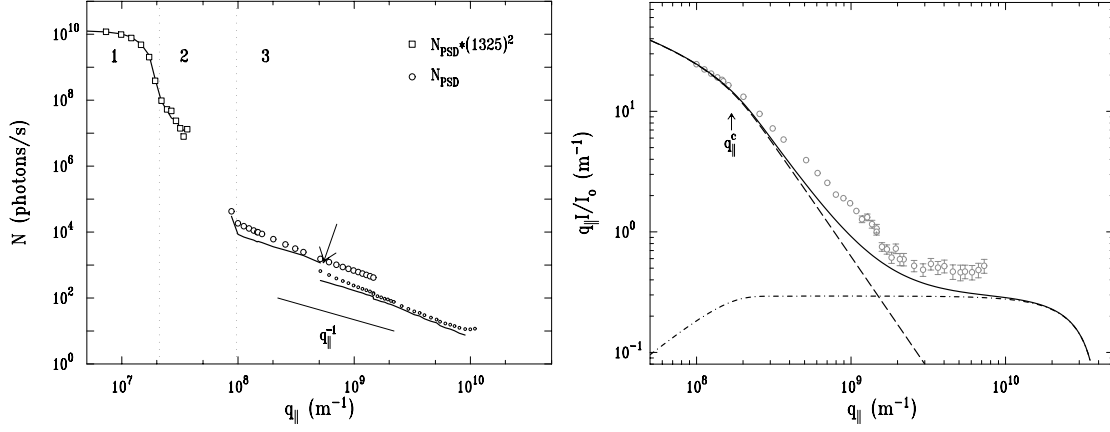
5.3.4 Comparaison des résultats sur les différents liquides

Les tensions de surface effectives que nous avons mesurées sur les différents liquides sont redonnées figure 5.15, et comparées avec celle de l'eau. On peut conclure de cette figure que l'effet de diminution de la tension de surface avec l'échelle n'est pas obtenu uniquement pour un liquide particulier mais semble être un effet universel des surfaces liquides. Ceci est en accord avec la théorie de K. Mecke qui prévoit cet effet pour tous les liquides possédant des interactions de van der Waals à longue portée. La forme des courbes diffère cependant d'un liquide à l'autre, encore une fois en accord avec la théorie qui prévoit une dépendance à la taille de molécules (plus la molécule est grosse plus l'effet se fait ressentir à faible q_{\parallel}).

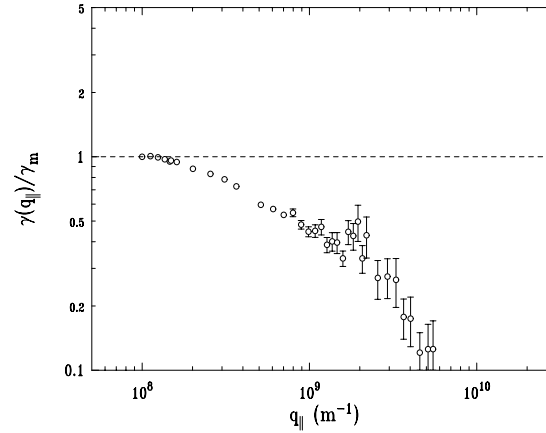
Conclusion

Les conclusions de cette série d'expériences sont les suivantes:

- Lorsque l'on se rapproche des échelles moléculaires, il n'est plus possible de considérer la tension de surface γ comme constante: nos mesures montrent que $\gamma(q_{\parallel})$ commence par diminuer avec q_{\parallel} , avant probablement d'augmenter.
- Cette effet semble être universel à l'interface liquide/vapeur. En effet nous l'avons observé sur quatre liquides différents (eau, éthylène glycol, tétrachlorure de carbone et hexadécane).
- La diminution de γ observée est loin d'être négligeable: en fait il semble que vers $q_{\parallel} \simeq 2 \times 10^9\text{m}^{-1}$ (selon les liquides) les fluctuations de l'interface puissent être jusqu'à dix fois plus importantes que ce que laissait penser une théorie capillaire avec γ constant. Ceci pourrait amener à une reconsidération de divers processus interfaciaux en physique, en chimie ou en biologie.
- La plupart des théories destinées à améliorer le modèle d'ondes capillaires ont essayé jusque là d'introduire une coupure moléculaire afin de faire disparaître ses divergences ultraviolettes, c'est-à-dire de montrer que γ divergeait à grand q_{\parallel} . Ces théories passent en fait à côté du premier effet dominant que nous observons et qui est une diminution de γ .

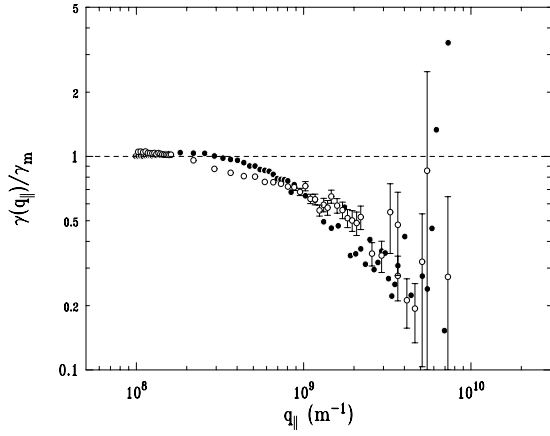


(a) Rapport signal sur bruit

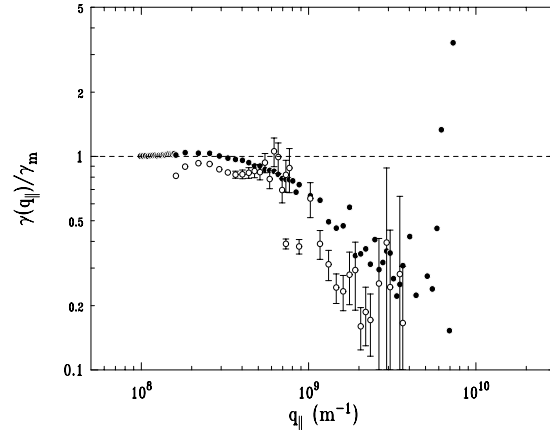
(b) $\theta_i = 1.93 \text{ mrad}$, $t = 3\text{h}43\text{min}40\text{s}$, $F = 2.5$.

(c) Tension de surface

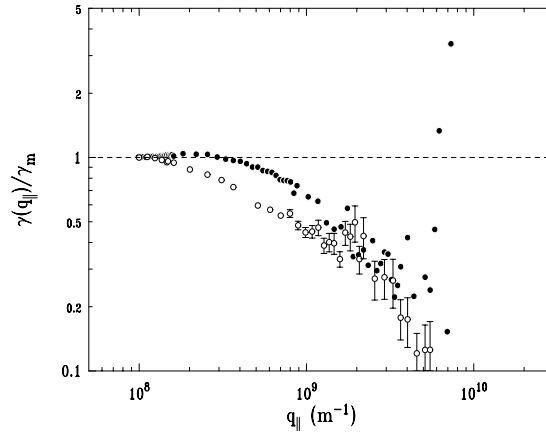
FIG. 5.14 – Résultats obtenus sur l'hexadécane. (a) Le rapport signal sur bruit est correct. Lors de cette mesure le faisceau d'électron a été perdu durant une mesure de bruit de fond (à l'endroit indiqué par la flèche), et il n'a pas été possible de travailler pendant plusieurs heures. Les grands symboles représentent les mesures effectuées avant la perte du faisceau et les petits symboles celles effectuées après. On voit que l'attente a permis à la circulation d'hélium de réduire considérablement le bruit de fond, d'où un rapport signal sur bruit encore meilleur. (b) Signal de diffusion ($\theta_i = 1.93 \text{ mrad} > \theta_c$). (d) Tension de surface en fonction de $q_{||}$ calculée à partir de la courbe (b) et du calcul.



(a) Comparaison des résultats obtenus sur l'éthylène glycol et sur l'eau



(b) Comparaison des résultats obtenus sur le tétrachlorure de carbone et sur l'eau.



(c) Comparaison des résultats obtenus sur l'hexadécane et sur l'eau

FIG. 5.15 – Comparaison des différentes mesures de $\gamma(q_{\parallel})$ effectuées. (a) Éthylène glycol (cercles) et eau (cercles pleins). (b) Tétrachlorure de carbone (cercles) et eau (cercles pleins). (c) Hexadécane (cercles) et eau (cercles pleins). Les barres d'erreurs de $\gamma(q_{\parallel})$ pour l'eau ne sont pas rappelées.

- La diminution de q_{\parallel} est prédite en revanche par la théorie non-locale de K. Mecke,²⁹ et elle est observée sur les simulations moléculaires de J. Stecki.⁴⁰ Dans le premier cas elle provient directement de la non-localité (longue portée) des interactions de van der Waals dans le liquide. Les simulations moléculaires dont il est question mettent elles aussi en jeu des interactions non-locales. Il est donc logique de conclure que ce sont les interactions à longue portée qui dominent la structure des interfaces liquides aux échelles nanométriques.

- La coupure moléculaire prédite par les théories capillaires renormalisées et par la théorie non-locale n'est pas clairement visible sur nos mesures. Ceci est lié au fait que le pic de structure apparaît dans le signal de volume plus ou moins au moment où l'on devrait commencer à observer la coupure moléculaire. Ceci restera vrai tant que la largeur de l'interface est de l'ordre de la distance intermoléculaire, c'est-à-dire tant que l'on sera loin du point critique. Il serait en conséquence très intéressant d'effectuer des mesures près du point critique, bien que cela implique d'importantes difficultés expérimentales (forte densité de vapeur en particulier). Ceci pourrait alors permettre d'évaluer, à travers le coefficient C_H , la force du couplage entre fluctuations de hauteur et distorsion du profil intrinsèque.

- Il est pour l'instant impossible de mesurer de tels spectres sur des interfaces liquide/liquide à cause du bruit de fond trop élevé. Il serait intéressant de voir si le même effet est observé.

Chapitre 6

Fluctuations de hauteur des films à l'interface eau/air

Introduction

Des expériences précédentes de diffusion diffuse dans le plan d'incidence,^{127,160} effectuées sur des films d'acide arachidique à l'interface eau/air, ont permis de mettre en évidence l'effet de la rigidité de courbure sur le spectre des fluctuations de hauteur. Il semblerait que, dans le cas où il n'y a pas d'ions dans la sous-phase, l'utilisation du hamiltonien proposé par W. Helfrich (équation (2.35)) permette de rendre compte du signal de diffusion observé. Il est possible d'obtenir la valeur du module de courbure par cette méthode. Cependant, la précision obtenue dépend de manière critique du transfert de vecteur d'onde maximal auquel on mesure la diffusion, qui est dans ce cas seulement de l'ordre de $5 \times 10^8 m^{-1}$. Pour cette raison, nous avons voulu mesurer le spectre des fluctuations de hauteur de films d'acides gras grâce à des expériences de diffusion diffuse hors du plan d'incidence. Les premiers résultats obtenus, sur l'acide béhénique dans différentes phases (phases L_2 , L'_2 , et S) à $T = 20^\circ C$, sont présentés dans ce chapitre.

6.1 Choix expérimentaux

La série d'expériences présentée ici a été réalisée sur la ligne Troika I à l'ESRF. L'énergie des photons incidents a été fixée à $8.035 keV$, valeur correspondant à une longueur d'onde $\lambda = 0.1543 nm$, et à un vecteur d'onde dans le vide $k_o = 4.07 \times 10^{10} m^{-1}$. L'angle d'incidence a été réglé à $\theta_i = 2.3 mrad$. Les tailles de fentes (voir figure 4.5 page 116) étaient: $w_i = 0.3 mm$, $h_i = 0.25 mm$, $w_c = 0.3 mm$, $w_d = 0.5 mm$. Le PSD grâce auquel le signal a été mesuré était divisé en 800 canaux, chacun d'une hauteur $h_d = 0.147 mm$. La distance cuve/détecteur valait $L_d = 840 mm$, et la distance entre les deux jeux de fente c et d du bras détecteur valait $L_c = 650 mm$. La cuve qui a été utilisée lors de ces expériences est une cuve rectangulaire recouverte de Téflon. Elle est équipée d'une barrière constituée d'un ruban de Téflon, permettant la compression des films déposées à l'interface (voir figure 2.1(a)). La pression de surface des films était mesurée grâce à une lame de Wilhelmy.

Le protocole expérimental utilisé est par ailleurs en tout point semblable à celui mis au point lors des expériences sur les liquides simples, et a déjà été détaillé au chapitre 5.

6.2 Influence de la rigidité sur la diffusion

Avant d'examiner les résultats obtenus, il est utile puisque l'on regarde des films, de discuter de l'influence que va avoir la rigidité sur le signal de diffusion.

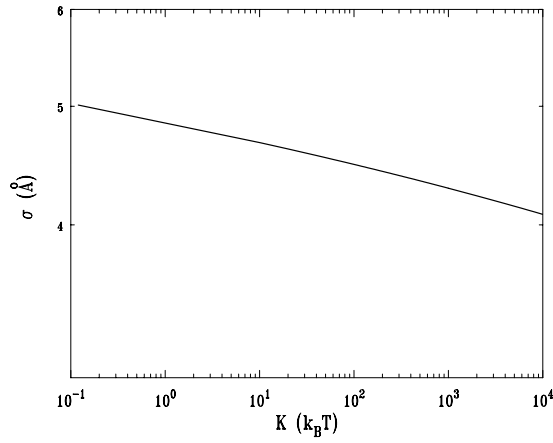
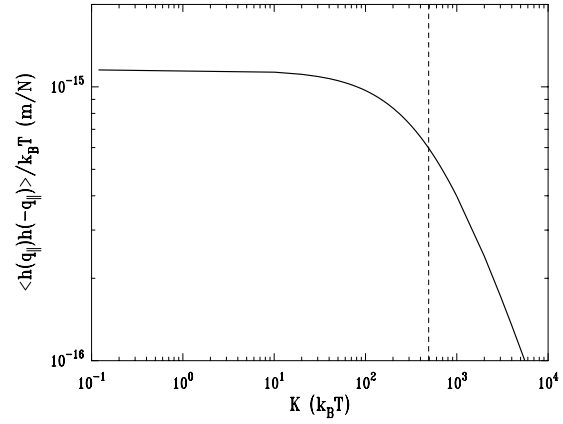
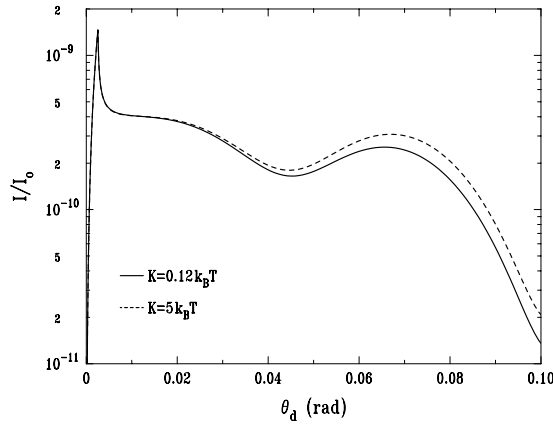
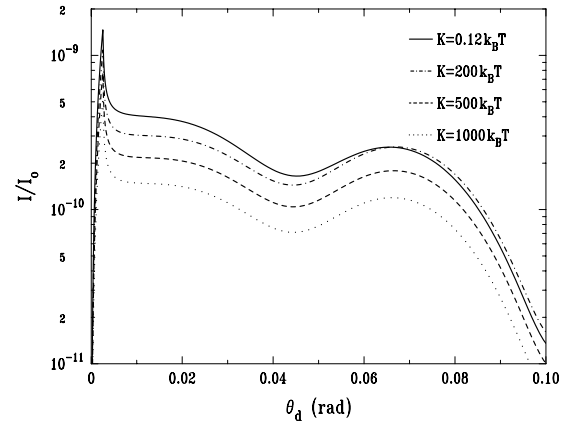
(a) Influence de K sur la rugosité(b) Influence de K sur le spectre des fluctuations

FIG. 6.1 – (a) Rugosité σ en fonction de K . (b) $\langle h(q_{\parallel})h(-q_{\parallel}) \rangle$ en fonction de K , pour $q_{\parallel} = 1.4 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. La ligne en pointillés indique la valeur $K = \gamma/q_{\parallel}^2$ à partir de laquelle la contribution de la rigidité devient plus importante que celle de la tension de surface. Pour les deux figures on a utilisé: $\gamma = 43 \text{ mN/m}$ et $\Delta\rho g = 9.81 \times 10^3 \text{ N/m}^3$.



(a)



(b)

FIG. 6.2 – Influence de la rigidité sur la diffusion hors du plan d'incidence ($q_{\parallel} = 1.4 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$) (a) $K = 0.12 k_B T$ et $K = 5 k_B T$. (b) $K = 0.12 k_B T$, $K = 200 k_B T$, $K = 500 k_B T$, et $K = 1000 k_B T$.

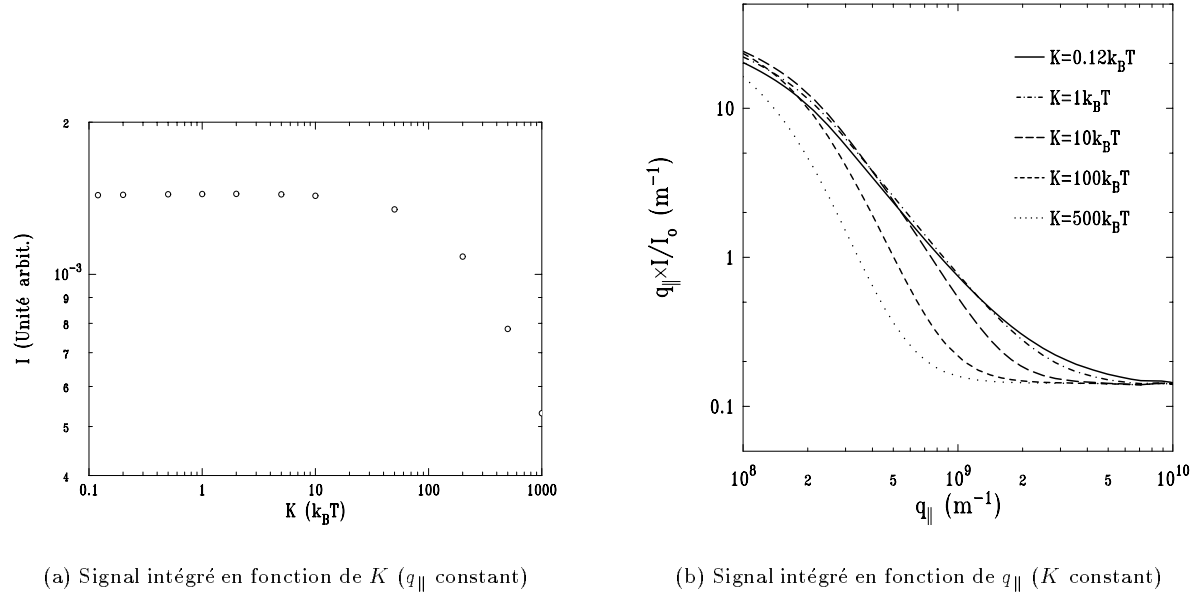


FIG. 6.3 – Signal mesuré sur l'ensemble du PSD. (a) Signal pour $\psi_d = 4 \text{ mrad}$ fixé, en fonction de K (calculé à partir de l'expression (3.55)). (b) Signal en fonction de $q_{||}$, représenté pour différentes valeurs de K .

6.2.1 Diffusion hors du plan d'incidence

L'influence de la rigidité sur la diffusion hors du plan d'incidence (mesurée sur la hauteur du PSD) est non triviale, car K intervient à la fois dans l'expression du spectre des fluctuations de hauteur $\langle h(q_{||})h(-q_{||}) \rangle$ (expression (2.37)), et dans celle de la rugosité de l'interface σ (expression (2.40)), dont le signal dépend aussi. Ceci est illustré sur la figure 6.1, où l'on peut voir qu'à la fois la rugosité et la valeur du spectre à un transfert de vecteur d'onde $q_{||}$ donné diminuent lorsque K augmente. Dans le cas du spectre des fluctuations, cette diminution ne devient importante que lorsque le terme de rigidité, $Kq_{||}^4$, est supérieur au terme de tension de surface, $\gamma q_{||}^2$, c'est-à-dire pour $K > \gamma/q_{||}^2 \simeq 500k_B T$.

Une diminution de la rugosité peut entraîner une augmentation du signal diffusé, à cause du facteur $\exp(-q_z^2 \sigma^2)$ qui entre en compte dans l'expression de la section efficace de diffusion (équation 3.55, page 91, avec $Q_{jz} \simeq Q_{kz} \simeq q_z$). Tant que K reste faible c'est cet effet qui domine, comme le montre la figure 6.2(a), où les courbes de diffusion attendues pour $K = 0.12k_B T$ et $K = 5k_B T$ sont présentées.

En revanche, lorsque K devient suffisamment grand (de l'ordre de la centaine de $k_B T$), c'est la diminution de la valeur du spectre en $q_{||}$ qui a la plus grande influence sur la section efficace, comme le montre la figure 6.2(b).

On peut également évaluer l'influence d'une variation de K sur la valeur du signal intégré sur toute la hauteur du PSD, à un transfert de vecteur d'onde donné. Ceci est montré sur la figure 6.3(a) (qui est à comparer avec la figure 6.1(b)). Jusque vers $K = 50k_B T$, le signal intégré reste à peu près constant. Ce n'est que pour $K > 50k_B T$ que l'on peut espérer observer une diminution du signal occasionnée par la rigidité du film. Cette valeur seuil dépend à la fois de la tension de surface et du transfert de vecteur d'onde $q_{||}$.

6.2.2 Diffusion dans le plan d'incidence

Lorsque l'on intègre le signal sur la hauteur du PSD, on ne considère plus la forme de la diffusion dans le plan vertical, et on n'est donc plus sensible à l'influence de la rugosité. On reste par contre très sensible à la valeur du spectre (comme le montre la figure 6.3(a), pour $q_{||}$ fixé). L'influence de la rigidité

sur l'allure du signal de diffusion dans le plan de la surface est montrée par le faisceau de courbes de la figure 6.3(b). Plus la rigidité est grande, plus cette influence se fait sentir à faible q_{\parallel} , et plus il va être facile de l'observer. Une faible rigidité, difficilement observable sur la hauteur du signal à faible q_{\parallel} sera en revanche visible à grand q_{\parallel} .

6.3 Diffusion hors du plan de la surface

Lorsqu'un film de surfactants se trouve à l'interface, sa structure doit être déterminée avant de commencer l'étude du spectre de diffusion. Pour cela, il faut utiliser l'information que donne la diffusion hors du plan d'incidence, pour laquelle la composante verticale du transfert de vecteur d'onde, q_z , varie. Il s'agit ici d'expériences de diffusion dans le plan de la surface, mais, à chaque angle ψ_d , le signal mesuré dans la *PSD* en fonction du canal est enregistré (on obtient alors ce que l'on appelle un "rodscan"). Nous avons choisi d'analyser le rodscan enregistré à $\psi_d = 0.23^\circ = 4\text{mrad}$. Cet angle est suffisamment grand pour que le bruit occasionné par le pied du faisceau direct soit négligeable, et suffisamment faible pour que le nombre de photons diffusés soit important. Ceci permet d'obtenir une bonne statistique, et donc une meilleure précision sur la détermination de la structure.

Cinq rodscans ($\psi_d = 4\text{mrad}$) sont montrés sur la figure 6.4, tous enregistrés sur une couche d'acide béhénique à 20°C , mais dans différentes phases ((a) phase L_2 , (b) phase L'_2 , (c) et (d) phase S) et à différentes pressions de surface.

6.3.1 Méthode de détermination de la structure et de la rigidité à partir des rodscans

Comme nous le verrons dans le chapitre 8, ces courbes renseignent non seulement sur les épaisseurs d_1 et d_2 et densités électroniques ρ_1 et ρ_2 des chaînes carbonées et des têtes polaires, mais aussi sur la présence éventuelles de trous dans la couche, ou bien d'îlots de collapse. Les trous et les îlots provoquent des fluctuations latérales de densité dont la diffusion s'amortit très vite lorsque θ_d augmente (voir les calculs du chapitre 3, et en particulier la figure 3.17(b) où sont comparées, en fonction de θ_d , la diffusion par des fluctuations de hauteur et par des fluctuations latérales de densité dues à des trous ou des îlots). Si l'on ne cherche qu'à obtenir l'information concernant la structure du film sans défaut, il faut donc uniquement considérer la partie des rodscans pour laquelle le signal des fluctuations de hauteur domine. L'étude détaillée faite au chapitre 8 sur le même système (acide béhénique à 20°C) et au même angle ψ_d de diffusion horizontale, montre que ceci est toujours le cas pour $\theta_d > 0.04\text{rad}$. L'ajustement des rodscans a donc été fait uniquement dans cette zone.

Deux sortes d'ajustements ont été réalisés. Les premiers ont été calculés à partir de l'expression de la section efficace (3.58), valable uniquement pour de faibles rigidités du film. Seuls les paramètres structuraux (épaisseurs et densités électroniques des chaînes carbonées et des têtes polaires) ont alors été variés, une rigidité de $K = 0.12k_B T$ (comme pour les interfaces simples) étant imposée. Lorsque cela s'est avéré nécessaire, un deuxième type d'ajustement a été réalisé, à partir de la l'expression (3.55) de la section efficace, valable quelle que soit la rigidité du film, et en supposant que la forme du spectre était celle obtenue à partir de hamiltonien de Helfrich. Nous avons alors à la fois laissé varier les paramètres structuraux et le module de courbure K .

6.3.2 Collapse

Pour les deux courbes en phase S de la figure 6.4(d) nous n'avons pas effectué d'ajustement: il est immédiatement visible que le film était "collapsé" lors de la mesure. En effet on observe des pics, ayant une périodicité très différente de celle des franges observés sur les rodscans enregistrés à plus basse pression de surface. On remarque que pour la même pression de surface ($\pi = 35\text{mN/m}$), il est possible d'obtenir un film non collapsé (figure 6.4(c), la partie gauche étant juste la signature de la présence d'îlots de collapse), ou bien un film collapsé (figure 6.4(d), les franges montrent qu'il existe une tricouche étendue à

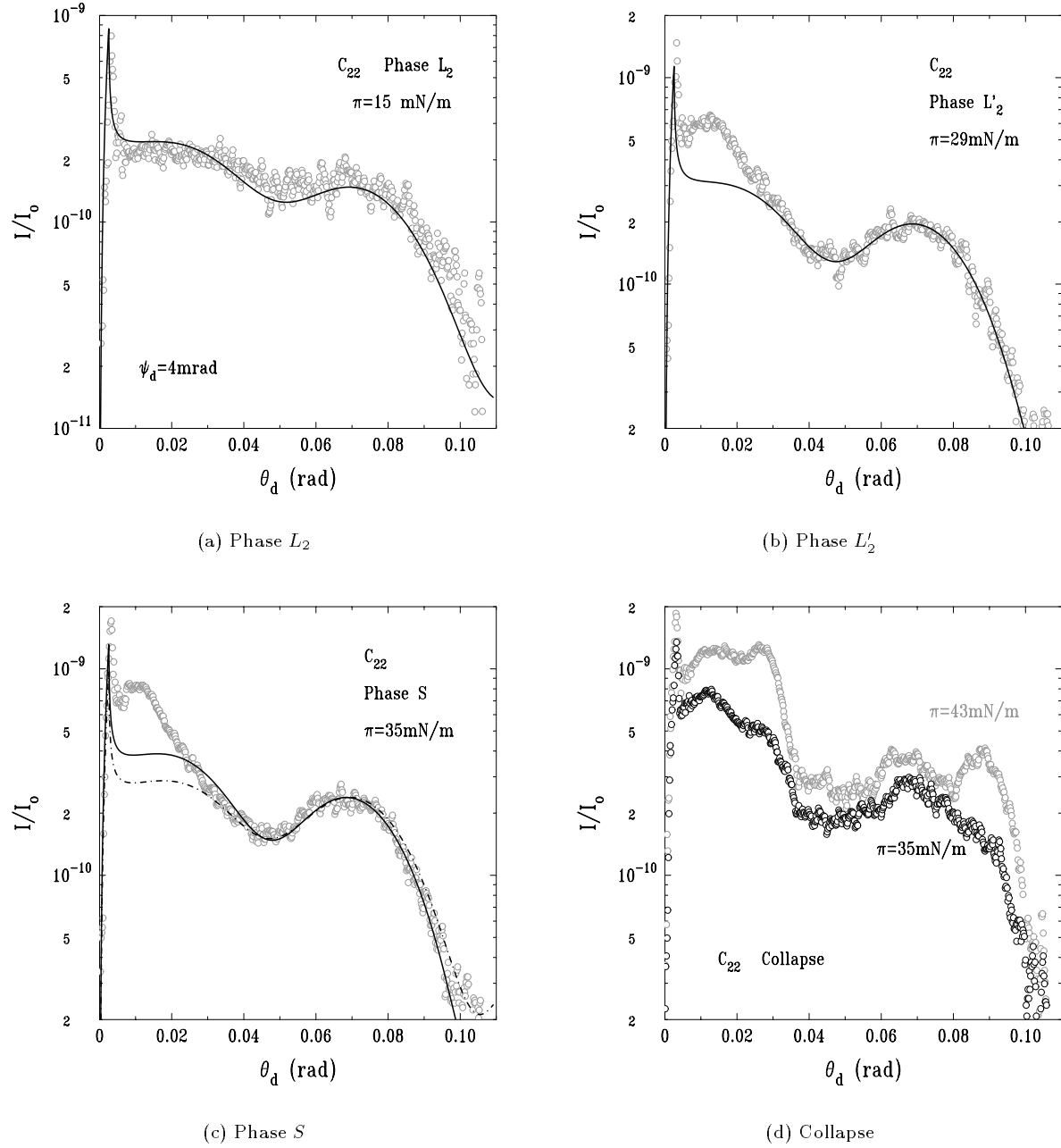


FIG. 6.4 – Rodscans enregistrés à $\psi_d = 4\text{mrad}$ pour différentes pressions de surface sur un film de C_{22} ($T = 20^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$): (a) $\pi = 15\text{mN/m}$ (phase L_2), (b) $\pi = 25\text{mN/m}$ (phase L'_2), (c) $\pi = 35\text{mN/m}$ (phase S) (d) $\pi = 35$ et $\pi = 43\text{mN/m}$ (phase S). Les lignes continues correspondent à des ajustements sans rigidité, et la ligne en pointillés à un ajustement avec rigidité.

Phase	$\gamma(mN/m)$	$K(k_B T)$	$d_1(nm)$	ρ_1/ρ_{eau}	$d_2(nm)$	ρ_2/ρ_{eau}
L_2	15	—	2.4 ± 0.05	1.0 ± 0.05	0.2 ± 0.05	1.4 ± 0.05
L'_2	29	—	2.4 ± 0.05	0.95 ± 0.05	0.28 ± 0.05	1.4 ± 0.05
S	35	—	2.45 ± 0.05	1.0 ± 0.05	0.30 ± 0.05	1.45 ± 0.05
S	35	130	2.44 ± 0.05	1.0 ± 0.05	0.34 ± 0.05	1.32 ± 0.05

TAB. 6.1 – Épaisseurs et densités électroniques des chaînes carbonées (d_1 et ρ_1) et des têtes polaires (d_2 et ρ_2) obtenues par ajustement des courbes de diffusion de la figure 6.4. Lorsqu'aucune rigidité n'est indiquée, l'ajustement a été fait en gardant $K = 3k_B T/(8\pi) = 0.12k_B T$ constant. Dans le cas de la courbe à $35mN/m$ (figure 6.4(c)), les résultats des ajustements avec et sans rigidité sont tous les deux indiqués.

l'interface). Ceci est dû à la cinétique du collapse, qui est très lente à $\pi = 35mN/m$. Différentes mesures de diffusion (durant plusieurs heures chacune) à plus basses pressions de surface avaient déjà été réalisées sur le film présenté sur la figure (d) avant que celui-ci ne soit comprimé à $35mN/m$. Le film de la figure (c) en revanche a été comprimé directement après avoir été déposé jusqu'à $35mN/m$. L'examen d'un rodsan permet donc de vérifier l'état du film, et dans d'écarter les mesures lorsque celui-ci est trop mauvais.

6.3.3 Paramètres structuraux

Les lignes continues sur la figure 6.4 indiquent le résultat des ajustements effectués sans introduire de rigidité. Les valeurs des paramètres obtenues pour les différentes courbes à partir des ajustements présentés sont réunies dans le tableau 6.1. Ils seront commentés plus en détail au chapitre 8. Ils vont pour l'instant nous permettre de calculer l'allure de la diffusion attendue dans le plan de la surface.

Pour la courbe obtenue en phase S (figure 6.4(c)), un ajustement notablement meilleur (indiqué par une ligne en pointillés) a été obtenu en supposant que le film était rigide ($K = 130k_B T$). Les paramètres structuraux obtenus à partir de cet ajustement sont présentés sur la dernière ligne du tableau 6.1.

6.3.4 Rigidité

Nous avons effectué des mesures systématiques des rodsans alors que la pression de surface était progressivement augmentée (voir chapitre 8). En effectuant des ajustements avec rigidité sur chacun de ces rodsans (l'exemple d'un tel ajustement est montré sur la figure 6.5(a)), il nous a alors été possible d'obtenir l'évolution de la rigidité avec la pression. En phases L_2 et L'_2 , la rigidité semble être trop faible pour être décelée par cette méthode. Le module de courbure K en phase, obtenu à partir de ces mesures, est montré sur la figure 6.5(b), en fonction de la pression de surface.

L'ordre de grandeur des valeurs mesurées ($K \approx 100 - 200k_B T$) est en très bon accord avec celles obtenues par réflectivité de rayons x sur le même système (C_{22} , phase S , $T = 23^\circ C$).¹⁶¹

6.4 Fluctuations de hauteur et fluctuations de densité

Les trois spectres de diffusion correspondant aux rodsans des figures 6.4(a), (b) et (c) sont présentés sur la figure 6.6. Ils ont été obtenus en intégrant le signal enregistré dans le PSD entre $\theta_d = 0.025mrad$ et $\theta_d = 0.11mrad$. Cette zone est choisie afin d'éviter de prendre en compte la diffusion due aux trous ou aux îlots. On s'attend donc à obtenir un spectre de diffusion dû uniquement aux fluctuations de hauteur de l'interface et aux fluctuations de densité provoquées par les ondes sonores.

6.4.1 Spectre des fluctuations de l'eau pure

Le spectre de diffusion de la surface de l'eau pure (symboles pleins) est présenté sur chacune des figures 6.6(a), (b), et (c), afin qu'il puisse être comparé au spectre de diffusion du film (symboles vides). Il a été mesuré lors de la même série d'expériences, c'est-à-dire exactement dans les mêmes conditions expérimentales, et en particulier avec la même résolution. La ligne en pointillés représente le calcul,

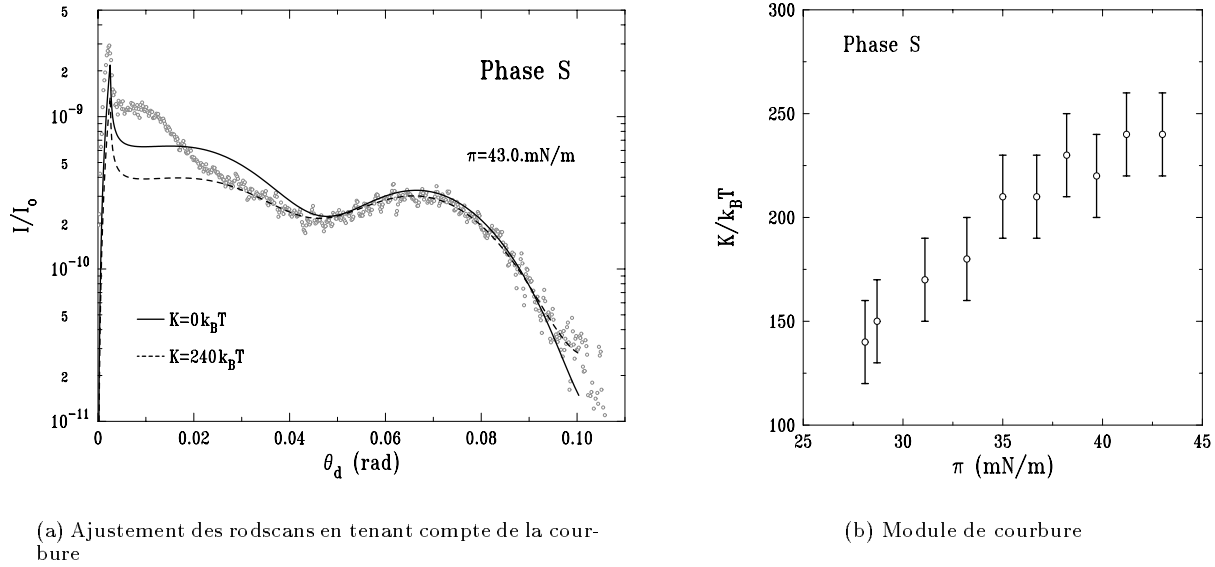


FIG. 6.5 – Estimation de la rigidité du film en phase S. (a) Ajustement obtenu à 43.0 mN/m , avec les valeurs: $K = 240 k_B T$, $d_1 = 2.53 \text{ nm}$, $d_2 = 0.35 \text{ nm}$, $\rho_1 = \rho_{\text{eau}}$ et $\rho_2 = 1.3 \rho_{\text{eau}}$ (ligne en pointillés). La ligne continue représente le meilleur ajustement sans rigidité: $d_1 = 2.45$, $d_2 = 0.35$, $\rho_1 = \rho_{\text{eau}}$, $\rho_2 = 1.4 \rho_{\text{eau}}$. (b) Evolution en fonction de la pression de surface du module de courbure K mesuré par cette méthode.

effectué sans paramètre ajustable, de la diffusion par les fluctuations de hauteur de l'interface eau/air et les ondes sonores dans le volume (voir chapitre 5). La variation de la tension de surface avec l'échelle n'a pas été prise en compte dans ce calcul, la statistique étant ici trop faible pour qu'un tel effet soit visible. Le signal diffusé est en très bon accord avec le calcul, en particulier la coupure non physique observée à $q_{\parallel} \simeq 2 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ est très bien décrite par le facteur de résolution calculé à partir des tailles de fente. Comme pour les expériences du chapitre 5, le détecteur a saturé lors de la mesure de l'intensité incidente, il a donc fallu diviser toutes les courbes par un facteur $F = 8.5$, calculé afin de ramener la courbe de l'eau à la hauteur du calcul. La même facteur a ensuite été utilisé pour toutes les autres courbes.

6.4.2 Influence de la compressibilité des films sur le spectre

La figure 6.4(a) montre le spectre de diffusion de l'acide béhénique en phase L_2 , à $\pi = 15 \text{ mN/m}$. La ligne en pointillés mixtes a été calculée sans paramètre ajustable, en utilisant les données structurales calculées à partir du rodscan. A faible transfert de vecteur d'onde q_{\parallel} le calcul rend très bien compte du signal observé. En revanche, à grand vecteur d'onde, le signal diffusé est plus important que ce que prévoit le calcul.

Il n'est pas impossible que ce que l'on observe soit dû à l'importante compressibilité du film en phase L_2 , ou bien encore à la présence de domaines dans le film. Nous verrons au chapitre 9 que celle-ci est près de 20 fois supérieure à la compressibilité de l'eau ($\kappa_T = 4.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$). Or le calcul représenté par une ligne continue sur la figure 6.6(a) a été effectué en supposant que les ondes sonores se propageaient dans le film exactement comme dans la sous-phase. Ceci est certainement faux dans le cas d'une phase L_2 , lorsque le film est beaucoup plus compressible que la sous-phase (voir chapitre 9). Un calcul complet prenant en compte les fluctuations de densité dues aux ondes sonores dans le film serait donc nécessaire. Nous nous sommes pour l'instant contenté d'augmenter la compressibilité rentrant en compte dans l'expression de la diffusion par le volume du fluide (expression 3.66): la ligne en pointillés mixtes représentée sur la figure 6.6(a) a été calculée en prenant $\kappa_T = 9 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, soit le double de la compressibilité de l'eau. On voit qu'il est possible que la grande compressibilité du film explique la forme du signal observé.

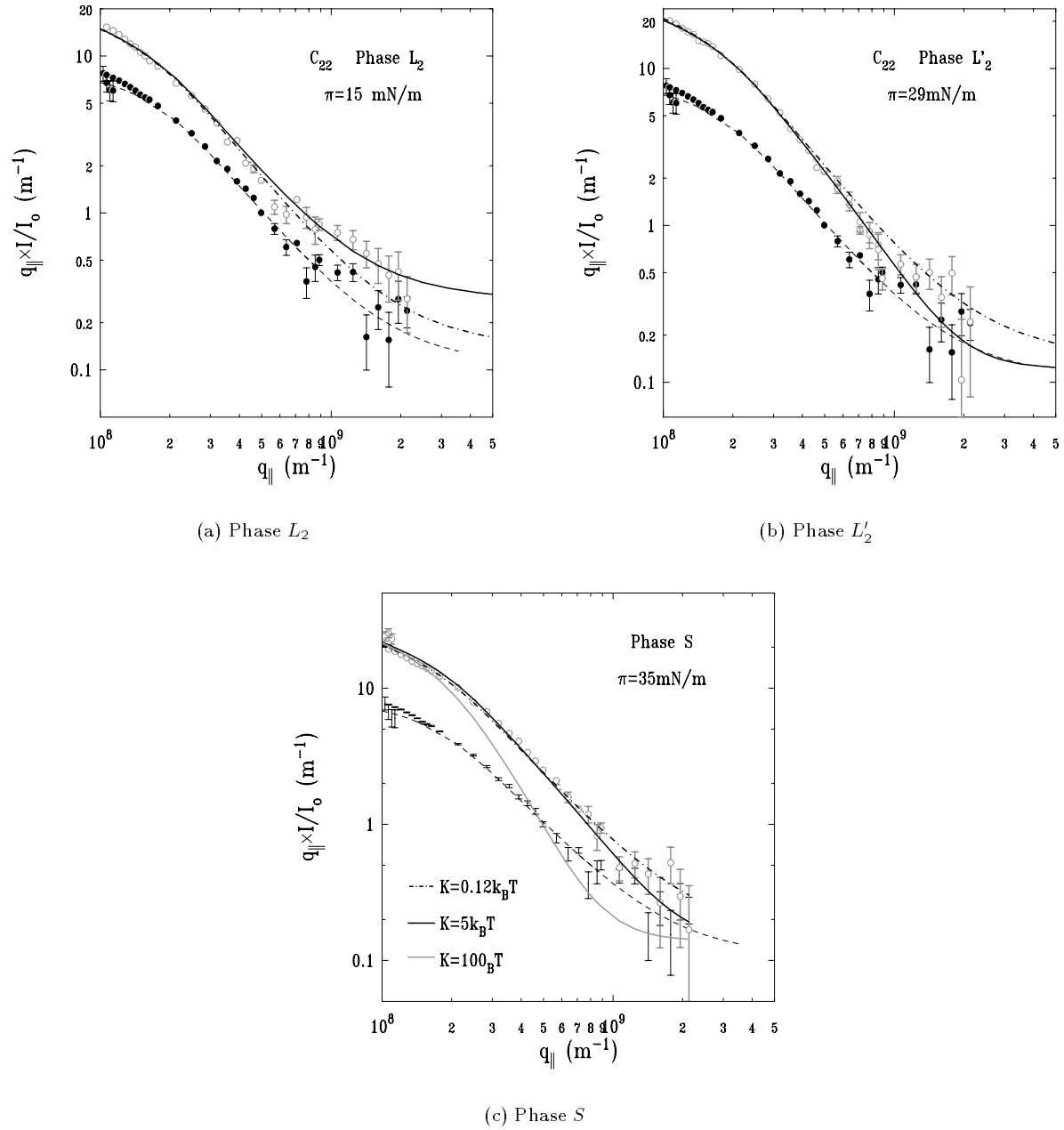


FIG. 6.6 – Spectre de diffusion d'un film d'acide béhénique dans différentes phases (cercles vides): (a) phase L_2 ($\pi = 15 \text{ mN/m}$), (b) phase L'_2 ($\pi = 29 \text{ mN/m}$), et (c) phase S ($\pi = 35 \text{ mN/m}$). Pour chaque courbe le spectre de diffusion de l'eau pure, mesuré avec la même résolution, est rappelé (cercles pleins). Les lignes en pointillés représentent le calcul du signal de diffusion par de l'eau pure. Les lignes en pointillés mixtes représentent le calcul du signal de diffusion par le film (fluctuations de hauteur+fluctuations dues aux ondes sonores), calculé à partir des paramètres du tableau 6.1, et sans rigidité $K = 0.12 k_B T$. Les lignes continues représentent des calculs prenant en compte soit la rigidité, soit la compressibilité des films (voir texte).

On peut également penser que l'on observe, comme sur la surface de l'eau pure, un effet provenant d'une diminution de la tension de surface à petite échelle. Dans tous les cas, une meilleure statistique et une analyse approfondie de la question sera nécessaire.

6.4.3 Influence de la rigidité des films sur le spectre

La courbe 6.6(c) montre le spectre de diffusion de l'acide béhénique en phase S . On s'attend dans ce cas à ce que le film soit rigide. On a vu qu'il était possible d'estimer $K \simeq 100k_BT$ en ajustant le signal de diffusion hors du plan d'incidence.

La courbe calculée en considérant que $K = 0.12k_BT$ (ligne en pointillés mixtes) est en assez bon accord avec le signal diffusé jusqu'à $q_{\parallel} = 5 \times 10^9 m^{-1}$. Au delà de cette valeur les barres d'erreur sont larges, mais le signal semble être inférieur au calcul. Les lignes continues sont des calculs effectués en supposant que le film possède une rigidité. La première (ligne grise) est calculée pour $K = 100k_BT$, la seconde (ligne noire) pour $K = 5k_BT$. On voit qu'une rigidité de l'ordre de la centaine de k_BT semble incompatible avec le spectre de diffusion mesuré. Celui-ci serait en revanche en accord avec un module de courbure de l'ordre de $K = 5k_BT$.

La courbe de diffusion mesurée en phase L'_2 (figure 6.6(b)) est elle aussi en accord avec une faible rigidité, de l'ordre de $5k_BT$. On pourrait également s'attendre à ce que la compressibilité du film joue un rôle, comme en phase L_2 , la compressibilité de ces deux phases étant comparable (voir chapitre 9).

Nous ne pouvons pas expliquer l'importante différence entre les deux mesures de k_BT proposées. Il est possible que la mesure effectuée sur le rodscan soit beaucoup trop imprécise pour être prise en compte, ou bien que d'autres effets provoquent la déformation du rodscan que nous attribuons à la rigidité du film. Il est possible également que des effets de compressibilité ou de diminution de la tension de surface compensent en partie l'effet de la rigidité sur le spectre de diffusion dans le plan de la surface, amenant à sous-estimer K .

Dans tous les cas, il faudrait avoir une meilleure compréhension de la forme des rodscans, et pouvoir mesurer le spectre avec une meilleure précision pour $q_{\parallel} > 10^9 m^{-1}$. Les expériences sur les surfaces liquides simples présentées au chapitre précédent montrent que ceci est possible.

Conclusion

Les expériences de diffusion diffuse présentées dans ce chapitre amènent aux conclusions suivantes.

- La configuration utilisée (diffusion dans le plan d'incidence) devrait permettre d'observer l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur, du moins dans les phases solides.
- Nous mesurons, pour l'acide béhénique en phase S , un module de courbure de l'ordre de $100k_BT$ à partir de la diffusion hors du plan de la surface, et de l'ordre de $5k_BT$ à partir de la diffusion dans le plan de la surface. Cette différence s'explique sans doute par une compréhension encore incomplète de certains phénomènes pouvant être à l'origine d'un signal de diffusion diffuse (compressibilité des films, variation de la tension de surface d'une interface recouverte d'un film...).

- La compressibilité du film joue certainement un grand rôle dans le signal de diffusion des phases inclinées. Cette contribution demande à être calculée.

Les résultats de ce chapitre posent donc plus de questions qu'ils n'offrent de réponses, et proposent des pistes pour l'étude plus complète qui devra suivre.

Chapitre 7

Fluctuations de hauteur aux interfaces liquide/liquide

Introduction

Les interfaces liquide/liquide planes présentent une grande similitude structurale avec les microémulsions (et une ressemblance plus éloignée avec les membranes biologiques, qui séparent également deux fluides mais sont des bicouches). Dans tous ces systèmes complexes, la rigidité joue un très grand rôle. D'une part parce que les tensions de surface des systèmes auto-organisés aux interfaces liquide/liquide sont souvent très basses (de l'ordre de quelques dixièmes de mN/m), et que la rigidité, même si elle est faible (de l'ordre de $k_B T$), influence de manière importante la rugosité de l'interface puisqu'elle limite l'amplitude des fluctuations thermiques sur un grand domaine de vecteurs d'onde (voir chapitre 2, en particulier la figure 2.18(a)). D'autre part, la rigidité détermine la structure à grande échelle des systèmes ternaires.^{121, 122, 162, 163}

Pouvoir relier la rigidité d'un film à sa structure (qui elle-même dépend de la nature du surfactant et des deux liquides en présence) présenterait donc un très grand intérêt. Une méthode comme la diffusion diffuse de rayons x, qui permet de mesurer la rigidité d'un film tout en sondant sa structure, est donc particulièrement adaptée à ce type d'étude. Malheureusement, parce qu'elles sont enfouies sous une grande épaisseur de liquide absorbant, les expériences sur de telles interfaces sont rendues difficiles. Ce n'est donc que très récemment que l'on a commencé à les étudier par microscopie de fluorescence,⁹⁵ et par réflectivité,^{164, 165} diffraction,⁹⁶ et diffusion de rayons x.^{56, 165} Une seule expérience de diffusion diffuse semble avoir été tentée jusqu'ici sur une interface liquide/liquide recouverte d'un film de surfactant¹⁶⁵ (en équilibre avec une microémulsion). Elle est restée limitée à des transferts de vecteur d'onde de l'ordre de $10^5 m^{-1}$, le diffus étant étudié au pied du faisceau direct par des scans de type "rocking curve", où l'angle d'incidence est varié en même temps que l'angle de diffusion (voir page 125). Nous avons en conséquence essayé d'appliquer aux interfaces liquide/liquide la méthode de mesure et d'étude de la diffusion diffuse employée avec succès sur les interfaces liquide/air,¹²⁷ dans le but de mesurer la diffusion jusqu'à de plus grands transferts de vecteurs d'onde, afin d'observer l'influence de la rigidité de courbure du film sur le spectre des fluctuations de hauteur.

Ce chapitre présente les résultats obtenus sur le système eau/hexadécane/DPPC. Ils sont à présent plus complets qu'à l'époque où nous avons écrit un premier article à ce sujet.¹⁶⁶ En particulier, l'influence de la rigidité est clairement observable sur les courbes de diffusion.

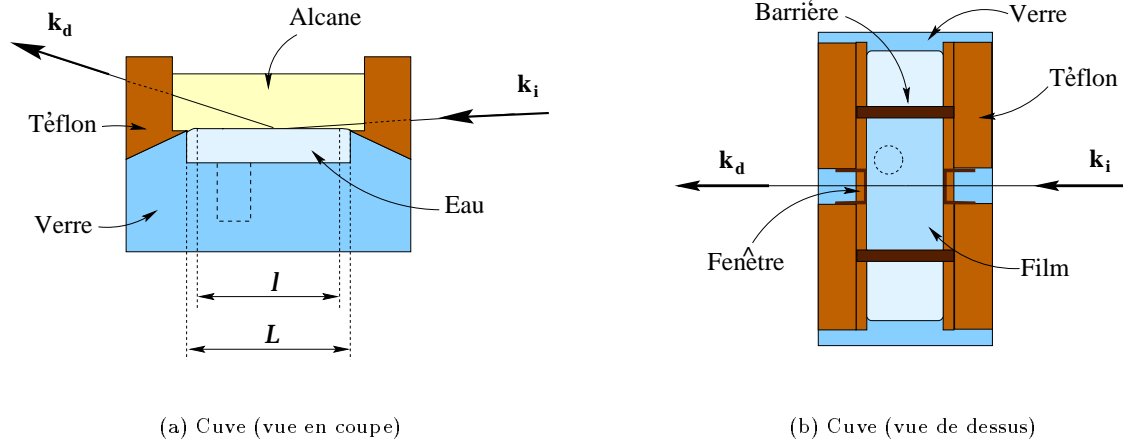


FIG. 7.1 – Cuve réalisée pour les expériences aux interfaces liquide/liquide: (a) vue en coupe, (b) vue de dessus. Dans les deux cas le puits taillé dans le verre permettant de positionner la lame de Wilhelmy avec ses poids en or (non représentée) est indiquée par des lignes en pointillés.

7.1 Choix expérimentaux

7.1.1 Système

Nous avons choisi pour commencer d'étudier des films de *DPPC* à l'interface eau/hexadécane. Ce système présente l'avantage d'avoir déjà été bien caractérisé.^{95, 167, 168} Les isothermes réalisées sur de tels films (voir par exemple la figure 2.3(b) du chapitre 2) montrent qu'il sont suffisamment stables pour pouvoir être comprimés au moins jusqu'à des pressions de surface de l'ordre de 40 mN/m . Ceci correspond à des tensions de surface d'environ 10 mN/m , l'interface eau/hexadécane simple ayant une tension de surface de 53.3 mN/m .^{169, 170} La rugosité attendue est alors de l'ordre du nm . L'eau provient du système Millipore du laboratoire, l'hexadécane a été achetée chez Merck (pureté supérieure à 99%), et la *DPPC* chez Sigma (pureté supérieure à 99%). Toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été effectuées à température ambiante $T = 20^\circ\text{C}$.

7.1.2 Configuration

Pour ces premières séries d'expériences nous avons effectués des mesures de diffusion dans le plan d'incidence. En effet, dans cette configuration, la structure du film est clairement apparente sous forme de franges à cause de la diffraction entre les différentes interfaces présentes: eau/têtes polaires, têtes polaires/chaînes, chaînes/hexadécane. On peut ainsi vérifier que l'on regarde bien la diffusion due aux fluctuations de hauteur de l'interface. Dans cette configuration les tailles de fente étaient les suivantes (pour la définition des fentes voir la figure 4.5, page 116): $h_i = 17 \mu\text{m}$, $h_c = 2 \text{ mm}$, $h_d = 200 \mu\text{m}$, $w_c = 10 \text{ mm}$, et $w_d = 20 \text{ mm}$. Les bras de levier étaient: $L_d = 745 \text{ mm}$ et $L_c = 515 \text{ mm}$. Les expériences ont été effectuées sur la ligne *BM32* à une énergie de 20 keV ($\lambda = 0.06198 \text{ nm}$, $k_o = 1.01 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$). Ceci permet d'avoir une profondeur de pénétration du faisceau dans l'hexadécane de 7.4 cm (à cette énergie on a $\delta = 4.59 \times 10^{-7}$ et $\beta = 6.62 \times 10^{-10}$ pour l'hexadécane, $\delta = 5.77 \times 10^{-7}$ et $\beta = 2.59 \times 10^{-10}$ pour l'eau). L'angle critique de réflexion totale à l'interface eau/hexadécane est alors $\theta_c = 0.48 \text{ mrad}$, l'incidence a donc été fixée à $\theta_i = 0.35 \text{ mrad} = 0.73 \theta_c$. Ajoutons enfin que contrairement à ce qui a pu être fait pour les expériences de diffraction,⁹⁶ le faisceau doit pénétrer dans l'alcane par le coté de la cuve (comme on peut le voir sur la figure 7.1(a)) et non par l'interface alcane/air, et doit donc traverser l'alcane sur toute la largeur de la cuve. En effet si le faisceau traversait successivement une interface alcane/air puis une interface eau/alcane (la couche d'alcane étant très fine pour réduire l'atténuation du faisceau), la diffusion

provenant de la première interface serait trop forte (à cause du contraste entre les densités électroniques du liquide et du gaz) pour que l'on puisse observer la diffusion provenant de la seconde. D'autre part, la longueur du trajet du faisceau dans l'alcane varierait à mesure que celui-ci s'évaporerait.

7.1.3 Cuve

Une cuve spéciale, représentée sur la figure 7.1, a été construite pour ces expériences à l'interface liquide/liquide. Elle devait permettre de localiser les bords de l'interface à une hauteur bien précise. La base de la cuve a en conséquence été fabriquée en verre (hydrophile), et la partie haute, y compris les fenêtres permettant de laisser passer le faisceau, en Téflon (hydrophobe). Les bords de l'interface sont ainsi maintenus à la frontière entre ces deux matériaux, et le réglage du niveau d'eau permet l'obtention d'une surface aussi plane que possible, presque sans ménisque (voir figure 7.1(a)). La largeur intérieure L de la cuve est également un paramètre essentiel. Il faut en effet réaliser un compromis entre une largeur suffisamment faible pour qu'une partie importante du faisceau parvienne à traverser l'alcane, et une largeur suffisamment grande pour qu'il soit possible d'obtenir une région entre les deux ménisques où l'interface soit réellement plane (surface utile de l'interface pour l'expérience, largeur l). Des tests, effectués au laboratoire, ont montré que la valeur de L à partir de laquelle la surface utile était suffisamment grande pour pouvoir obtenir une réflexion à l'interface eau/hexadécane est d'environ 7cm . Nous avons donc choisi $L = 7\text{cm}$. Cette largeur étant de l'ordre de la profondeur de pénétration du faisceau dans l'alcane, seul 38% de l'intensité incidente est alors absorbée dans l'alcane. Enfin la cuve devait permettre de comprimer un film et de mesurer sa pression de surface, d'où la présence de barrières en verre partiellement recouvertes de Téflon, et d'un puits permettant de faire descendre la lame de Wilhelmy avec ses poids en or jusqu'à l'interface eau/alcane (cet aspect a déjà été détaillé à la section 2.1.2).

7.2 Soustraction du bruit de fond

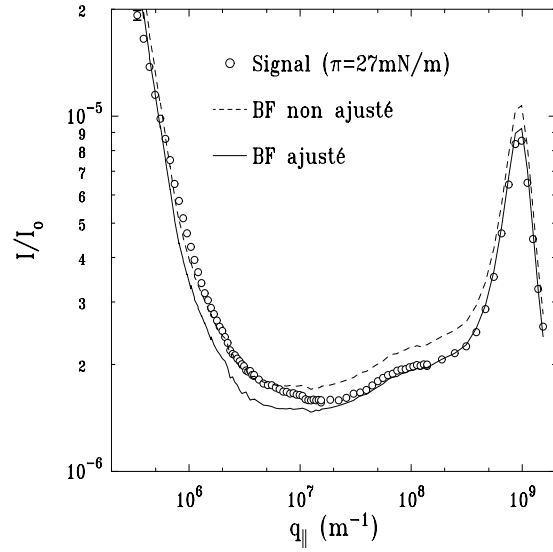
7.2.1 Rapport signal sur bruit

Dans ce type d'expérience, le faisceau traversant l'alcane sur toute la largeur de la cuve (7cm), le bruit de fond est principalement dû à la diffusion dans ce fluide, et il est très élevé. Il peut être évalué de la manière habituelle, en baissant la cuve de quelques centaines de microns. Cependant, si lors de la mesure du signal la réflexion n'est pas totale, par exemple parce qu'une partie du faisceau incident tombe sur les ménisques, il va être surestimé par rapport au signal. C'est ce qui semble se produire dans la plupart des cas, comme par exemple sur les courbes de la figure 7.2(a). La forme de bruit de fond est bien comprise: elle est due, aux faibles angles de diffusion, au fait que l'on regarde le faisceau direct, aux grands angles de diffusion au fait que l'on mesure le facteur de structure de l'hexadécane et aux angles intermédiaires au fait que l'on recueille la diffusion due aux ondes sonores dans l'alcane.

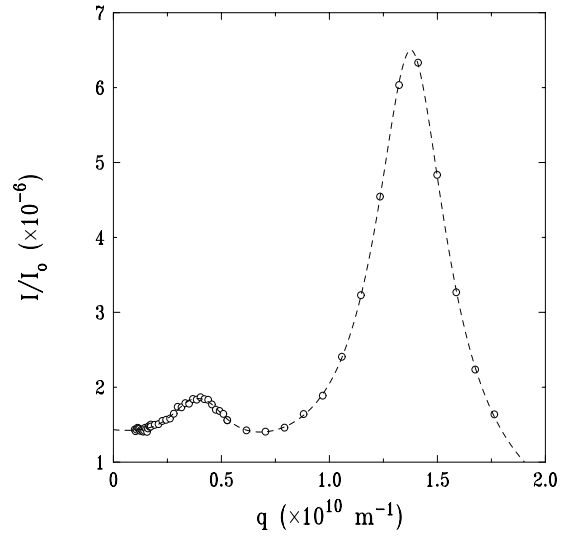
Afin de soustraire le bruit de fond correct, nous avons systématiquement ajusté sa hauteur sur celle du signal à la base du pic de structure (c'est-à-dire à $q_{\parallel} = 4 \times 10^8 \text{m}^{-1}$). Le bruit de fond ainsi obtenu est représenté en ligne continue sur la figure 7.2(a). On remarque encore un fois que c'est le pied du faisceau direct qui limite le domaine de mesure à faible q_{\parallel} , ici pour $q_{\parallel} \simeq 5 \times 10^5 \text{m}^{-1}$. On obtient alors un rapport signal sur bruit faible lorsque le film est peu comprimé, mais s'améliorant énormément à mesure que la pression de surface augmente.

7.2.2 Pics de structure de l'alcane

L'un des bruits de fond obtenus (mesuré avec une résolution un peu meilleure que celui de la figure 7.2(a)) est reproduit sur la figure 7.2(b) en fonction du transfert de vecteur d'onde total $q = \sqrt{q_{\parallel}^2 + q_z^2}$. Il semble que l'on observe deux pics de structure (la ligne en pointillés représente l'ajustement de ces deux pics). Le plus intense, situé à $q = 1.38 \times 10^{10} \text{m}^{-1}$, correspond au pic de structure que l'on retrouve exactement au même transfert de vecteur d'onde dans tous les n-alcane⁴⁸ (alcane non branchés, la



(a) Rapport signal sur bruit (échelle log-log)



(b) Pics de structure de l'alcane (échelle log-linéaire)

FIG. 7.2 – (a) Signal (cercles) et bruit de fond (ligne en pointillés) enregistrés lors d'une expérience de diffusion ($\pi = 27 \text{ mN/m}$). Le bruit de fond doit être divisé par un facteur $f \simeq 1.2$ avant d'être soustrait (voir texte, la ligne continue représente le bruit de fond après division). Le rapport signal sur bruit est alors correct. (b) Pics de structure mesurés dans l'alcane (éventuelle dépendance due au facteur de forme non corrigée). La ligne en pointillés est un ajustement des deux pics. Le bruit de fond représenté sur la figure (b) a été mesuré avec une meilleure résolution que celui de la figure (a).

γ^w	$\gamma(mN/m)$	$K(k_B T)$	$d_1(nm)$	ρ_1/ρ_{eau}	$d_2(nm)$	ρ_2/ρ_{eau}
10	10	0.12	1.7 ± 0.1	0.95 ± 0.02	0.7 ± 0.1	1.5 ± 0.05
26.5	26.5	0.12	1.5 ± 0.1	0.95 ± 0.05	0.7 ± 0.1	1.4 ± 0.05
21	10.6 ± 0.5	0.5 ± 0.5	1.55 ± 0.1	0.95 ± 0.05	0.7 ± 0.1	1.5 ± 0.05
30.6	6.5 ± 0.5	1 ± 0.5	1.7 ± 0.1	0.95 ± 0.05	0.75 ± 0.1	1.40 ± 0.05
9	3.4 ± 0.5	5 ± 2	1.7 ± 0.1	0.97 ± 0.05	0.7 ± 0.1	1.45 ± 0.05

TAB. 7.1 – Tension de surface γ , module de courbure K , épaisseurs et densités électroniques des chaînes carbonées (d_1 et ρ_1) et des têtes polaires (d_2 et ρ_2) obtenues par ajustement des courbes de diffusion de la figure 7.3. La première colonne indique la tension de surface γ^w mesurée avec la lame de Wilhelmy. Un module de courbure $K = 3/(8\pi)k_B T = 0.12k_B T$ signifie que l'expérience n'est pas assez sensible pour détecter la rigidité de la couche.

molécule est alors de forme allongée). La distance caractéristique $2\pi/q = 0.45nm$ qu'il indique est la distance typique existant localement entre deux chaînes carbonées alignées (on la retrouve par exemple lorsque l'on mesure les distances entre deux molécules voisines d'acide gras dans un film). Le moins intense, à $q = 3.94 \times 10^{10}m^{-1}$, n'est pas observé dans la référence 48 puisque les mesures qui y sont rapportées commencent à plus grand transfert de vecteur d'onde. Il indique une distance caractéristique de $1.6nm$, qui est de l'ordre de la longueur d'une molécule d'hexadécane ($d \simeq 2.2nm$ lorsqu'elle est allongée ce qui n'est pas le cas dans le volume du liquide).

7.3 Résultats

Différentes courbes de diffusion sont rassemblées sur la figure 7.3. Les courbes (a), (b) et (d) ont été mesurées sur un même film, comprimé successivement à des pressions de surface $\pi^w = 26.5mN/m$, $\pi^w = 32.2mN/m$ et $\pi^w = 44.3mN/m$ (le w indique que ces valeurs sont celles mesurées avec la lame de Wilhelmy). La courbe (c) a été mesurée sur un film différent, comprimé jusqu'à une pression de surface $\pi^w = 22.7mN/m$. Pour chaque courbe, un ajustement a été effectué en utilisant pour calculer la section efficace (expression 3.55, page 91) le spectre des fluctuations calculé à partir du hamiltonien de Helfrich (expression 2.35). Nous avons laissé varier les épaisseurs d_1 et d_2 et les densités électroniques ρ_1 et ρ_2 des chaînes et des têtes polaires (à partir des valeurs mesurées grâce à une courbe obtenue précédemment,¹⁶⁶ rappelés dans le tableau 7.1). Lorsque cela s'est révélé nécessaire, nous avons également laissé varier la tension de surface (initialement fixée à la valeur γ^w mesurée avec la lame de Wilhelmy) et la rigidité des films (initialement fixée à la valeur $K = 3k_B T/(8\pi)$, qui est la valeur minimale de la rigidité à laquelle on s'attend,²⁸ voir section 1.3.3). Les ajustements ainsi obtenus sont indiqués par des lignes continues. Les différents paramètres tirés de ces ajustements sont rassemblés dans le tableau 7.1.

7.3.1 Tension de surface

La première remarque que l'on peut faire est que, dans la plupart des cas, la valeur de la tension de surface mesurée par diffusion de rayons x diffère de celle mesurée par la méthode de la lame de Wilhelmy. On obtient cependant $\gamma^w = \gamma$ lorsque la mesure de diffusion est effectuée sur un film qui vient d'être déposé et comprimé (courbe (a)). La conclusion à en tirer est que la méthode de la lame de Wilhelmy ne donne de bons résultats que si la mesure de γ est faite peu de temps après le calibrage (dans l'heure qui suit). Ensuite la forme du ménisque a trop varié pour qu'il soit possible de faire confiance au résultat de la mesure.

7.3.2 Structure du film

Les paramètres structuraux d_1 , d_2 , ρ_1 et ρ_2 sont tous en accord avec ceux mesurés précédemment¹⁶⁶ (première ligne du tableau) par la même méthode, et avec ceux mesurés par réflectivité sur des monocouches comprimées à l'interface eau/air,^{161, 171} autant que l'on puisse en juger avec les barres d'erreur.

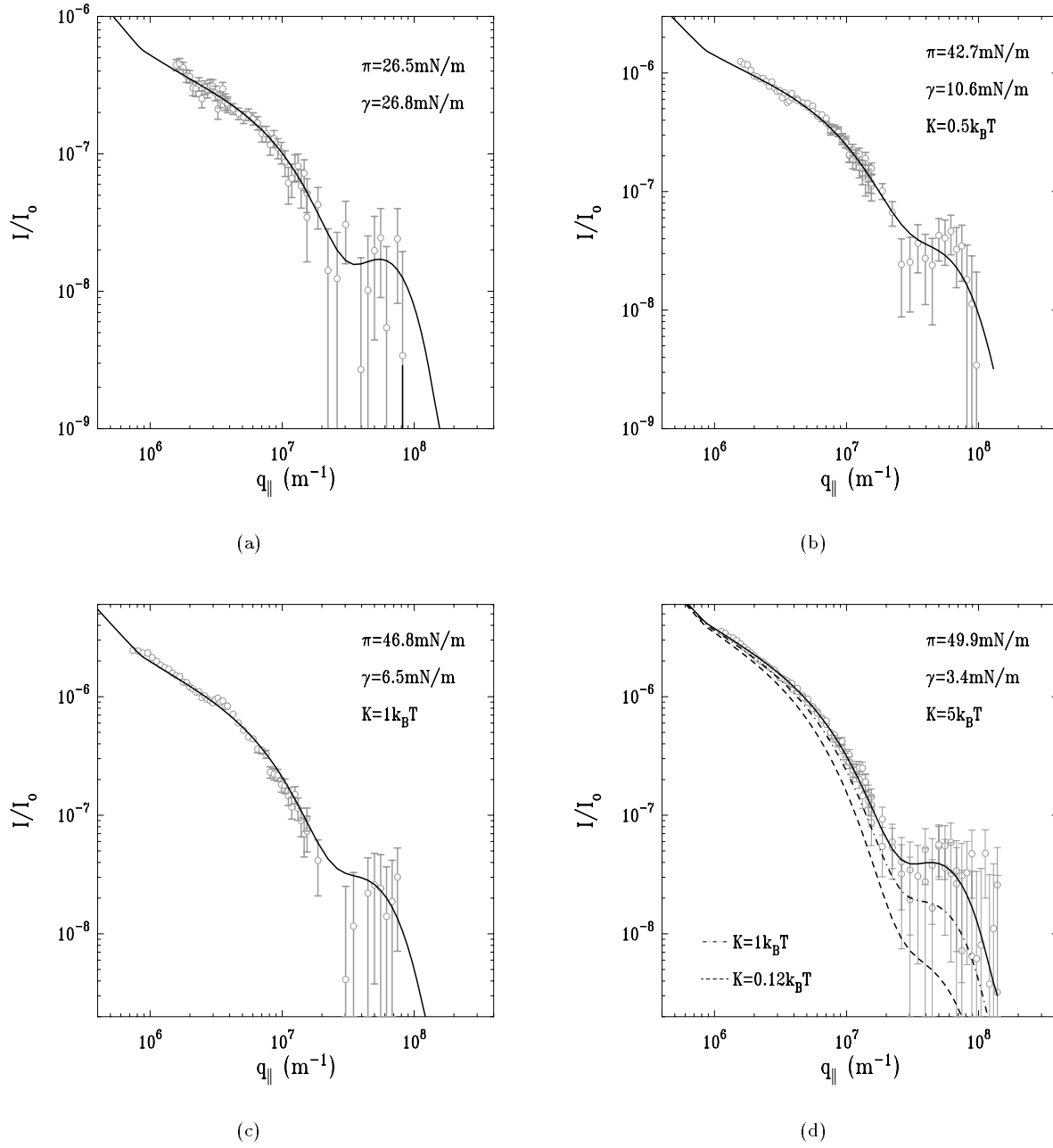


FIG. 7.3 – Différents spectres de diffusion obtenus, pour un film de DPPC à l'interface eau/hexadécane: (a) $\gamma = 26.5\text{mN/m}$, (b) $\gamma = 10.6\text{mN/m}$, (c) $\gamma = 6.5\text{mN/m}$, et (d) $\gamma = 3.4\text{mN/m}$. Les meilleurs ajustements obtenus sont tracés en lignes continues.

7.3.3 Rigidité

A partir de $\pi \simeq 43mN/m$ il est nécessaire d'introduire une rigidité pour ajuster correctement les courbes de diffusion. La rigidité ainsi mesurée augmente avec la pression de surface: elle passe de $0.5k_BT$ pour $\gamma = 10mN/m$ à $5k_BT$ pour $\gamma = 3.5mN/m$, elle varie donc sur ordre de grandeur entre ces deux pressions de surface. Nos mesures précédentes¹⁶⁶ n'avaient pas permis de déceler la rigidité du film, parce qu'elles avaient été faites à une tension de surface $\gamma = 10mN/m$ pour laquelle on voit que la rigidité est encore très faible, et avec une moins bonne précision.

L'effet de la rigidité sur la diffusion est illustrée sur la figure 7.3(d), où les calculs des courbes attendues pour des rigidités $K = 1k_BT$ et $K = 0.12k_BT$ (tous les autres paramètres restant constant et égaux à ceux de l'ajustement tracé en ligne continue) sont indiqués par des lignes en pointillés. L'effet dominant, lorsque la rigidité est augmentée, n'est pas une diminution de la diffusion comme on pourrait s'y attendre (puisque l'amplitude des fluctuations de faibles longueurs d'onde est réduite). Au contraire, la diffusion recueillie dans le plan d'incidence augmente lorsque K augmente. Ceci est dû au facteur $\exp(-(Q_{jz}^2 + Q_{kz}^*)^2 \sigma^2 / 2)$ que l'on retrouve devant chaque terme de l'expression 3.55. Étant donné que $Q_{jz} \simeq Q_{kz} \simeq q_z$, on a:

$$I(q_{\parallel}, q_z) \propto e^{-q_z^2 \sigma^2}. \quad (7.1)$$

Dans la géométrie où nous nous sommes placés pour ces expériences (diffusion dans le plan d'incidence), la composante verticale du vecteur d'onde q_z varie fortement avec q_{\parallel} (voir section 4.2.1), et donc l'exponentielle de rugosité a une grande influence sur le signal diffusé. La rugosité de l'interface σ vérifie dans le cas où l'on peut utiliser le hamiltonien de Helfrich:

$$\sigma^2 = \frac{k_BT}{4\pi\gamma} \left(\ln \left[\frac{\gamma}{\Delta\rho g} \right] - \ln \left[\frac{K}{\gamma} \right] \right) \quad (7.2)$$

(expression obtenue à partir de l'expression (2.40), page 69). L'augmentation de K entraîne une diminution de σ . Dans le cas où la tension de surface est très faible, le premier terme de l'équation (7.2) a moins de poids, et une variation de la rigidité amène une forte variation relative de la rugosité. C'est donc à la fois parce que l'on regarde la diffusion dans le plan d'incidence et parce que la tension de surface des interfaces est très faible que l'augmentation de la rigidité cause une augmentation du signal diffusé. Dans le cas de la diffusion dans le plan de la surface (voir chapitre 6) ou dans le cas où la tension de surface est plus élevée (voir référence 127) c'est l'effet contraire qui est attendu. Ce que nous observons dans ce cas n'est donc pas l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur lui-même, mais son effet sur la rugosité de l'interface. Il est dans ces conditions impossible de vérifier la validité du modèle utilisé (hamiltonien de Helfrich), dont dépend la validité de notre mesure de K . Il est en revanche indéniable que le film est rigide à haute pression de surface.

Conclusion

Nos résultats montrent qu'il est possible de mesurer le spectre de diffusion d'un film à l'interface liquide/liquide jusqu'à des transferts de vecteur d'onde dans le plan $q_{\parallel} \simeq 10^8 m^{-1}$. Cette valeur est à comparer avec la plus haute obtenue jusqu'ici¹⁶⁵: $q_{\parallel} \simeq 10^5 m^{-1}$. Ceci est dû à l'utilisation d'une configuration performante (diffusion dans le plan d'incidence en maintenant une incidence rasante), et ouvre la voie à une étude approfondie par diffusion de rayons x sur synchrotron de la structure de différents types d'interfaces: surfactants, mais aussi polymères aux interfaces liquide/liquide, et adsorption de surfactants ou de polymères aux interfaces solide/liquide.

La diffusion permet de mesurer la tension de surface de l'interface avec une précision bien meilleure et manière bien plus fiable que par la méthode de la lame de Wilhelmy.

La structure du film de *DPPC* à l'interface eau/hexadécane mesurée par cette méthode est en accord avec celle mesurée par diffraction dans les mêmes conditions⁹⁶ et celle mesurée par réflectivité à l'interface eau/air.¹⁷¹

L'ajustement correct des courbes exige l'introduction d'une rigidité à grande pression de surface ($\pi > 43mN/m$, $\gamma < 10mN/m$). L'utilisation du hamiltonien de Helfrich permet alors d'obtenir de très bons ajustements. On observe une rigidification du film à mesure qu'il est comprimé, son module de courbure K augmentant jusqu'à la valeur de $5k_B T$ lorsque $\gamma = 3.5mN/m$.

La mesure de la diffusion dans le plan de la surface, qui est la prochaine étape prévue, devrait permettre de mesurer le spectre jusqu'à des vecteurs d'onde encore plus élevés, et peut être de voir l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur et non pas seulement sur la rugosité.

Quatrième partie

Structure des films

Introduction

Cette partie est consacrée à l'étude de la structure et des propriétés des différentes phase observées dans les films d'acide gras.

Les transitions de phase trouvées dans les films de surfactants sont habituellement caractérisées par l'étude d'isothermes, par des méthodes optiques, ou par diffraction de rayons x. Cependant, toutes ne peuvent pas être observées par ces méthodes. Nous montrons au **chapitre 8** qu'il est possible de localiser certaines transitions de phase par diffusion diffuse, et que ceci remet en cause la séquence de transition habituellement admise pour l'acide béhénique à température ambiante.

Les phases étant localisées, il est intéressant d'en comprendre plus précisément l'organisation. C'est ce qui est proposé dans le **chapitre 9**, où sont présentées des mesures de compressibilités des films par diffraction de rayons x. L'étude de ces compressibilités renseigne non seulement sur l'élasticité, mais aussi sur la structure des films, car elle y est extrêmement sensible.

Chapitre 8

Localisation de transitions de phase par diffusion diffuse

Introduction

Le diagramme de phase des acides gras a été l'objet de très nombreuses études théoriques et expérimentales (voir chapitre 2), cependant l'existence de plusieurs mésophases invisibles (ou peu visibles) sur les isothermes reste une question qui n'a pas été tranchée. Nous avons regardé, à la fois par diffraction et par diffusion de rayons x, la séquence des transitions de phase d'un film d'acide béhénique à température ambiante. Il est admis qu'à ces températures, le film passe d'une phase L_2 à basse pression de surface à une phase L_2' à plus haute pression de surface, puis à une phase S à encore plus haute pression de surface. Nous montrons dans ce chapitre que la diffusion diffuse est, à certains transferts de vecteur d'onde, sensible à la présence de domaines dans le film, et qu'elle pourrait apporter la preuve qu'il existe d'autres transitions de phase dans ce système, pourtant déjà largement étudié.^{76-78,88,129,161,172-174}

8.1 Principe

8.1.1 Diffusion diffuse à angle fixe

Nous avons vu au chapitre 3 que le signal de diffusion diffuse d'un film homogène de faible rigidité est proportionnel à $1/\gamma$:

$$I_c^s = \frac{E}{w_i h_i} \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d \left(\sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 (\overline{n^2_j} - \overline{n^2_{j-1}})(\overline{n^2_k} - \overline{n^2_{k-1}}) \sum_{\{\epsilon\}} \mathcal{U}_{jk}^{\{\epsilon\}} \left(\frac{q_{\parallel}}{q_{\max}} \right)^{\eta} \left(\frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right)^{\eta - \eta'} \right) \frac{k_B T}{\gamma q_{\parallel}^2}, \quad (8.1)$$

et que dans le cas où des domaines de diamètre moyen R , d'indices $\{n'_k\}$, et de taux de couverture $X \ll 1$, sont présents dans le film d'indices $\{n_j\}$, les fluctuations latérales de densité sont la cause d'une diffusion supplémentaire:

$$I_c^d = \frac{E}{w_i h_i} \frac{k_0^4}{16\pi^2} \cos^2 \psi_d \left(\sum_{j=1}^5 \sum_{k=1}^5 (\overline{n^2_j} - \overline{n'^2_j})(\overline{n^2_k} - \overline{n'^2_k}) \sum_{\{\epsilon\}} \mathcal{U}_{jk}^{\{\epsilon\}} \frac{(1 - e^{iQ_{jz} d_j})(1 - e^{iQ'_{kz} d_j})}{Q_{jz} Q'^*_{kz}} \right) \times X(1 - X) \iint_{A_{\parallel}} d\mathbf{r}_{\parallel} e^{i\mathbf{q}_{\parallel} \cdot \mathbf{r}_{\parallel}} g_R(\mathbf{r}_{\parallel}), \quad (8.2)$$

où $g_R(\mathbf{r}_{\parallel})$ est une fonction de corrélation, qui décroît sur une longueur caractéristique R correspondant à la taille des domaines, et dont la forme a été discutée à la section 3.3.2.

Lorsque le terme I_c^d est négligeable (couche homogène), et en supposant que la structure du film reste constante, c'est-à-dire que ni les indices moyens ni les épaisseurs de couche ne changent de manière significative, on obtient, en se plaçant à un angle de diffusion ψ_d fixe (et donc à transfert de vecteur d'onde dans le plan q_{\parallel} fixe) un signal directement proportionnel à $1/\gamma$. En comprimant la couche on devrait donc voir augmenter la diffusion dans le PSD à mesure que π augmente et que γ diminue. Plus précisément, si $I(0)$ est la diffusion lorsque la pression de surface π est nulle, c'est-à-dire lorsque la tension de surface est égale à la tension de surface γ_0 de l'interface libre, on devrait avoir:

$$\pi^x = \gamma_0 \left(1 - \frac{I(0)}{I} \right) \simeq \pi. \quad (8.3)$$

Il est donc en principe possible de tracer une isotherme $\pi^x = f(A_M)$ par diffusion de rayons x. Cette "isotherme de diffusion" ne sera pas exactement semblable à l'isotherme obtenue par mesure directe de la pression de surface avec une lame de Wilhelmy, car le facteur de proportionnalité dépend de la structure du film, qui elle aussi varie lors de la compression. Ceci pourra être corrigé par l'étude de la diffusion hors du plan d'incidence (intensité diffusée en fonction de θ_d , ou "rodscan", mesurée dans le PSD), qui permettra de déterminer cette structure. D'autre part, à haute pression de surface, la rigidité de courbure devrait entrer en compte. Notons que le choix de $I(0)$ est quelque peu arbitraire car alors que l'on comprime le film en phase gazeuse ($\pi = 0$), des fluctuations de densité (dues à la présence de domaines) et d'importants changements de structure ont lieu dans le film: le signal de diffusion est sensible à ces phénomènes alors que la tension de surface ne l'est pas. Nous avons choisi de calculer $I(0)$ loin de la transition liquide/mésophase à partir de laquelle on a $\pi \neq 0$, de manière à ce que l'apparition de domaines et/ou les changements de structure précédents cette transition apparaissent sur nos isothermes.

L'étude de π^x (obtenue à partir du signal intégré dans le PSD), couplée à celle des rodscans (signal non intégré enregistré dans le PSD) devrait donc apporter de nombreux renseignements sur la monocouche lors de la compression. Ce type d'expérience (mesure de la diffusion diffuse à angle $\psi_d \neq 0$ fixe en faisant varier la pression de surface π) est donc complémentaire des expériences de diffusion dans le plan de la surface sur les films de surfactant (mesure de la diffusion diffuse en fonction de ψ_d à π fixée) dont il a été question au chapitre 6.

8.1.2 Choix expérimentaux

Pour cette étude nous nous sommes placés à une énergie de 8.035 keV , correspondant à des photons x de longueur d'onde $\lambda = 0.1543 \text{ nm}$, et à un module du vecteur d'onde dans le vide $k_o = 4.07 \times 10^{10} \text{ m}^{-1}$. L'incidence a été fixée à $\theta_i = 2.27 \text{ mrad}$, en dessous de l'angle critique, et les différentes tailles de fente (voir la figure 4.5 page 116 pour la définition des fentes) étaient: $w_i = 0.3 \text{ mm}$, $h_i = 0.25 \text{ mm}$, $w_c = 0.3 \text{ mm}$ et $w_d = 0.5 \text{ mm}$. Le PSD était divisé en 1500 canaux, chacun de hauteur $h_d = 0.147 \text{ mm}$. Les bras de levier étaient: $L_D = 840 \text{ mm}$ et $L_C = 651 \text{ mm}$.

L'angle de diffusion horizontal a été fixé à $\psi_d = 0.2^\circ = 4 \text{ mrad}$, correspondant à un transfert de vecteur d'onde $q_{\parallel} \simeq q_y = 1.42 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$. Nous avons cherché à avoir un angle de diffusion suffisamment grand pour ne pas être gênés par le pied du faisceau direct mais le plus faible possible de manière à ne pas être sensible trop tôt à la rigidité du film.

8.1.3 Système

Pour la première série d'expériences de ce type (mesure du signal de diffusion à angle fixe lors de la compression) nous avons choisi d'utiliser un film d'acide béhénique (C_{22}), à deux températures proches de la température ambiante ($T = 20^\circ \text{C}$ et $T = 15^\circ \text{C}$) et à $pH = 2$. En effet ce système possède un riche polymorphisme (au moins deux transitions de phase sont observables) et a déjà été beaucoup étudié. De nombreuses références sont disponibles à son sujet. De plus nous avions à notre disposition des mesures de diffraction effectuées en vue de déterminer les coefficients de compressibilité du film (voir chapitre 9), qui permettent une mise en parallèle intéressante des résultats obtenus par ces deux différentes techniques.

8.2 Isothermes en diffusion diffuse

La figure 8.1 montre les isothermes obtenues sur le film d'acide béhénique    15  C (figure (a)) et 20  C (figure (b)). La fonction π^x , calculée à partir du signal de diffusion intégré sur tout le PSD (  quation 8.3), y est tracée en symboles vides. Elle est comparée à la pression de surface π enregistrée en parallèle grâce à une balance de Wilhelmy (ligne continue). Ces deux quantités sont tracées en fonction de l'aire par molécule macroscopique $A_M = A_{||}/N$ ($A_{||}$ est l'aire de la surface entre les barrières, et N le nombre de molécules de surfactant ayant été déposées à la surface). Sur la seconde figure nous avons rajouté l'isotherme obtenue par diffraction de rayons x (symboles pleins), pour laquelle la pression de surface est tracée en fonction de l'aire par molécule vraie $A_M^x = ab/2$ calculée à partir des paramètres a et b de la cellule.

Sur la figure 8.2, plusieurs rodscans sont présentés. Ils correspondent au signal enregistré dans le PSD en fonction de l'angle de diffusion vertical θ_d , dans différentes phases et pour différentes pressions de surface. Ils proviennent tous de l'expérience effectuée à 15  C, et correspondent donc à des points de la figure 8.1(a). Chacun de ces points y est indiqué par une ligne continue verticale.

Pour les deux isothermes de diffusion mesurées, on constate qu'il existe un écart significatif entre π^x et π . Il se signale à la fois par des différences de pente entre les deux courbes et par l'apparition de pics de diffusion à certains endroits. Le premier effet peut être attribué à une modification progressive des paramètres structuraux du film, s'accompagnant éventuellement d'une rigidification. Le second provient certainement de l'apparition de domaines aux transitions de phase du premier ordre. Nous allons, dans cette section, examiner chacune à leur tour ces différentes sources de diffusion, en nous appuyant sur l'examen des rodscans pour décider lesquelles sont prépondérantes, et quelles sont les conséquences que l'on peut en tirer quant à l'état du film. Dans la section suivante, nous reconsid  rerons ces résultats à la lumière des renseignements structuraux apportés par la diffraction de rayons x.

8.2.1 Structure du film

A mesure qu'on le comprime, le film devient plus dense et plus épais (car les molécules se redressent). Le préfacteur d   à la structure du film (voir équation (8.1)) augmente donc au cours de la compression à cause de l'augmentation du contraste entre les densités électroniques des différentes couches du film et celles de l'air et de l'eau. Cependant, cet effet doit rester faible. En effet tant que les molécules ont la liberté de se redresser au lieu de se comprimer (par exemple dans les phases L_2 et L_2' qui sont inclinées), la densité électronique n'augmente pas, et ensuite, les phases droites étant peu compressibles, elle augmente peu. La variation d'épaisseur peut aussi jouer un rôle, puisqu'elle a pour effet de faire varier l'intervalle entre les franges de diffraction que l'on observe sur les rodscans. Le signal, intégré sur une hauteur de détecteur constante, n'est donc pas intégré sur un nombre de franges constants. Cet effet appar  it si l'on regarde les rodscans de la figure 8.2: lorsque l'on passe d'un film peu comprimé ($\pi = 6.4mN/m$)    un film très comprimé ($\pi = 43.0mN/m$) le minimum situé entre les deux premières franges passe de $\theta_d \simeq 0.55$    $\theta_d \simeq 0.45$.

Si le signal est dû uniquement à la diffusion par les fluctuations de hauteur, on sait calculer la forme d'un rodscan en fonction des densités électroniques et épaisseurs des deux couches (têtes polaires et chaînes carbonées). Les calculs du chapitre 3 (voir en particulier la figure 3.17(b)) montrent que la diffusion due aux fluctuations de hauteur devrait (   l'angle ψ_d considéré où la diffusion par les ondes sonores est négligeable, et pour une densité surfacique d'inhomog  nit  s faible) dominer le signal pour θ_d suffisamment grand. Il est donc possible d'obtenir une évaluation des épaisseurs (d_1, d_2) et densités électroniques (ρ_1, ρ_2) du film (têtes polaires, chaînes carbonées) en ajustant l'expression (8.1) sur la seconde frange de diffraction ($\theta_d > 0.05mrad$). Les ajustements ainsi obtenus sont représentés en ligne continue sur les rodscans de la figure 8.2. Ils ne sont valables qu'à grand θ_d . D'autre part, à pression de surface élevée (en phase S , solide) l'ajustement devient moins bon, à cause de la rigidification du film, dont il a déjà été question au chapitre 6.

Les paramètres d_1, d_2, ρ_1 et ρ_2 ainsi déterminés (dans les phases L_2 et L_2') sont donnés sur les figures 8.3(a) et (b). Leur précision est réduite, du fait de la faible étendue du domaine en θ_d où l'ajustement a

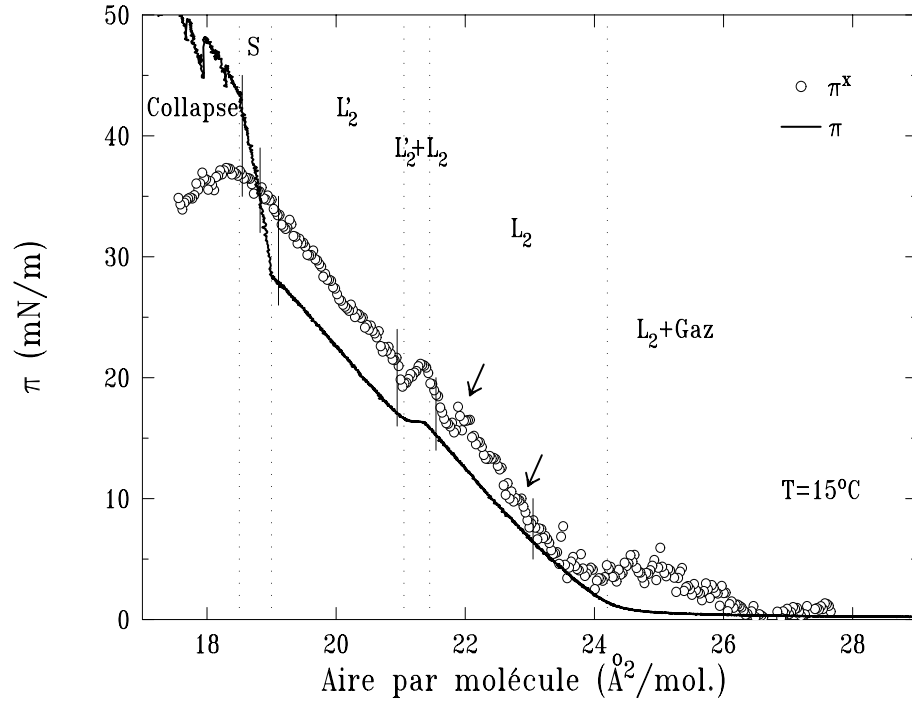
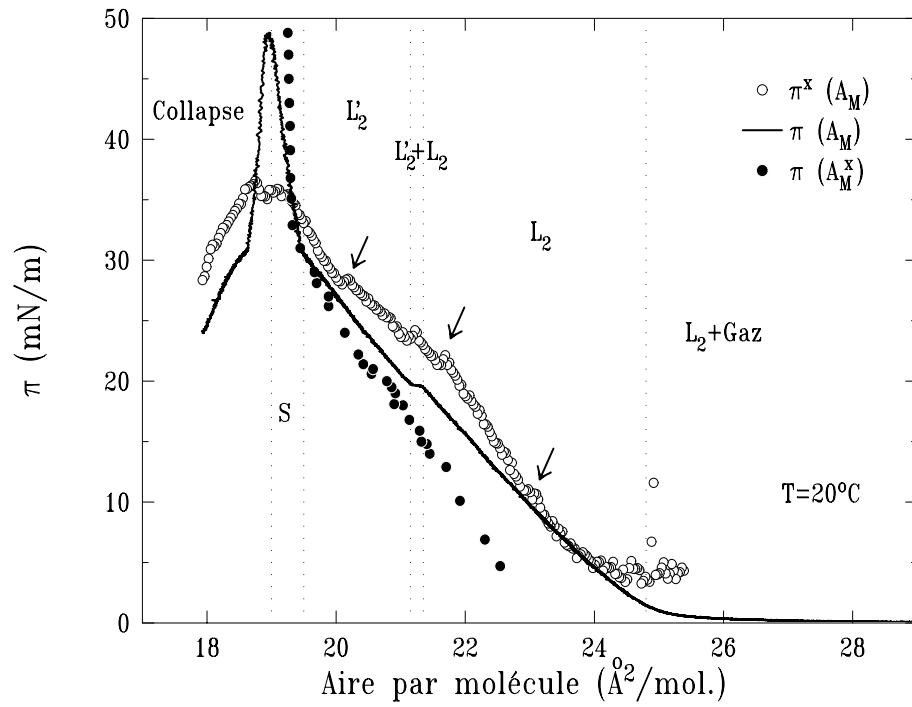
(a) $T = 15^\circ\text{C}$, $t = 30\text{s}/\text{point}$, $v = -3.6\text{\AA}^2/\text{h}$.(b) $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 60\text{s}/\text{point}$, $v = -1.9\text{\AA}^2/\text{h}$.

FIG. 8.1 – Isothermes $\pi = f(A)$ mesurées sur l'acide béhénique à 15°C (a) et 20°C (b), comparées avec la fonction π^x obtenue à partir du signal de diffusion diffuse enregistré en parallèle (voir texte). Sur la deuxième isotherme est également reportée la pression en fonction de l'aire moléculaire vraie A_M^x mesurée par diffraction de rayons x lors d'une autre expérience.

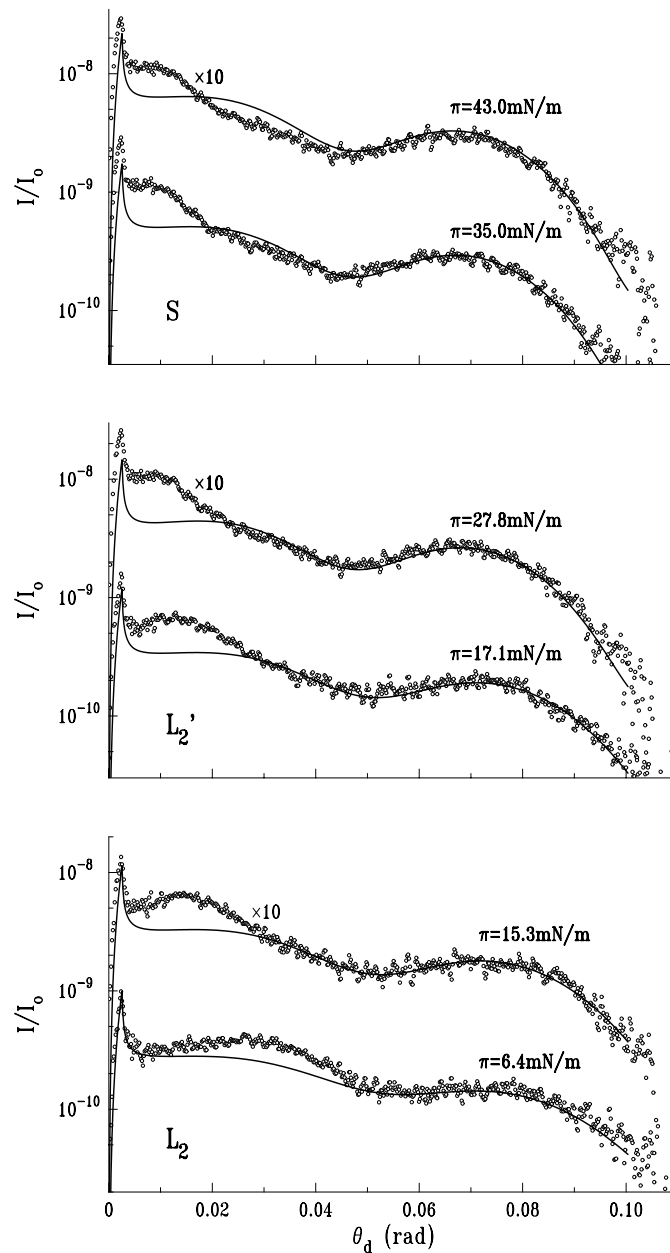


FIG. 8.2 – Diffusion hors du plan observée lors de l'enregistrement de l'isotherme de diffusion de l'acide béhénique à $T = 15^\circ\text{C}$, pour différentes phases et différentes pressions de surface. Dans chaque cas la ligne continue représente le meilleur ajustement du modèle de diffusion par les fluctuations de hauteur du film (équation 8.1) avec les points pour lesquels $\theta_d > 0.05\text{ mrad}$, obtenu en laissant varier la densité et l'épaisseur des couches. Les résultats de cet ajustement sont présentés sur la figure 8.3.

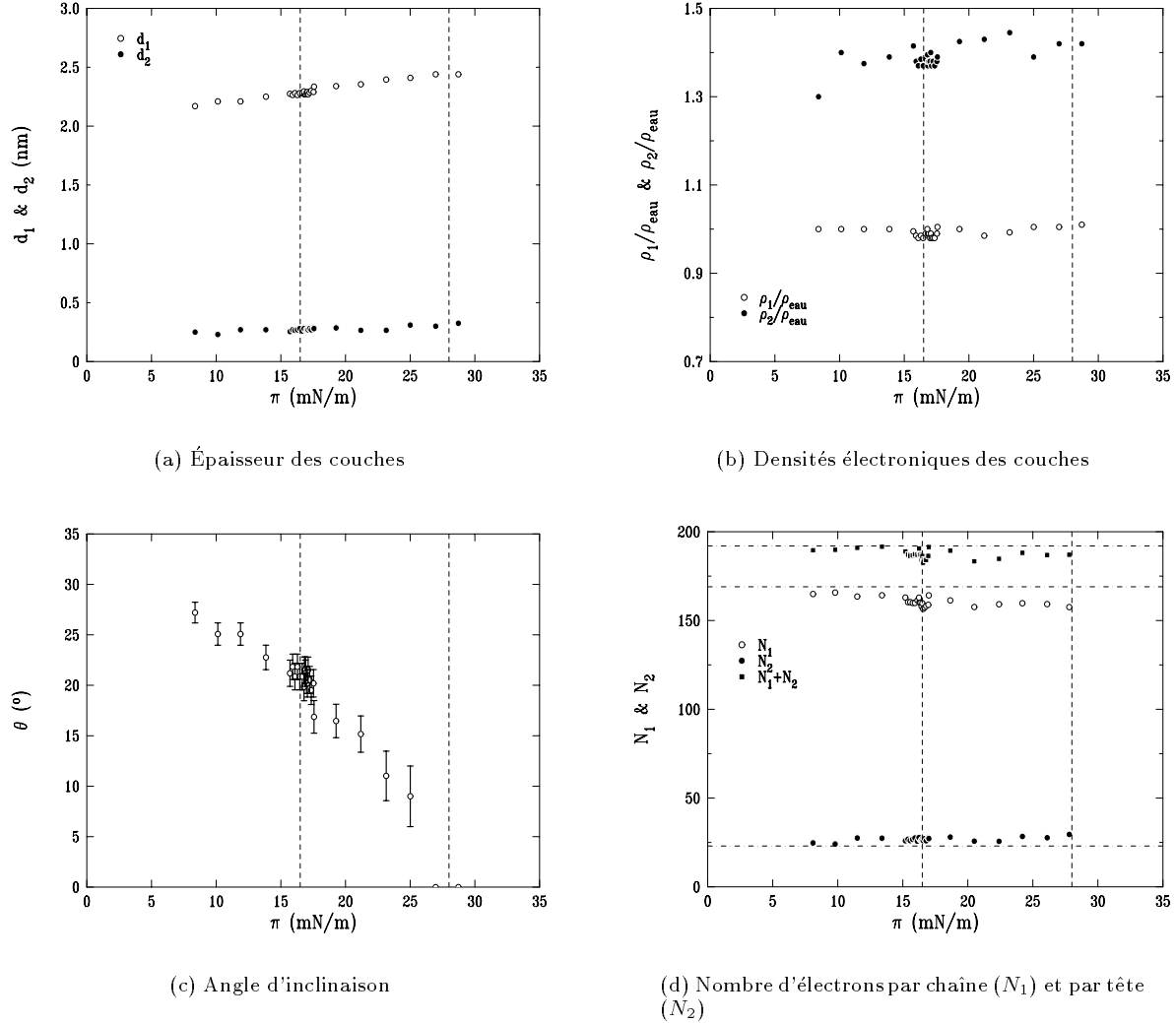


FIG. 8.3 – Différents paramètres de la couche, obtenus par ajustement de la partie $\theta_d > 0.05$ des rodscans: (a) épaisseur des chaînes (d_1) et des têtes (d_2), (b) densité électronique des chaînes (ρ_1) et des têtes (ρ_2). La densité des chaînes est très proche de celle de l'eau et varie très peu dans les phases inclinées L_2 et L'_2 considérées. L'angle d'inclinaison θ (c) et les nombre d'électrons par chaîne N_1 et par tête N_2 (d) peuvent être calculés à partir de ces paramètres. Les lignes en pointillés représentent les différentes transitions de phase observées sur les isothermes. Les lignes en pointillés mixtes sur la figure (d) indiquent les nombres d'électrons se trouvant dans un groupement acide carboxylique COOH (23) et dans une chaîne carbonée $\text{C}_{21}\text{H}_{43}$ (169).

été fait. Cependant les différentes valeurs mesurées par cette méthode sont en accord avec des résultats beaucoup plus fiables, obtenus par réflectivité.^{160, 161} On peut également vérifier la validité de ces résultats en estimant l'inclinaison (on écrit pour cela $\cos\theta = d_1/d$, où $d = 2.45nm$ est l'épaisseur de la couche des chaînes en phase S lorsque les molécules ne sont pas inclinées), et le nombre d'électrons par chaîne carbonée ($N_1 = \rho_1 d_1 A_M$) et par tête polaire ($N_2 = \rho_2 d_2 A_M$). Ces différents paramètres dérivés sont montrés sur les figures 8.3(b) et (c). Ils sont également en accord avec les valeurs attendues.

Ceci montre que l'on a une bonne compréhension de la diffusion par les fluctuations de hauteur du film, et que celle-ci est bien dominante à grand θ_d .

8.2.2 Diffusion par les inhomogénéités du film

Tous les rodscans de la figure 8.2 montrent, à faible θ_d , un signal de diffusion supérieur au signal calculé de diffusion par les fluctuations de hauteur (lignes continues). Nous allons montrer dans cette section que cette diffusion supplémentaire est due aux inhomogénéités de la couche, et qu'elle est qualitativement différente à basse pression de surface (diffusion par des trous) et à haute pression de surface (diffusion par des îlots).

Évaluation de la proportion surfacique de trous et d'îlots dans la couche

La présence d'une coexistence des phases L_2 et L'_2 avec une phase gazeuse est signalée par le fait que l'aire par molécule vraie A_M^x mesurée par diffraction (qui est l'aire par molécule dans le film en phase condensée) diffère de l'aire par molécule macroscopique A_M , comme on le voit sur la figure 8.1(b). Cette coexistence est également observée par microscopie à l'angle de Brewster.¹⁷⁵ La fraction surfacique X_C de la monocouche restée en phase gazeuse peut être évaluée à partir de la différence $A_M - A_M^x$ si l'on suppose qu'aucune molécule n'a été perdue par collapse dans la sous-phase, ou pour former une bicouche placée au-dessus du film. En notant N_L le nombre de molécules de surfactant se trouvant dans la phase condensée, et en supposant que le nombre de molécules dans la phase gazeuse est assez faible pour que l'on puisse écrire $N \simeq N_L$ (N est le nombre total de molécules déposées à l'interface), on a :

$$A_M^x = \frac{(1 - X_G)A}{N_L}, \quad (8.4)$$

$$A_M = \frac{A}{N} = \frac{(1 - X_G)A}{N} + \frac{X_G A}{N} \simeq A_M^x + X_G A_M. \quad (8.5)$$

D'où l'on tire :

$$X_G(\pi) = \frac{A_M - A_M^x}{A_M}. \quad (8.6)$$

La proportion surfacique de gaz en fonction de la pression de surface obtenue à partir de nos mesures et en utilisant la relation 8.6 est montrée figure 8.4(a). Il serait intéressant de vérifier cette relation par microscopie à l'angle de Brewster.

On voit en revanche sur l'isotherme 8.1(b) qu'en phase S $A_M^x > A_M$ ce qui signifie que des molécules sont sorties du film, soit en formant des bicouches ou des superpositions de bicouche, soit en passant dans la sous-phase. En supposant qu'avant le collapse, signalé par une chute brusque de la pression de surface, on forme simplement des tricouches (et que l'on n'a plus de phase gazeuse à partir du moment où $A_M^x > A_M$), on peut évaluer la proportion X_I de la surface du film qui est recouverte par une bicouche en écrivant :

$$A_M^x = \frac{A + X_I A}{N} = (1 + 2X_I) A_M. \quad (8.7)$$

Il a été supposé que l'aire par molécule dans chacune des deux couches de la bicouche est la même que dans la monocouche. On tire de cette relation :

$$X_I = \frac{1}{2} \frac{A_M^x - A_M}{A_M}. \quad (8.8)$$

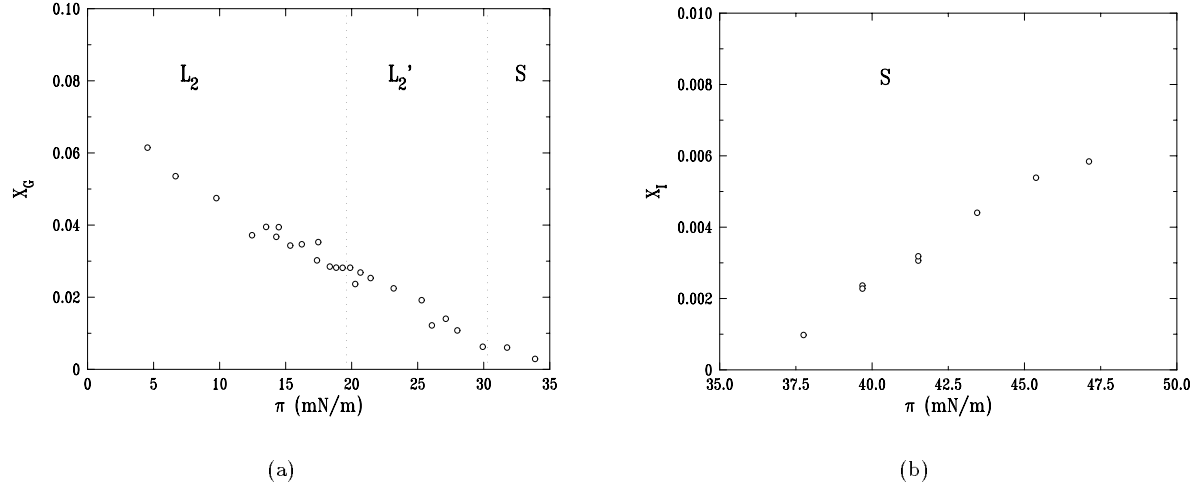


FIG. 8.4 – Proportion surfacique de phase gazeuse dans les phases L_2 et L_2' (figure (a)) et proportion surfacique de bicouche au dessus du film en phase S (figure (b)). Ces quantités sont évaluées à partir de l'aire moléculaire vraie du film calculée en diffraction (voir texte).

Cette quantité, mesurée à partir des données de la figure 8.1(b), est montrée figure 8.4.

Au delà d'une certaine pression, la couche est métastable, et elle collapse très lentement si on la laisse relaxer, par nucléation de tricouches. Pour l'acide béhénique à 15 et 20° les travaux de Bommarito *et coll.* montrent que cette pression est de l'ordre de 9 mN/m . Il n'est donc pas réaliste de considérer que l'on a soit une coexistence avec la phase gazeuse, soit un début de collapse: ces deux phénomènes ont certainement lieu en même temps pour $\pi > 9 \text{ mN/m}$. Les estimations de X_G et X_I données sur la figure 8.4 représentent donc simplement un ordre de grandeur.

Diffusion par des trous

A basse pression de surface, on ne s'attend pas à voir de collapse et on cherche donc à expliquer l'allure du signal par de la diffusion par des trous dans la monocouche. Cette diffusion peut être estimée à partir de l'expression 8.2, en choisissant pour les paramètres (densités, épaisseurs) ceux qui ont été trouvés par ajustement de la partie $\theta_d > 0.05 \text{ rad}$, et en estimant X_G comme nous venons de le faire à partir de A_M^X (pour $\pi < 9 \text{ mN/m}$ ce calcul est d'ailleurs certainement juste, et la faible valeur que l'on trouve pour X_G justifie l'approximation qui a été utilisée à la section 3.3.2 pour le calcul de 8.2, à savoir que le champ électrique dans les trous est le même que dans le film).

Le résultat de ce calcul pour $\pi = 15.3 \text{ mN/m}$ est montré figure 8.5. La hauteur a été ajustée en choisissant une taille de domaine $\xi = 60 \text{ nm}$. Cette valeur ne paraît pas aberrante puisqu'à cette pression de surface les domaines de phase gazeuse sont de petite taille, ainsi que l'on peut le vérifier sur les images de ces couches par microscopie à l'angle de Brewster,¹⁷⁵ où ils apparaissent comme des interstices entre les domaines du film dont la taille typique est quelques dizaines de micron.

La forme du rodscan est encore imparfaitement expliquée. D'autre part, à très basse pression de surface, il est impossible d'obtenir un ajustement correct par cette méthode. Peut-être l'approximation faite pour écrire (8.2) n'est-elle plus valable, où bien la non monodispersité des domaines joue-t-elle un rôle.

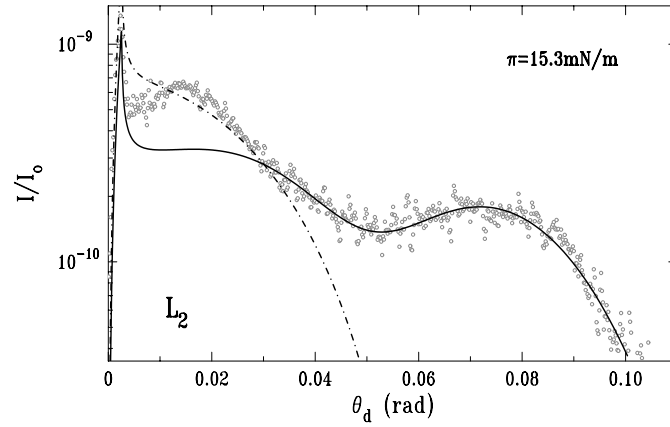


FIG. 8.5 – Ajustement du rodscan enregistré à $\pi = 15.3 \text{ mN/m}$ par un signal de diffusion par des trous (ligne en pointillés mixtes). Pour cela on a utilisé $d_1 = 2.2 \text{ nm}$, $d_2 = 0.25 \text{ nm}$, $\rho_1 = 0.99\rho_{\text{eau}}$, $\rho_2 = 1.3\rho_{\text{eau}}$ (calculés à partir de l'ajustement par le signal dû aux fluctuations de hauteur, tracé en ligne continue) et $X_G = 0.04$ (estimé à partir de la figure 8.4), et l'on a ajusté ξ . On obtient $\xi = 60 \text{ nm}$.

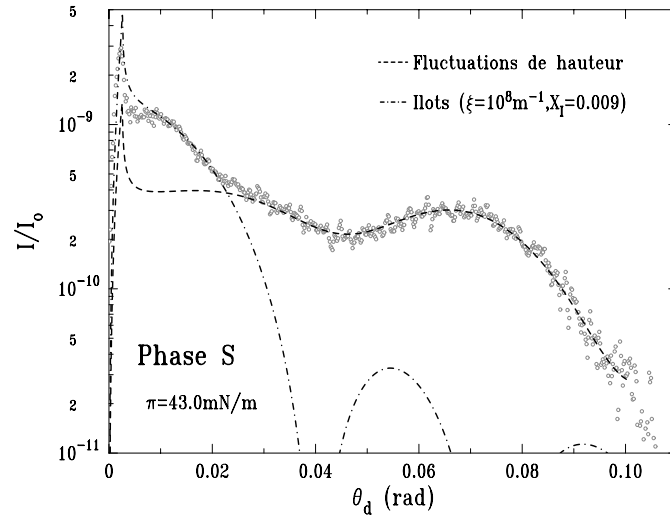


FIG. 8.6 – (a) Ajustement du rodscan à $\pi = 34 \text{ mN/m}$ par de la diffusion par des îlots de collapse. Le calcul de la contribution des îlots a été fait en supposant $d_1 = 1.8 \text{ nm}$, $d_2 = 1 \text{ nm}$, $\rho_1 = \rho_{\text{eau}}$, $\rho_2 = 1.4\rho_{\text{eau}}$, $\xi = 10 \text{ nm}$, $X_I = 0.009$.

Diffusion par des îlots

A haute pression de surface la diffusion par les inhomogénéités devrait être due aux îlots de collapse. En supposant cette fois que les épaisseurs et densités des différentes couches dans la bicouche superposée au film sont proches de celles obtenues dans le film à $\pi = 0mN/m$, il est possible d'obtenir un bon ajustement du signal par le terme I_c^d (équation 8.2). Ceci est montré figure 8.6. La taille des îlots est de l'ordre de ξ , et au q_{\parallel} où nous étions placés ($q_{\parallel} = 1.4 \times 10^8 m^{-1}$), la fonction g_{ξ} est maximale pour $\xi \simeq 10nm$ (si l'on utilise la forme analytique $g_{\xi}(q_{\parallel}) = (2\pi/\xi)/(1/\xi^2 + q_{\parallel}^2)^{3/2}$). C'est donc la valeur que nous avons choisie pour calculer l'ajustement de la figure 8.6 (bien sur il est peu probable que les îlots soient monodisperses). Dans ces conditions il faut prendre $X_I = 0.009$.

Il semble que le collapse d'un film se fasse par croissance des îlots déjà nucléés plutôt que par nucléation de nouveaux îlots.⁷⁵ Lors du collapse, la taille caractéristique des îlots va donc croître. Ceci explique que le signal de diffusion diminue fortement lors du collapse, d'une part parce que la pression de surface chute (I_c^s chute) d'autre part parce que la taille des îlots diverge (I_c^d chute, car $g_{\xi}(q_{\parallel})$ chute).

8.2.3 Localisation des transitions de phase du premier ordre

Apparition de domaines aux transitions de phase du premier ordre

Lors d'une transition de phase du premier ordre, des domaines de la seconde phase sont nucléés et croissent. On peut alors s'attendre à ce que ces fluctuations latérales de densité soient visibles par diffusion de surface, donnant un signal de diffusion supplémentaire. Les transitions de phases du premier ordre sont caractérisées sur une isotherme classique par un plateau. On trouve deux de ces plateaux sur chaque isotherme de la figure 8.1: l'un, parfaitement visible, à la transition L_2/L_2' pour une aire par molécule de l'ordre $21.2\text{\AA}^2/\text{molécule}$, et l'autre, difficilement visible (à cause de l'échelle des pressions car il est à pression presque nulle), à la transition entre la phase gazeuse et la phase L_2 , pour $A_M > 24\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Pour chacune de ces deux transitions, on observe pour π^x un pic de diffusion, qui dans le cas de la transition L_2/L_2' correspond exactement à la largeur du plateau. Le pic correspondant à la transition gaz/ L_2 est beaucoup plus large, ce qui est en accord avec une plus grande largeur de plateau (non visible ici).

Une transition de phase continue (du second ordre) se signale sur l'isotherme simplement par un changement de pente. Lors d'une telle transition, il n'y a pas coexistence de phases, et donc il n'y a pas création de domaines. On ne s'attend donc pas à observer de signal de diffusion supplémentaire. En effet, on n'observe pas de pic de diffusion à la transition L_2'/S , qui est sans doute du second ordre, ou très faiblement du premier ordre.^{73,83,175}

Nouvelles transitions de phase?

On observe en revanche des pics de diffusion à différents endroits (signalés par des flèches sur les isothermes) où aucune transition de phase n'a encore été identifiée pour le C_{22} de manière claire.

- A $20^\circ C$ comme à $15^\circ C$ on observe un pic de diffusion à une pression légèrement inférieure à celle où l'on observe le pic de diffusion dû à la transition L_2/L_2' . Ceci peut faire penser à l'existence d'une phase intermédiaire entre les phases L_2 et L_2' ainsi qu'il a récemment été observé pour du C_{20} par diffraction de rayons x⁷⁰ et pour du C_{21} par microscopie à l'angle de Brewster.⁸³

- Aux deux températures étudiées, on observe également un pic de diffusion (quoique de manière moins claire) aux alentours de $A_M = 23\text{\AA}^2/\text{molécule}$. Il n'est pas exclu qu'il puisse être attribué à la transition entre une phase L_{2h} dans laquelle les molécules sont en libre rotation autour de leur axe et une phase L_{2d} dans laquelle au contraire les plans contenant les atomes de carbones des chaînes commencent à s'ordonner. Une telle transition est prédite par la théorie de Landau développée par V. Kaganer *et coll.*,^{73,84} mais n'a pas à notre connaissance été observée directement (voir section 2.3.1).

• Enfin on observe nettement, sur la courbe à $T = 20^\circ\text{C}$, un pic de diffusion au milieu de la phase L_2' (vers $A_M = 20.2\text{\AA}^2/\text{molécule}$ et $\pi = 28\text{mN/m}$). Bibo *et coll.*⁸⁸ ont signalé la possibilité d'une transition de phase au milieu de la phase L_2' , en se basant sur l'examen des isothermes. Ils ont en conséquence proposé de diviser la phase L_2' en une phase L_2^* et une phase S' . Une transition analogue semble également avoir été observée sur des films d'octadecanol.⁸⁹ Cependant aucune différence de structure n'a encore pu être mise en évidence aux rayons x. Nous discuterons de ce point dans la section 8.3 consacrée aux résultats obtenus par diffraction de rayons x.

8.3 Structure du film mesurée par diffraction de rayons x

Paramètres de la cellule pour $T = 20^\circ\text{C}$

Les différents paramètres de la cellule calculés à partir de nos données de diffraction sont montrés sur la figure 8.7, en fonction de l'aire par molécule. Ces données ont été obtenues sur un film d'acide béhénique, à 20°C et à $pH = 2$, exactement comme les isothermes de la figure 8.1(b). La comparaison entre l'isotherme obtenue lors de l'expérience de diffusion à 20°C (ligne continue sur la figure 8.1(b)), et celle obtenue à partir des données de diffraction (symboles noirs pleins), montre que le plateau de transition L_2/L_2' est obtenu pour la même pression de surface dans les deux cas (à 0.3mN/m près, la très légère différence observée peut provenir d'un petit écart en température par rapport à 20°C lors de l'une et/ou l'autre expérience). Il est donc justifié de comparer ces deux séries de données.

La transition de phase L_2/L_2' (entre $A_M^x = 20.55\text{\AA}^2/\text{molécule}$ et $A_M^x = 20.79\text{\AA}^2/\text{molécule}$, à une pression de surface $\pi = 20\text{mN/m}$) est très visible sur les figures 8.7(a) et 8.7(b) car la géométrie de la cellule est modifiée et les distances entre molécules varient de manière discontinue (transition du premier ordre). La transition L_2'/S ($A_M = 19.5\text{\AA}^2/\text{molécule}$, $\pi = 31\text{mN/m}$) n'est en revanche signalée que par un changement de compressibilité (correspondant à un changement de pente sur l'isotherme et sur les figures 8.7(a) et 8.7(b)) sans modification de l'aire par molécule (transition du second ordre), et par une inclinaison qui devient nulle (voir figure 8.7(c)). Quand aux trois transitions de phase que l'on peut penser voir sur l'isotherme de diffusion elles ne sont pas visibles sur les paramètres de la cellule. Ceci n'est pas étonnant car, ainsi qu'il l'a été signalé dans l'introduction, la structure de l'acide béhénique a été maintes fois étudiée, et un changement trop apparent de structure aurait difficilement pu échapper à tant d'observateurs.

Quelles transitions de phase peuvent donc ainsi passer inaperçues? Il y en a au moins trois types:

- celles qui lèvent la dégénérescence entre les directions de diffraction $[11]$ et $[\bar{1}1]$, mais de manière trop faible pour que les pics correspondants puissent être dissociés avec la statistique habituelle. Dans cette catégorie se trouvent les transitions au cours desquels l'azimut ψ varierait faiblement, ou bien encore celles au cours desquelles la cellule deviendrait légèrement oblique (voir chapitre 3). Dans ce cas, même si l'on n'observe qu'un seul pic à cause d'une statistique trop mauvaise, il sera peut-être possible de le voir s'élargir à la transition.

- celles qui modifient l'organisation des plans de carbones. Ceci devrait normalement modifier en même temps la structure de la cellule. Ainsi le passage d'un ordre HB à un ordre PHB change de manière radicale le rapport a/b .⁷³ Cependant, une perte de liberté de rotation partielle pourrait passer inaperçue sur la structure de la cellule. Dans ce cas, seul l'examen d'éventuels pics du premier ordre de la cellule rectangulaire à deux molécules (comme l'on fait Durbin *et coll.*¹⁴⁷ pour les phases L_2'' et CS du C_{21} , apportant la preuve d'un ordre HB à longue portée dans ces phases) pourrait confirmer l'existence de ces phases.

- celles qui modifient la direction de cristallisation, ou font apparaître une nouvelle direction de cristallisation. Dans le premier cas on s'attend, à ce que le changement de direction de cristallisation s'accompagne d'une modification de l'azimut, l'inclinaison de la molécule restant dans un plan perpendiculaire à la direction de cristallisation. C'est par exemple ce qui se produirait lors de la transition L_2/L_2' . Dans le second cas, on s'attend à ce que la cristallisation s'accompagne d'une perte, au moins partielle, de la liberté de rotation des molécules, s'accompagnant d'une déformation de la cellule. C'est ce qui se

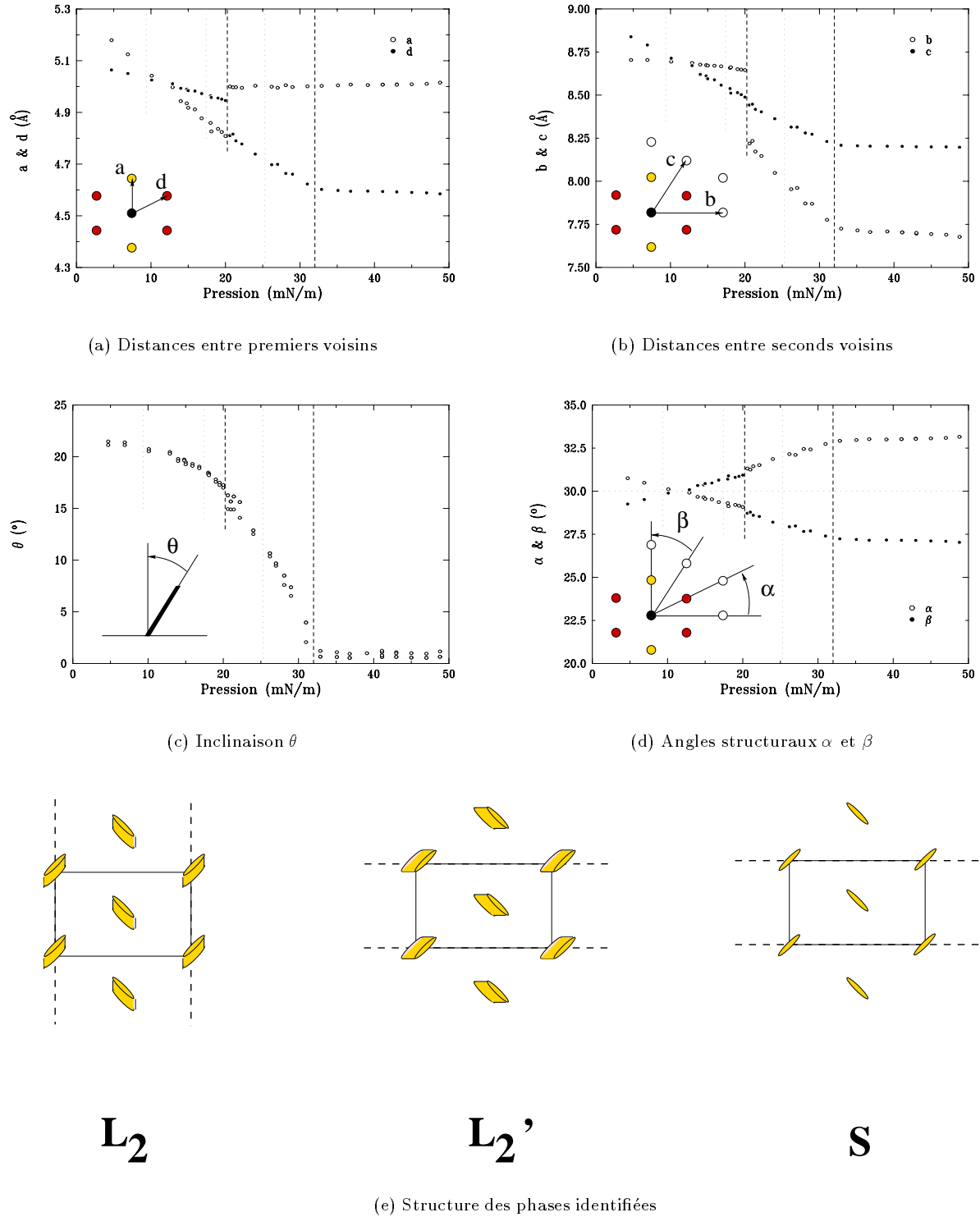


FIG. 8.7 – (a), (b), (c), et (d) Présentation des différents paramètres caractérisant la structure d'un film d'acide béhénique à 20°C mesurés par diffraction de rayons x. Les lignes en pointillés indiquent l'emplacement des transitions de phase L_2/L_2' et L_2'/S . Les lignes en pointillés fins indiquent l'emplacement des trois transitions de phase supplémentaires observées en diffusion diffuse. (e) Structure des phases identifiées. Chaque cylindre représente une molécule, et indique sa direction d'inclinaison. Les cylindres sont déformés perpendiculairement à leur axe pour indiquer l'orientation du plan des atomes de carbone. Les lignes en pointillés représentent les plans de cristallisation.

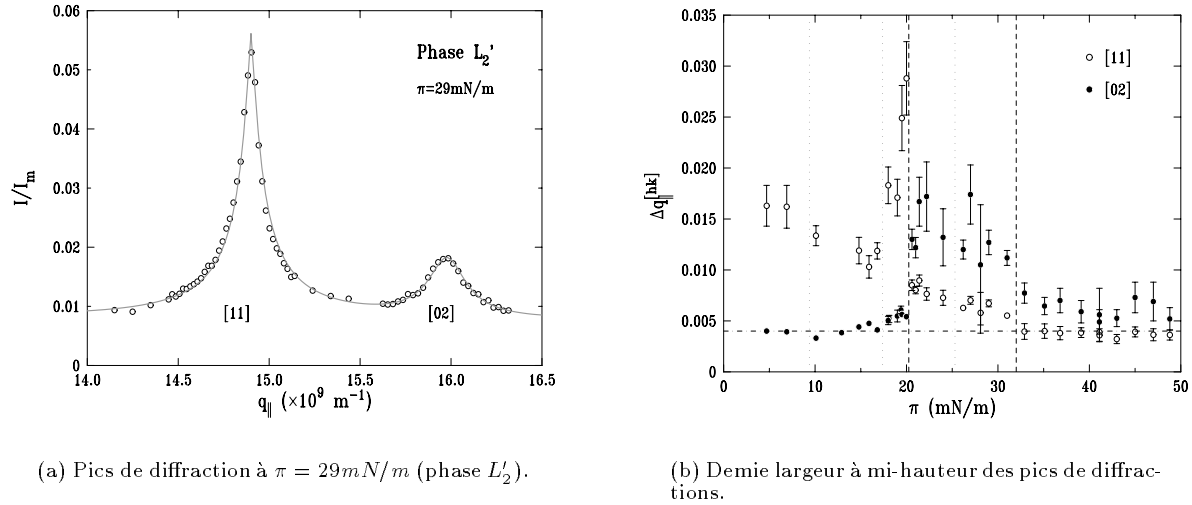


FIG. 8.8 – Acide béhénique à $T = 20^\circ\text{C}$. (a) Exemple d'ajustement des deux pics [02] et [11]. (b) Mi-largeur à mi-hauteur des deux pics en fonction de la pression de surface. Les différentes transitions de phases sont indiquées par des pointillés longs (transitions identifiées) ou fins (transitions suggérées par l'examen de l'isotherme de diffusion de la figure 8.1(b)). Les pointillées mixtes indiquent la résolution en q_{\parallel} obtenue avec le jeu de fentes de Sollers utilisé.

produit aux transitions S/CS , LS/S , et L'_2/L''_2 . Si l'on accepte l'idée que, dans certains cas, les couplages cristallisation/inclinaison et cristallisation/liberté de rotation restent faibles, et que des modifications de cristallisation peuvent se faire sans s'accompagner de déformations visibles de la cellule, on parvient à des transitions de phase difficilement décelables. On peut également imaginer qu'un couplage trop faible produira une transition en deux temps, l'azimut et la direction de cristallisation changeant chacun à leur tour. Les directions de cristallisation ont une influence sur la largeur des différents pics (voir section 3.3.3), c'est donc de ce côté-ci qu'il faudra chercher pour observer de telles transitions de phase.

8.3.1 Largeur des pics

La demi-largeur à mi hauteur $\Delta q_{\parallel}^{hk}$ des pics est obtenue par un ajustement simultané des deux pics de diffraction observés (la procédure utilisée est détaillée au chapitre 9). Un exemple typique d'ajustement obtenu par cette méthode est montré sur la figure 8.8(a). Les largeurs des pics [02] et [11] obtenues lors d'une compression à $T = 20^\circ\text{C}$ sont montrées sur la figure 8.8(b).

On observe à basse pression ($\pi < 17\text{mN/m}$), en phase L_2 , un pic de largeur égale à la résolution de l'expérience, indiquant un ordre à longue portée dans la direction [02], qui est perpendiculaire à l'inclinaison des molécules. Cet ordre montre que la phase observée n'est pas une phase hexatique mais une phase cristallisée selon une direction: nous sommes donc en présence d'une phase L_{2h} et non d'une phase L_{2d} . Une transition L_{2d}/L_{2h} par compression du film est donc exclue. Le pic [11] possède lui une largeur finie qui est liée à un ordre à courte portée dans la direction de l'inclinaison des molécules. Jusqu'à $\pi \simeq 17\text{mN/m}$ cette largeur semble diminuer légèrement, indiquant un ordonnancement progressif de la couche.

À 17mN/m , pression correspondant à un pic sur l'isotherme de diffusion, on observe un très net élargissement du pic [11] et du pic [02]. Ceci ne peut signifier qu'une chose: le pic [11] s'est légèrement dédoublé et la direction de cristallisation a légèrement tourné. Un seul de ces deux effets ne suffirait pas à expliquer l'élargissement simultané des deux pics. Cette observation pousse fortement à croire qu'il existe bien une nouvelle phase entre les phases L_2 et L'_2 dans le C_{22} . Sa nature sera discutée dans la section suivante.

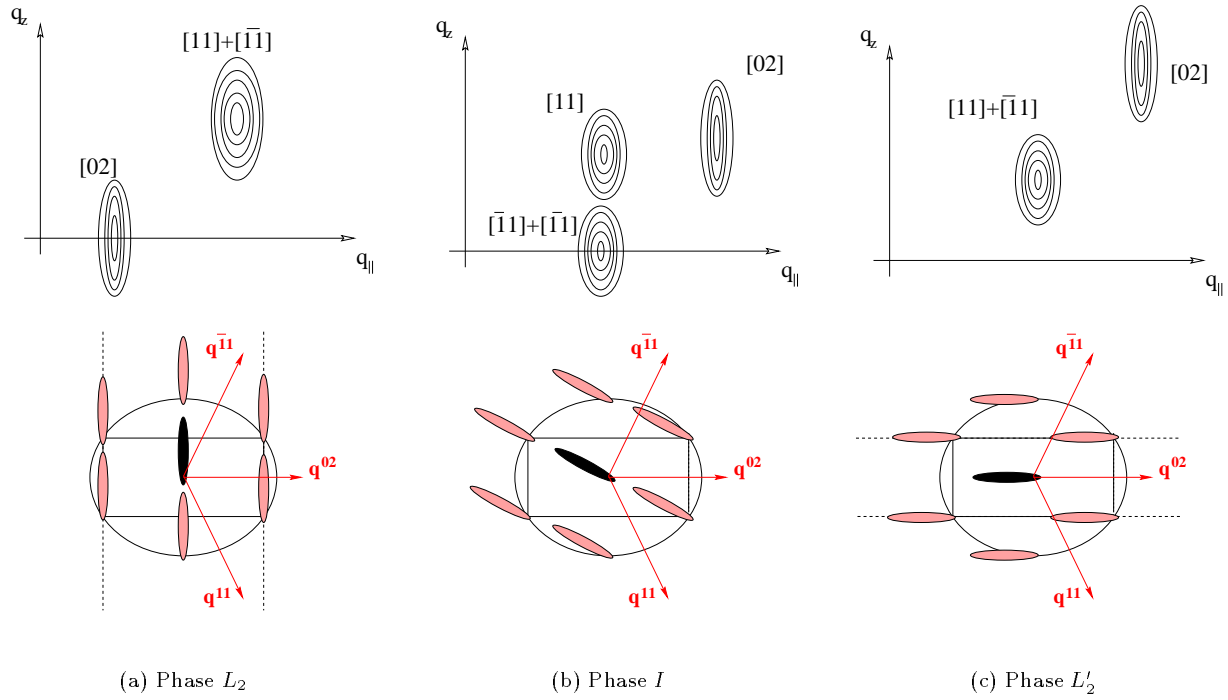


FIG. 8.9 – Séquence de transitions observée par Durbin et al. sur le C_{20} en diffraction de rayons x . La position des pics de diffraction dans le plan q_{\parallel}, q_z (haut) correspond à une géométrie particulière de la cellule (bas). (a) Phase L_2 , orientation vers un plus proche voisin, selon l'un des axes principaux de la cellule. Le transfert de vecteur d'onde $q^{[02]}$ est perpendiculaire à la direction d'inclinaison, le pic $[02]$ est en conséquence dans le plan de la surface. (b) Phase I , orientation vers un autre type de plus proche voisin: ceci peut se déduire du fait que le pic $[1\bar{1}]$ est dans le plan de la surface, ce qui signifie que $q^{[11]}$ est perpendiculaire à la direction d'inclinaison. (c) Phase L'_2 , orientation vers un second voisin, selon l'un des axes principaux de la cellule. La première transition est discontinue, tandis que la seconde est continue.

Au delà de $20mN/m$ la largeur des pics ne semble plus présenter d'anomalie. L'inclinaison NNN en phase L'_2 est responsable de la largeur finie des deux pics puisqu'aucune des deux directions $[11]$ et $[02]$ n'est alors parallèle à la direction de cristallisation. En phase S cette anisotropie de cristallisation est conservée bien que la portée de l'ordre ait été étendue (réduction de la largeur des pics, le pic $[11]$ a alors une largeur limitée par la résolution). Il est possible de penser qu'à partir de $25mN/m$ environ, la largeur des pics diminue. Il est impossible de conclure à cause des importantes barres d'erreur, mais une organisation des plans de carbone à partir de $25mN/m$ ne serait pas en désaccord avec nos observations.

En conclusion, l'examen de la largeur des pics dans le plan amène à penser qu'il existe bien une transition de phase aux alentours de $17mN/m$, en revanche elle ne permet pas de conclure quand aux deux autres éventuelles transitions à $9.5mN/m$ et $25.5mN/m$.

8.3.2 Observe-t-on une phase I sur le C_{22} ?

La phase I , qui apparaît sur le diagramme de phase du C_{20} et du C_{22} dans une région similaire du diagramme de phase, paraît un bon candidat pour expliquer la transition de phase visible sur les deux isothermes de diffusion de la figure 8.1 juste en dessous du plateau de coexistence attribué à la transition L_2/L'_2 .

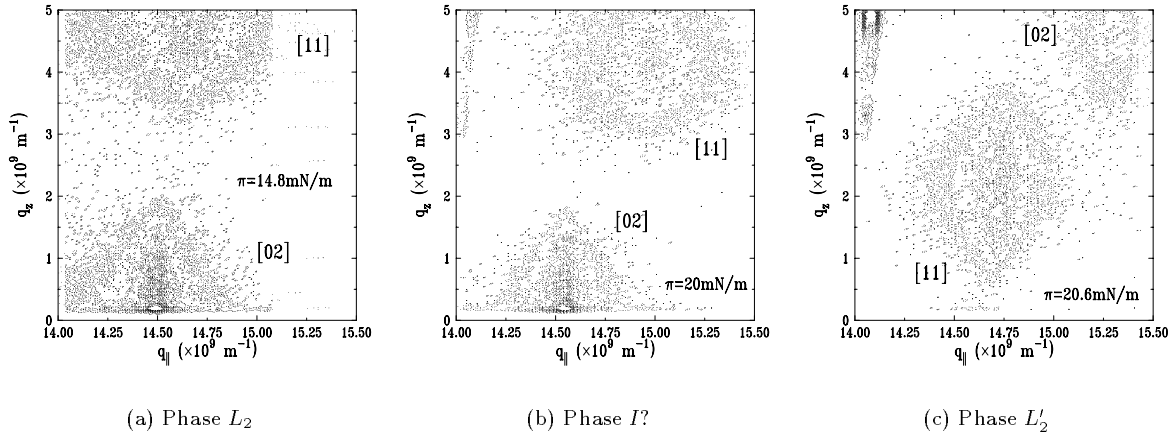


FIG. 8.10 – Allure des pics de diffraction dans le plan (q_{\parallel}, q_z) près de la transition de phase L_2/L'_2 pour le C_{22} à 20°C . Sur les figures (b) et (c) on voit apparaître en haut à gauche une tige de troncature qui signale une coexistence avec des multicouches.

La phase I

La phase I a été observée pour certains systèmes entre les phases L_2 et L'_2 , avec une inclinaison dirigée dans une direction intermédiaire entre celle d'un plus proche voisin (selon a) et celle d'un second voisin (selon b). Certaines conclusions tirées par chacune des deux équipes ayant observé cette phase sont contradictoires. Sur le C_{20} la séquence de transitions a été très bien caractérisée par diffraction de rayons x.⁷⁰ Elle est schématisée sur la figure 8.9: la transition L_2/I est du premier ordre (ψ passe discontinument de $\pi/2$ à environ $\pi/6$), tandis que la transition I/L'_2 est du second ordre (ψ passe continument de $\pi/6$ à 0). Sur le C_{21} , la transition a été observée par microscopie à l'angle de Brewster.⁸³ Il semble alors au contraire que la transition L_2/I soit du second ordre, et la transition I/L'_2 du premier ordre. Si tel est le cas on peut penser que l'azimut se déplace d'abord continument jusqu'à un certain angle, puis discontinument jusqu'à $\psi = 0$.

Pics de diffraction près de la transition L_2/L'_2

La figure 8.10 montre les pics observés dans le plan $q_{\parallel} - q_z$ pour le C_{22} (20°C) en phase L_2 : (a) loin de la transition L_2/L'_2 , (b) en phase L_2 juste avant la transition, et (c) en phase L'_2 juste après la transition. On observe sur chacune de ces figures les deux pics de diffraction [11] et [02], accompagnés sur les figures (b) et (c) d'un pic beaucoup plus fin dû à un début de collapse (en haut à gauche). Si l'on compare la figure 8.10(b) avec la figure de diffraction observée sur le C_{20} en phase I (figure 8.9(b)) force est de constater qu'elles sont très différentes. Si l'azimut avait fait un saut de $\pi/3$ nous le verrions forcément sur la figure de diffraction. Ce n'est donc pas le cas. Si en revanche l'azimut avait légèrement bougé de sa position $\psi = \pi/2$, le pic [11] se serait dédoublé à partir de la position qu'il a sur la figure 8.10(a). On voit que le PSD n'était pas assez haut pour que nous puissions observer ce pic sur toute sa hauteur: un faible dédoublement pourrait très bien dans ce cas passer inaperçu. Le fait qu'un éventuel changement d'azimut puisse être plus faible sur le C_{22} que sur le C_{20} ou le C_{21} est confirmé par un examen des isothermes, qui montrent un très léger changement de pente dans ces deux cas, mais pas dans celui du C_{22} (voir section 2.3.1, le changement de pente observé sur les isothermes du C_{20} est indiqué par une flèche sur la figure 2.13(d)).

Les mesures de largeur de pic (figure 8.8(b)) montrent que certainement le pic [11] s'est dédoublé en q_{\parallel} avant le passage en phase L'_2 , signature d'une déformation de la cellule.

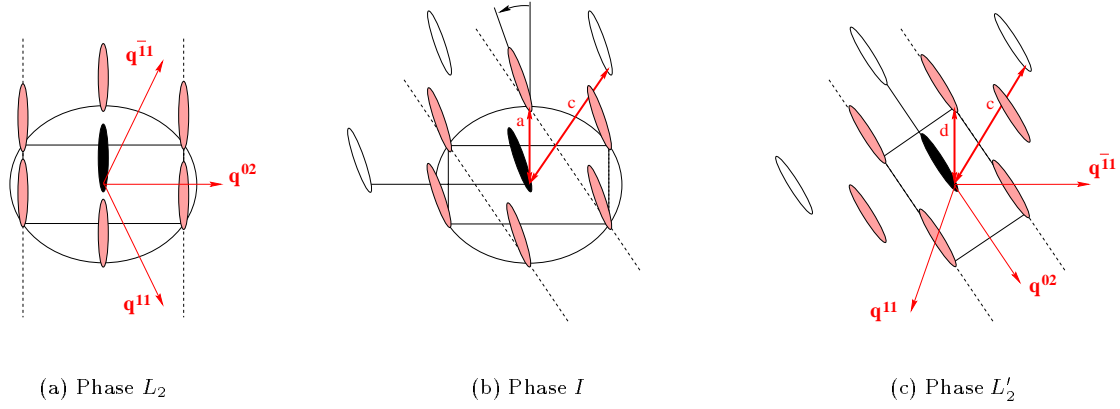


FIG. 8.11 – Séquence de transitions proposée sur le C_{22} . (a) Phase L_2 . (b) Phase I , légère variation de l'azimut, accompagnée d'une légère déformation de la cellule, et d'une rotation de la direction de cristallisation indiquée par les lignes pointillées. (c) Phase L'_2 . Dans ce modèle la transition (L_2/I) est continue, tandis que la transition (I/L'_2) est discontinue, car elle se fait par une brusque déformation de la cellule qui change d'orientation.

Proposition d'une séquence de transitions

Les éléments caractérisant la phase que nous observons sont les suivants: une très légère déformation de la cellule, certainement accompagnée d'une légère variation d'azimut (ceci causant l'élargissement du pic [11]), et un élargissement du pic [02], qui devrait correspondre à une modification de la direction de cristallisation puisque ce pic est non dégénéré. On arrive donc au modèle proposé sur la figure 8.11(b) pour la phase I observée dans le C_{22} , qui diffère de la phase I du C_{20} par l'amplitude de la variation de l'azimut par rapport à la direction NN .

Les données de diffraction en rayons x montrent que certains paramètres sont continus ou quasi-continus à la transition I/L'_2 : en particulier la distance c entre un certain type de seconds voisins est conservée, et le paramètre a des cellules L_2 et I est égal au paramètre d de la cellule L'_2 (toutes ces distances sont indiquées sur les figures 8.11(b) et (c)). Ceci suggère une transition du premier ordre, au cours de laquelle les distances a et c (indiquées en traits gras sur la figure) restent constantes, et où la cellule initiale est déformée pour recréer une cellule rectangulaire dont les axes principaux sont orientés d'un angle $\pi/3$ par rapport aux axes principaux de la cellule L_2 initiale. Pendant ce temps, l'azimut et la direction de cristallisation (perpendiculaire aux plans de cristallisation indiqués par des lignes en pointillés sur la figure) subissent également une rotation, d'un angle $\pi/6$ environ, mais dans le sens inverse. Alors que dans le C_{20} l'azimut varie d'environ $\pi/2$ au cours de la séquence $L_2 \rightarrow I \rightarrow L'_2$, dans le C_{22} , si le mécanisme proposé est correct, cette variation est beaucoup plus faible. Ceci aboutit à des orientations de domaines très proches entre les phases L_2 et L'_2 , en accord avec les observations par microscopie à l'angle de Brewster.¹⁷³

Conclusion

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ces mesures et de leur analyse.

- Les fluctuations de densité dans le film (dues à la présence de domaines) ou au dessus du film (dues à la présence d'îlots de collapse) ont une grande influence sur le signal de diffusion, qu'elles augmentent notablement aux vecteurs d'onde $q_{\parallel} < 2\pi/R$ (R représente le diamètre des trous ou des îlots). Ceci avait déjà été noté par Fukuto *et coll.*,¹⁷⁶ mais les auteurs s'appuient sur des expériences de réflectivité pour montrer que la diffusion supplémentaire qu'ils observent doit être due à un début de formation d'îlots de bicouche au dessus du film. Dans notre cas la même conclusion provient directement de l'analyse du signal diffusé dans le PSD: sa forme montre de manière très nette que l'on observe une diffusion par des

îlots de bicouche. Ces phénomènes ne peuvent donc pas être négligés dans l'analyse du signal diffus à faibles vecteurs d'onde.

- La coexistence du film avec des îlots de collapse est observée au delà d'une certaine pression π . Celle-ci correspond à la pression ($\pi \simeq 9mN/m$) à partir de laquelle G. Bommarito *et coll.*¹⁷⁴ ont constaté que les films d'acide béhénique à température ambiante n'étaient plus stables mais métastables. Ce passage apparaît sur nos isothermes de diffusion comme une sorte de pic (ce sont les pics de diffusion observés aux alentours de $10mN/m$, indiqués par des flèches sur les figures 8.1(a) et (b)). Dans ce cas, la forme du pic dépend certainement de la vitesse de compression, qui joue beaucoup sur la vitesse à laquelle le film collapse.

- Une augmentation importante du signal de diffusion est observée aux transitions de phase du premier ordre, liée à la formation d'inhomogénéités dans la couche.

- Grâce à cet effet, il est possible de prévoir l'existence de deux transitions de phases invisibles sur les isothermes de l'acide béhénique à température ambiante, mais se signalent par des pics de diffusion: l'une juste avant la transition L_2/L_2' , et l'autre entre la transition L_2/L_2' et la transition L_2'/S . La première doit pouvoir être attribuée à la transition vers une phase I , récemment observée sur le C_{20} par diffraction,⁷⁰ et sur le C_{21} par microscopie à l'angle de Brewster.⁸³ Elle paraît être plus proche de la transition observée sur le C_{21} , dans la mesure où la déviation maximum de l'azimut à une orientation NN ou NNN ne paraît pas dépasser 30° , ce qui explique qu'elle soit difficilement décelable aux rayons x. La seconde transition que nous observons pourrait correspondre à une transition de la phase L_2' vers une phase similaire mais possédant une organisation en arêtes de poisson (HB) plus marquée.

- Si ces résultats préliminaires se vérifient, la diffusion diffuse pourrait devenir un outil d'un grand intérêt pour déceler des transitions de phases difficilement visibles par les méthodes usuelles (isothermes, microscopie à angle de Brewster, diffraction). De nouvelles expériences d'exploration systématique du diagramme de phase de plusieurs acides gras devraient bientôt apporter des réponses sur ce point.

Chapitre 9

Compressibilité des films d'acide gras

Introduction

L'étude des films de surfactant a franchi un très grand pas lorsque la diffraction de rayons x a enfin permis la détermination de la nature des différentes phases observées sur les isothermes. Depuis maintenant une dizaine d'années, de nombreuses expériences de diffraction ont visé à obtenir la structure des films, mais c'est seulement depuis peu que l'on a appliqué cette technique à la mesure de leur compressibilité.^{129,146,174} Cette quantité renseigne sur l'élasticité des films dans le plan de la surface. Nous allons voir également qu'elle apporte des renseignements très subtils sur leur structure.

La diffraction de rayons x est indispensable à une estimation correcte de cette quantité. En effet la compressibilité surfacique que l'on peut calculer facilement à partir des isothermes (dont la pente est $-\partial\pi/\partial A$) n'est que la compressibilité *macroscopique* du film, et prend en compte par exemple la réduction progressive de la portion surfacique du film restée en phase gazeuse. On utilise en effet dans ce cas l'aire par molécule macroscopique A_M , calculée comme le rapport du nombre de molécules déposées sur l'aire totale. Si l'on veut obtenir une mesure de la compressibilité *microscopique* du film, c'est-à-dire de la réduction de la taille de la maille lorsque la pression est augmentée, il faut faire appel à la diffraction qui permet de calculer l'aire moléculaire vraie $A_M^x = ab/2$ (où a et b sont les paramètres du réseau moléculaire) en fonction de la pression. Nous avons déjà pu constater au chapitre 8 que A_M et A_M^x pouvaient être très différentes. La méthode utilisant la diffraction possède en outre un autre avantage : elle permet de calculer les compressibilités linéaires du film ce qui, dans le cas d'un système anisotrope comme le sont certaines phases des films de surfactant, présente un très grand intérêt.

Nous avons étudié par diffraction de rayons x la compressibilité de différents acides gras, dans différentes phases et à différentes températures. Nous avons rassemblé dans la première section les paramètres structuraux (dimension de la maille, inclinaison, portée de l'ordre positionnel) obtenus sur ces différents systèmes. Dans la seconde section nous discutons les différences de compressibilité observées d'une phase à l'autre (en prenant pour exemple l'acide béhénique à 20°C). Enfin, dans la troisième section, nous abordons la question de l'évolution de la compressibilité avec la température et avec la longueur de chaîne des acides.

9.1 Ajustement des pics de diffraction

Les résultats présentés dans ce chapitre proviennent de différentes campagnes de mesure, effectuées soit au LURE (ligne D41B) soit à l'ESRF (ligne Troika II). Dans tous les cas l'énergie utilisée était de l'ordre de 8 keV. Le signal était collimaté par des fentes de Soller, puis mesuré dans un PSD, ce qui permet la détermination de la position des pics de diffraction à la fois dans le plan de la surface et verticalement.

Tous les pics de diffraction que nous avons observés au cours de nos expériences étaient les pics du

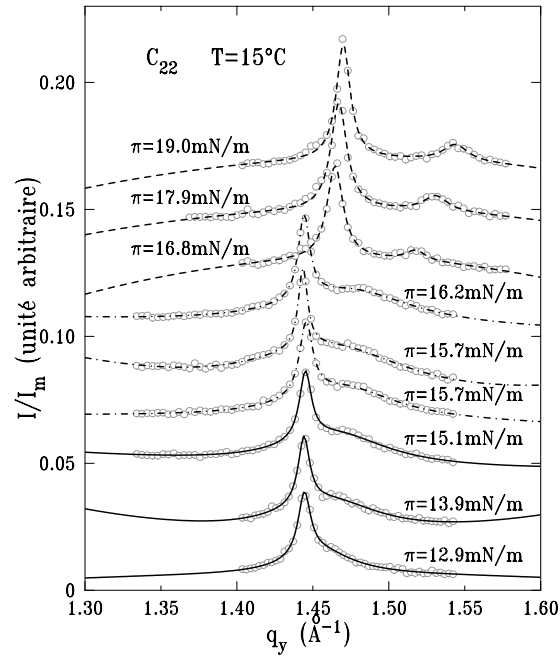
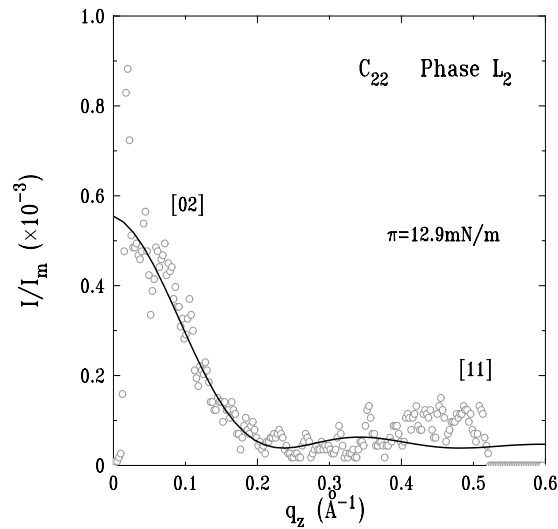
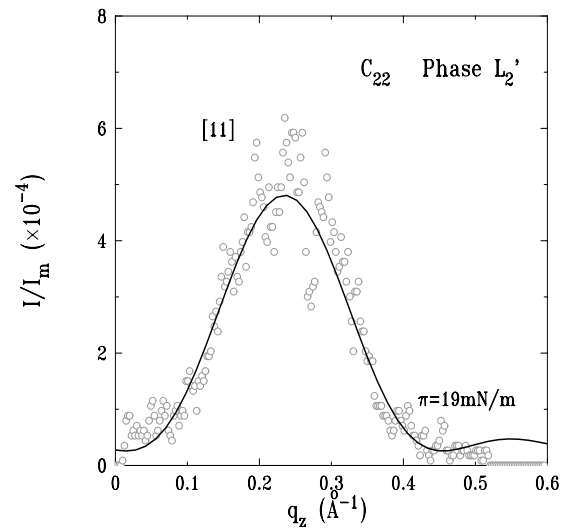


FIG. 9.1 – Pics de diffraction de l'acide béhénique à $T = 15^\circ\text{C}$ accompagnés de leur ajustement par une lorentzienne. Les ajustements par une ligne continue correspondent à la phase L_2 , les ajustements par une ligne en pointillés mixtes au plateau de coexistence L_2/L_2' , et les ajustements en pointillés à la phase L_2' .



(a) Pic dans le plan de la surface



(b) Pic hors du plan de la surface

FIG. 9.2 – Exemple de la forme des pics de diffraction observée dans un plan vertical (C_{22} , $T = 15^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 2$). (a) Pic [02], situé dans le plan de la surface (phase L_2 , $\pi = 12.9\text{mN/m}$, les deux pics étant situés à des transferts de vecteur d'onde dans le plan très proche, le pic [11] est également visible à grand q_z). (b) Pic [11] situé hors du plan de la surface (phase L_2' , $\pi = 19\text{mN/m}$). Dans les deux cas l'ajustement est fait par la fonction dont l'expression est donnée dans le texte (expression (9.2)). A $\pi = 12.9\text{mN/m}$ on obtient $d = 2.5\text{nm}$, et à $\pi = 19\text{mN/m}$ on obtient $d = 2.8\text{nm}$, signe que la molécule se redresse lorsque la couche est comprimée.

premier ordre de la cellule de base à une molécule, c'est-à-dire les pics [11] et [02] dans la notation utilisant la cellule de base à deux molécules (voir section 3.3.3). Leur position dans le plan est déterminée en général à partir du signal intégré sur la hauteur du PSD . La figure 9.1 montre ainsi une série de pics obtenus sur l'acide béhénique ($T = 15^\circ C$) à l'ESRF. L'ajustement a dans ce cas été fait avec la fonction:

$$I(q_{\parallel}) = \frac{I_M^{[hk]}}{1 + \left[(q_{\parallel} - q_{\parallel M}^{[hk]}) / \Delta q_{\parallel}^{[hk]} \right]^{\nu}}, \quad (9.1)$$

En effet, différents essais ont montré que l'ajustement par une lorentzienne ou une gaussienne aboutissait à une même position $q_{\parallel M}^{[hk]}$. Utiliser un pic de forme variable permet d'obtenir une meilleure estimation de sa largeur, sans qu'il soit par ailleurs raisonnable de donner une signification quelconque à l'exposant ν déterminant la forme du pic (la forme exacte des pics dépend de plusieurs paramètres dont l'élasticité du film,¹⁷⁷ la fonction décrivant les corrélations de position entre molécules,⁸² et la fonction de résolution de l'appareil).

Lorsque les deux pics sont superposés (comme par exemple sur la courbe à $\pi = 12.9 mN/m$ de la figure 9.1) il faut soit effectuer un ajustement de l'intensité en fonction à la fois de q_{\parallel} et de q_z , soit intégrer le signal seulement sur la portion en hauteur du détecteur sur laquelle se trouve le pic dont on veut déterminer la position.

Pour déterminer la position verticale des pics on peut choisir d'effectuer un ajustement à la fois en q_{\parallel} et q_z , ou bien, et c'est ce que nous avons fait, d'utiliser le signal enregistré dans le PSD en fonction de θ_d pour $q_{\parallel} = q_{\parallel M}^{[hk]}$. Le pic est dans ce cas ajusté grâce à la fonction:

$$I(q_z) = I_M \left(\frac{\sin((q_z - q_{zM})d/2)}{q_z d/2} \right)^2, \quad (9.2)$$

obtenue à partir du facteur de forme moléculaire calculé avec un modèle simple de molécule cylindrique de longueur l (voir section 3.3.3, $d = l \cos \theta$ est l'épaisseur de la couche). La figure 9.2 montre qu'un tel ajustement donne des résultats très corrects.

9.2 Structure des phases L_2 , L'_2 , L''_2 , S et CS

Nous avons étudié par diffraction de rayons x la structure des phases L_2 , L'_2 , L''_2 , S , et CS de l'acide béhénique (C_{22}), et de la phase L_2 de l'acide myristique (C_{14}). Cette étude a été effectuée à différentes pressions de surface le long de plusieurs isothermes ($T = 5, 8$ et $20^\circ C$ pour le C_{22} , et $T = 5$ et $8^\circ C$ pour le C_{14}), afin de pouvoir calculer les compressibilités de ces films. Cette section est consacrée aux paramètres structuraux des phases étudiées, tandis que la suivante sera consacrée à leurs compressibilités.

Toutes les mesures présentées dans cette section et la suivante ont été effectuées au LURE, sur de l'eau provenant d'un système Millipore dont le pH est égal à 5.5.

9.2.1 Paramètres de la cellule

La figure 9.3 montre la position dans le plan de la surface des différents pics observés lors de la compression des films de C_{22} , et donne une idée des positions respectives des pics [02] et [11] dans les phases L_2 , L'_2 , L''_2 , LS , S , et CS . Ces trois dernières phases sont droites, ce qui se traduit par le fait que les deux pics se trouvent dans le plan de la surface. L'orientation NN des phases L_2 et L''_2 est indiquée par le fait que seul le pic [11] est hors du plan, tandis que dans la phase L'_2 , qui est NNN , les deux pics sont hors du plan (et $q_z^{[02]} = 2q_z^{[11]}$).

Les dimensions de la cellule ($a \times b$) sont calculées à partir de la position des pics dans le plan, et de l'inclinaison des molécules (voir section 3.3.3).

Les valeurs des paramètres a , b et θ , pour l'acide béhénique à différentes températures et dans différentes phases, sont données sur la figure 9.4 en fonction de la pression de surface.

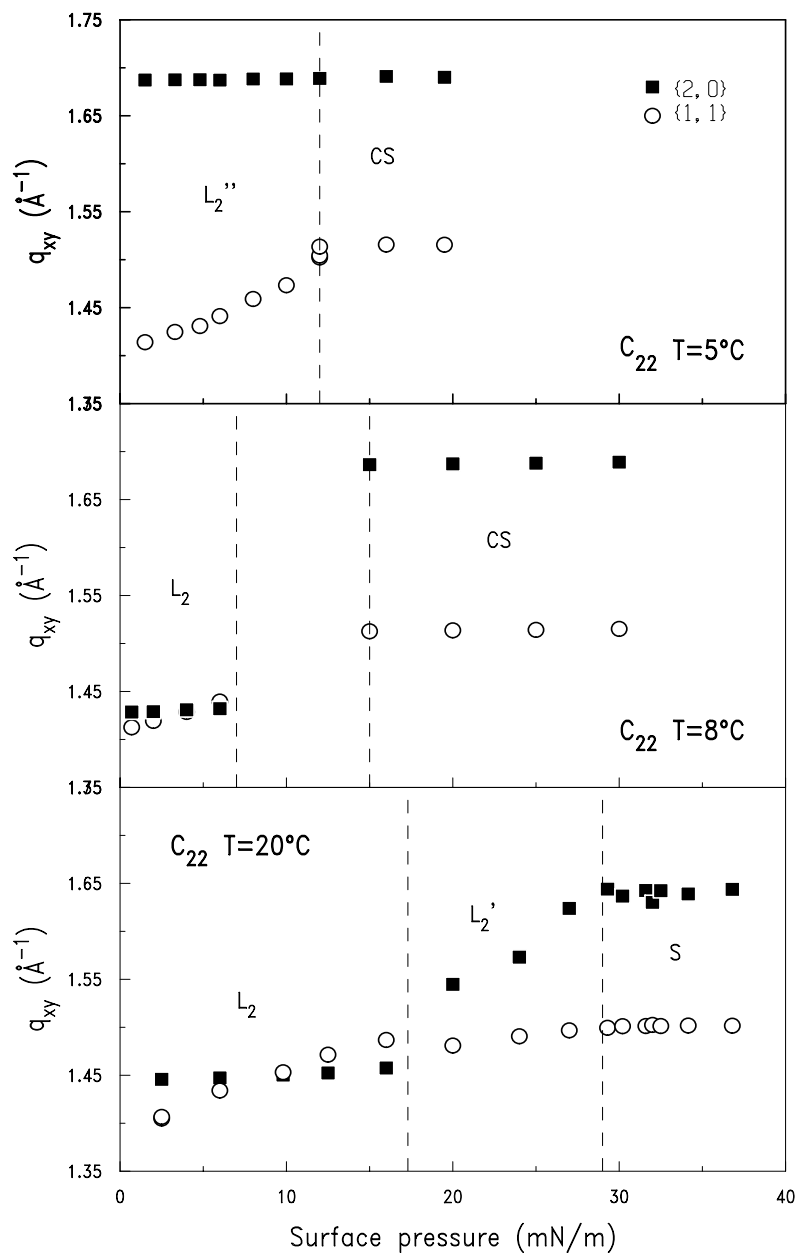


FIG. 9.3 – Position dans le plan de la surface des deux pics de diffraction du premier ordre de l'acide b  n  ique à $T = 5^\circ\text{C}$ (figure du haut), $T = 8^\circ\text{C}$ (figure du milieu) et $T = 20^\circ\text{C}$ (figure du bas). Les carrés pleins représentent le pic [02] et les cercles vides le pic [11].

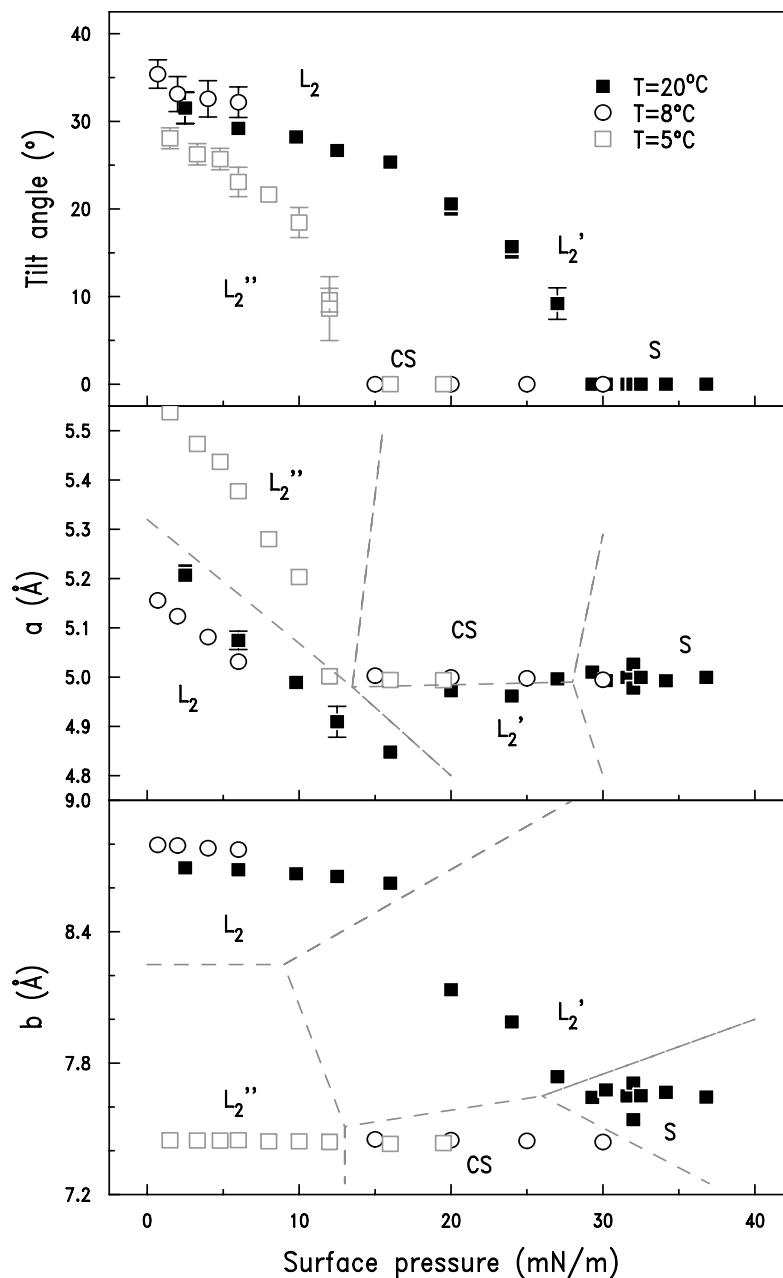


FIG. 9.4 – Valeur des paramètres a (figure du milieu), b (figure du bas) et de l'angle d'inclinaison (figure du haut) en fonction de la pression de surface pour les différentes phases observées dans l'acide béhénique à 5°C (carrés vides), 8°C (cercles vides), et 20°C (carrés pleins). Les lignes en pointillés séparant les différentes régions sont juste là pour guider l'oeil.

9.2.2 Largeur des pics

L'ajustement des pics permet de déterminer leur largeur à mi-hauteur, qui renseigne sur la portée de l'ordre positionnel dans la direction du transfert de vecteur d'onde.

La figure 9.5 montre les largeurs de pic observées sur l'acide béhénique (les largeurs correspondent aux pics dont la position est montrée figure 9.3) et sur l'acide myristique en phase L_2 (les positions de ces pics, très semblables à celles du C_{22} en phase L_2 , n'ont pas été montrées).

La portée $\xi^{[hk]}$ de l'ordre positionnel dans la direction du transfert de vecteur d'onde $\mathbf{q}_{\parallel M}^{[hk]}$, peut être estimée à partir de la demi-largeur à mi hauteur du pic correspondant en utilisant par exemple la formule de Scherrer¹⁷⁸:

$$\xi^{[hk]} \simeq \frac{0.9\pi}{\Delta q_{\parallel}^{[hk]}}. \quad (9.3)$$

Dans la phase CS , la largeur des deux pics est limitée par la résolution, ce qui indique que la portée de l'ordre est supérieure à $100nm$, en accord avec l'identification de cette phase avec un cristal à deux dimensions. La phase L'_2 , elle aussi supposée être un cristal $2d$, possède néanmoins un pic de largeur supérieure à la résolution, indiquant une portée de l'ordre dans la direction d'inclinaison des molécules d'environ $35nm$. On s'attend à ce que les phases S , L'_2 et L_{2h} soient cristallisées seulement dans une direction. Dans les phases L'_2 et S , ceci n'est pas directement visible sur la largeur des pics, car la direction de cristallisation (selon b), ne correspond à aucun des transferts de vecteurs d'onde pour lesquels on observe des pics. On obtient une portée de l'ordre moyenne pour ces phases ($\simeq 25nm$ pour la phase L'_2 et $\simeq 35nm$ pour la phase S). L'anisotropie de cristallisation est en revanche apparente sur la largeur des pics dans la phase L_2 du C_{22} (qui est donc une phase L_{2h}): elle est pratiquement égale à la résolution expérimentale pour le pic $[02]$ ($\xi \simeq 50nm$ perpendiculairement à la direction d'inclinaison), et beaucoup plus élevée pour le pic $[11]$ ($\xi \simeq 15nm$). Les deux pics de la phase L_2 du C_{14} ont une largeur supérieure à la résolution, ce qui fait de ces phases des phases L_{2d} . L'ordre est seulement à courte portée dans les deux directions principales: $\xi \simeq 10nm$ dans la direction d'inclinaison et $\xi \simeq 25nm$ dans la direction perpendiculaire.

9.2.3 Paramètres de la cellule transverse

A partir de l'inclinaison des molécules il est possible de calculer les dimensions a_T et b_T de la cellule transverse, c'est à dire de la cellule projetée dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. Sur la figure 9.6 sont reportées les valeurs de b_T en fonction de a_T pour les différentes phases observées sur le C_{22} et le C_{16} . Les points se regroupent dans trois régions de la figure, correspondant soit à des molécules en libre rotation autour de leur axe (phases L_{2d} , LS , on a alors $b = \sqrt{3}a$), soit à des chaînes ordonnées en herringbone (phases L'_2 , L''_2 , S , et CS), soit à des chaînes ordonnées en pseudo-herringbone (phase L_{2h}). La distinction entre la phase L_{2h} , dans laquelle les plans de carbone des molécules sont ordonnés ($b \neq \sqrt{3}a$), et la phase L_{2d} , où les molécules sont en libre rotation autour de leur axe ($b = \sqrt{3}a$) est ici frappante. On constate également que les arrangements HB et PHB correspondent chacun à une minimisation de l'aire par molécule $ab/2$, mais avec des rapports b/a très différents dans chaque cas. Il est en revanche difficile de dire à partir de ce graphique si la liberté de rotation des molécules est complètement supprimée ou bien seulement réduite dans les différentes phases HB et PHB .

Toutes les phases des films d'esters ou d'acides gras se répartissent sur la figure 9.6 sur un arc de cercle reliant les trois nuages qui y sont déjà tracés.⁷¹ Cette universalité montre que ce sont les interactions entre chaînes carbonées qui décident de l'organisation de la cellule dans le plan transverse.

Deux remarques peuvent être faites à propos de ce diagramme, l'une à propos de la position de chacune des phases sur l'arc, l'autre à propos de la forme du nuage de points correspondant à chaque phase.

Tout d'abord on observe que les phases basse température du C_{22} ($T = 5$ et $8^\circ C$, symboles gris clairs) se répartissent le long d'une ligne correspondant à une aire à peu près constante ($a_T b_T / 2 \simeq 18.6 \text{Å}^2$) tandis que les phases observées à plus haute température ($T = 20^\circ C$, symboles noirs) se répartissent sur une autre ligne d'aire à peu près constante ($a_T b_T / 2 \simeq 19.1 \text{Å}^2$). La densité des chaînes reste donc relativement constante lors d'une compression, mais dépend en revanche fortement de la température

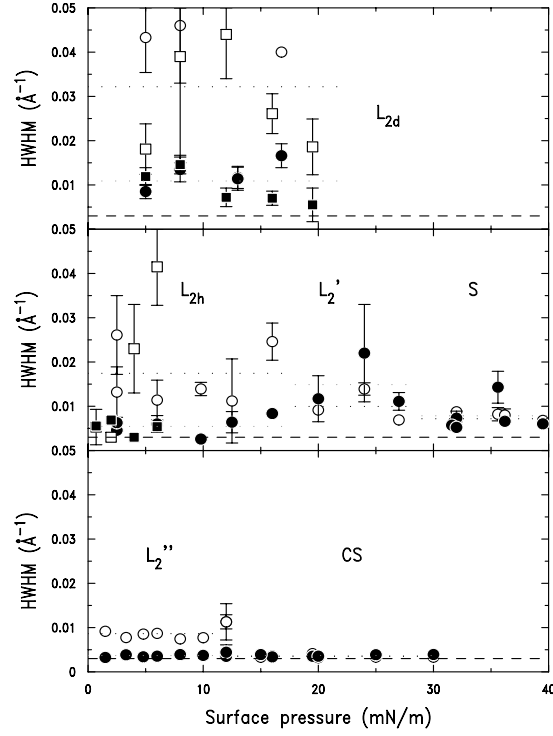


FIG. 9.5 – Demi-largeur à mi-hauteur (dans le plan de la surface) des différents pics de Bragg observés sur les acides béhénique et myristique à $\text{pH} = 5.5$. Figure du haut: acide myristique à 5°C (carrés) et 8°C (cercles). Figure du milieu: acide béhénique à 8°C (carrés) et 20°C (cercles). Figure du bas: acide béhénique à 5°C . La ligne en pointillés gras indique la résolution de l'expérience. Les lignes en pointillés fins indiquent la valeur moyenne de la demi largeur des différents pics dans chaque phase.

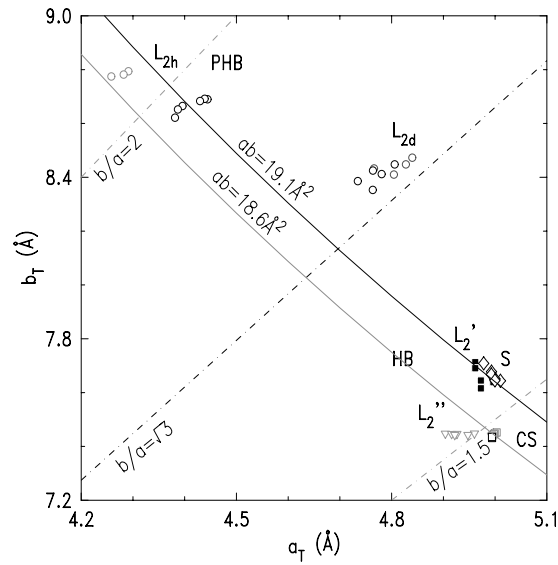


FIG. 9.6 – Distribution des différentes phases obtenues sur l'acide béhénique à 5, 8, et 20°C , et sur l'acide myristique à 5 et 8°C , en fonction des paramètres a_T et b_T de leur cellule transverse. Les phases L_2 sont représentées par des cercles vides, la phase L_2 par des carrés pleins, la phase L_2'' par des triangles inversés vides, la phase S par des losanges vides, et les phases CS par des carrés vides.

	Acide béhénique (C_{22})			Acide myristique (C_{14})	
	$20^\circ C$	$8^\circ C$	$5^\circ C$	$8^\circ C$	$5^\circ C$
L_2	$\chi = \mathbf{6.02 \pm 0.21}$ $\chi_a = 5.45 \pm 0.28$ $\chi_{aT} = 1.02 \pm 0.17$ $\chi_b = 0.57 \pm 0.04$	$\chi = \mathbf{5.04 \pm 0.06}$ $\chi_a = 4.55 \pm 0.13$ $\chi_{aT} = 1.94 \pm 0.44$ $\chi_b = 0.52 \pm 0.07$		$\chi = \mathbf{5.05 \pm 0.26}$ $\chi_a = 4.54 \pm 0.29$ $\chi_{aT} = 1.63 \pm 0.63$ $\chi_b = 0.61 \pm 0.06$	$\chi = \mathbf{7.80 \pm 0.51}$ $\chi_a = 6.97 \pm 0.47$ $\chi_{aT} = 1.19 \pm 0.65$ $\chi_b = 0.67 \pm 0.07$
L'_2	$\chi = \mathbf{5.04 \pm \dots}$ $\chi_a = 0.544 \pm \dots$ $\chi_b = 4.597 \pm \dots$ $\chi_{bT} = -1.30 \pm 0.84$				
L''_2			$\chi = \mathbf{7.52 \pm 0.33}$ $\chi_a = 7.46 \pm 0.33$ $\chi_b = 0.082 \pm 0.026$ $\chi_{aT} = -0.72 \pm 0.52$		
S	$\chi = \mathbf{0.565 \pm 0.209}$ $\chi_a = 0.114 \pm 0.178$ $\chi_b = 0.496 \pm 0.261$				
CS		$\chi = \mathbf{0.209 \pm 0.013}$ $\chi_a = 0.107 \pm 0.010$ $\chi_b = 0.103 \pm 0.006$	$\chi = \mathbf{0.151 \pm 0.296}$ $\chi_a = 0.110 \pm 0.130$ $\chi_b = 0.092 \pm 0.120$		

TAB. 9.1 – Différentes compressibilités mesurées sur les acides myristique et béhénique à $pH = 5.5$. Toutes les valeurs sont données en m/N .

(elle est plus élevée à basse température). Si l'on regarde maintenant où se placent les phases du C_{14} sur ce diagramme ($T = 5$ et $8^\circ C$, phases L_{2d}), on voit que leur aire par molécule transverse est beaucoup plus élevée que celles des phases obtenues aux mêmes températures sur le C_{22} . On peut estimer la réduction de l'aire par molécule à 0.5\AA^2 lorsque la température est diminuée de $12^\circ C$ (on passe de $19.25\text{\AA}^2/\text{molécule}$ à $18.75\text{\AA}^2/\text{molécule}$ entre 20 et $8^\circ C$ pour le C_{22}), et à 1.75\AA^2 lorsque la longueur de chaîne est augmentée de 8 groupements CH_2 (on passe de 20.35\AA^2 à 18.75\AA^2 entre le C_{14} et le C_{22} à $5^\circ C$). On arrive ainsi à une équivalence $1CH_2 \equiv 5^\circ C$. Ceci est en complet accord avec l'observation que le diagramme de phase des acides gras est universel pourvu qu'on le décale en température d'environ 5 à $10^\circ C$ par groupement CH_2 ⁷⁸ (voir figures 2.12 et 2.13). Lors des transitions de phase $L_2 \rightarrow L'_2$ et $L_2 \rightarrow L''_2$ (transitions PHB/HB) le système passe directement d'un bout de l'arc à l'autre, et la cellule transverse subit une réorganisation complète.

La répartition des points appartenant à une même phase n'est pas moins intéressante. Selon la phase, ils s'étendent sur des longueurs et dans des directions très différentes. Les phases L_{2d} ont tendance à s'étendre sur des lignes pour laquelle le rapport b_T/a_T reste constant, c'est-à-dire que la forme de la cellule transverse est conservée au cours de la compression. Les phases L_{2h} et L''_2 se répartissent sur une ligne où b_T reste à peu près constant, tandis que les phases L'_2 et S s'étendent au contraire sur une ligne où a_T reste constant. Dans le cas des phases CS , l'étendue du nuage de point est pratiquement nulle, signe d'une très faible compressibilité.

9.3 Compressibilité des phases L_2 , L'_2 , L''_2 , S et CS

Les différentes compressibilités calculées à partir des données recueillies sur le C_{22} et le C_{14} à $pH = 5.5$ sont réunies dans le tableau 9.1. Elles sont toutes comprises entre 0.1 et $8m/N$. Si l'on regarde uniquement les compressibilités surfaciques χ (en caractères gras dans le tableau), il est possible de classer les phases en trois catégories, selon l'ordre de grandeur de leur compressibilité: environ $6m/N$ pour les phases inclinées (L_2 , L'_2 , L''_2 , $0.6m/N$ pour la phase S , et $0.2m/N$ pour la phase CS . Pour comprendre cette hiérarchie,

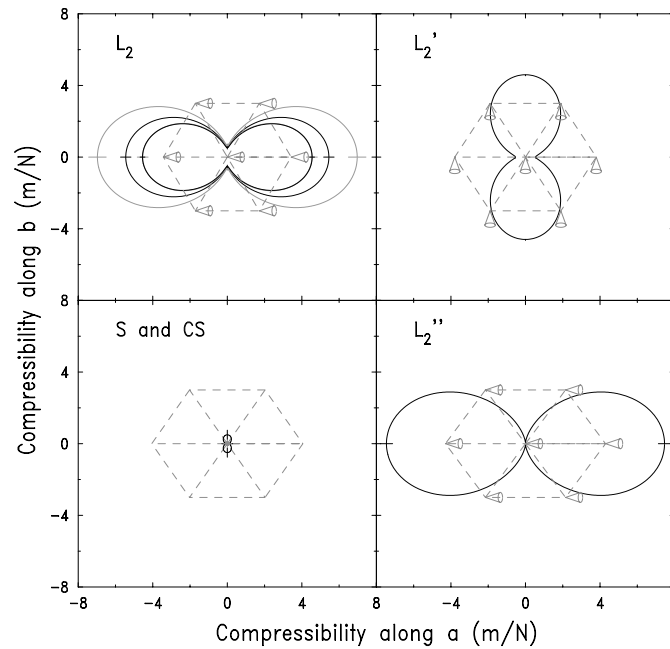


FIG. 9.7 – Diagrammes polaires des compressibilités linéaires, dans le plan de la surface, des acides béhénique et myristique. La cellule correspondant à chaque phase est indiquée en pointillés, et la direction d'inclinaison est indiquée par des cônes tracés en lignes grises continues. Les nombres sur les axes indiquent l'échelle, les figures devant se lire comme des diagrammes polaires.

il est intéressant d'évaluer quelle proportion de la compressibilité surfacique χ est due à chacune des compressibilités linéaires selon les axes principaux a et b du réseau moléculaire ($\chi = \chi_a + \chi_b$).

9.3.1 Compressibilités dans le plan de la surface

L'anisotropie des compressibilités linéaires peut être facilement visualisée en traçant les diagrammes polaires donnant la valeur de cette quantité en fonction de l'azimut. Ces diagrammes polaires sont calculées en utilisant la relation 2.18 établie au chapitre 2. Ils sont représentés pour les différentes phases de l'acide béhénique sur la figure 9.7. Seule la phase CS est isotrope du point de vue de la compressibilité (la phase LS , que nous n'avons pas étudiée, l'est aussi puisque sa maille reste hexagonale lors de la compression). L'anisotropie des autres phases est due soit à la présence d'une direction d'inclinaison (phase L_2 et L'_2 , la compressibilité est beaucoup plus forte dans la direction d'inclinaison, c'est-à-dire selon a dans la phase L_2 , et selon b dans la phase L'_2), soit à l'existence d'une anisotropie de cristallisation (phase S , la compressibilité est plus grande dans la direction b où l'ordre n'est qu'à courte portée), soit à la conjonction de ces deux effets (phase L''_2). Dans ce dernier cas l'anisotropie est beaucoup plus forte, puisque la direction de cristallisation est perpendiculaire à la direction d'inclinaison des chaînes: les deux effets s'ajoutent. Dans le cas de la phase S , la direction où l'ordre est à courte portée correspond à la direction d'inclinaison dans la phase L'_2 existant à plus basse température: cristallisation et inclinaison sont couplées.

Si l'on place les différentes phases sur un diagramme donnant la compressibilité selon b en fonction de la compressibilité selon a (figure 9.8) on peut de nouveau identifier trois ordres de grandeur. Les compressibilités linéaires les plus basses sont observées dans les directions où les molécules ne sont pas inclinées et où l'ordre positionnel est à quasi longue portée. Les compressibilités intermédiaires sont observées dans les directions où les molécules ne sont pas inclinées et où l'ordre positionnel est à courte portée. Les compressibilités linéaires les plus élevées sont obtenues pour les phases inclinées, dans la direction d'inclinaison. Il est possible de s'affranchir de l'influence de l'inclinaison en considérant non

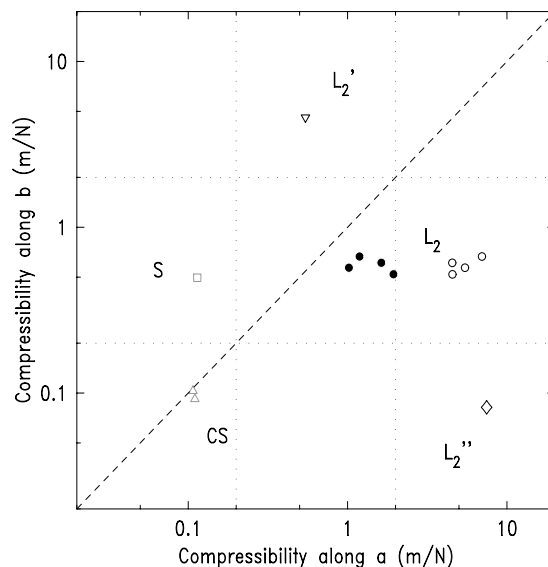


FIG. 9.8 – Répartition des différentes phases en fonction de leur compressibilités linéaires dans les directions a et b (échelle log-log): phases CS (triangles), phase S (carré), phase L_2'' (losange), phase L_2' (triangle inversé), et phases L_2 (cercles vides). Les cercles pleins représentent la compressibilité transverse des phases L_2 (voir section 9.3.2). La ligne en pointillés marque la ligne pour laquelle $\chi_a = \chi_b$: en dessous de cette ligne les phases sont plus compressibles selon a , et au dessus elles sont plus compressibles selon b .

plus les compressibilités dans la plan de la surface mais dans le plan transverse.

9.3.2 Compressibilités dans le plan transverse

Les compressibilités dans le plan transverse rendent compte de l'évolution de la cellule projetée dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes. Dans la direction perpendiculaire à l'axe d'inclinaison, la compressibilité linéaire est la même dans le plan transverse et dans le plan de la surface. Dans la direction d'inclinaison, la compressibilité linéaire transverse χ_{iT} peut être obtenue en soustrayant à la compressibilité linéaire dans le plan de la surface χ_i la contribution χ_θ due au redressement progressif des chaînes. Les diagrammes polaires résultant de cette opération sont présentés sur la figure 9.9. Dans les phases L_2 la compressibilité transverse dans la direction d'inclinaison passe de $5m/N$ environ à $1m/N$ environ: on retrouve des valeurs de la compressibilité similaires à celles obtenues dans les directions où l'ordre est seulement à courte portée. Dans le plan transverse la compressibilité des phases L_2 est donc isotrope, comme on peut le voir sur la figure 9.8 (symboles pleins). En revanche dans les phases L_2 et L_2' , et de manière beaucoup plus surprenante, la compressibilité transverse dans la direction d'inclinaison est négative. Nous allons voir que ceci peut être relié à des réarrangements de la géométrie de la cellule à l'approche d'une transition de phase.

9.3.3 Les différents mécanismes responsables de la compressibilité des films

La répartition des compressibilités linéaires en trois catégories distinctes, en fonction de leur ordre de grandeur, suggère l'existence de trois mécanismes (représentés figure 9.10).

Compressibilité des phases inclinées

Toutes les compressibilités que nous observons dans les phases inclinées sont du même ordre de grandeur, quelle que soit la température, quelle que soit la phase, et quelle que soit la longueur de chaîne. Ceci suggère que la compressibilité de ces phases est due à l'élasticité du réseau formé par les têtes polaires, reliées entre elles et aux molécules d'eau par des liaisons hydrogène. Le fait que ce soient les

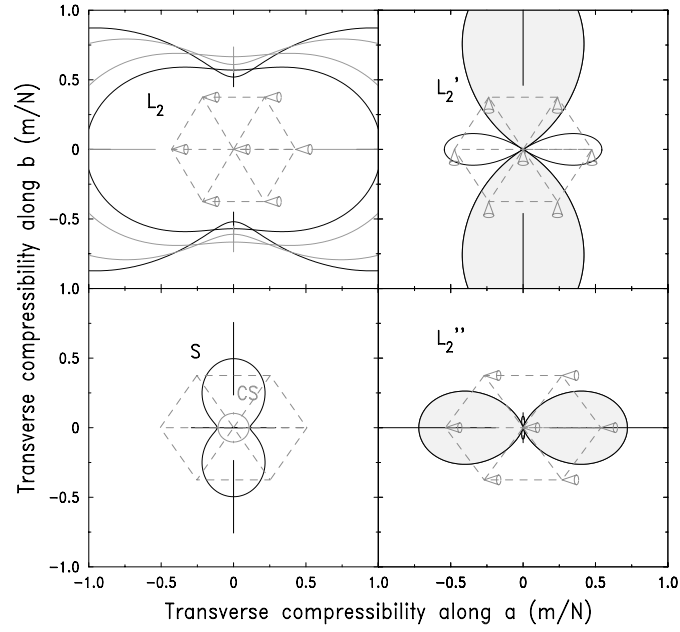


FIG. 9.9 – Diagrammes polaires de compressibilités linéaires, dans le plan transverse, des acides béhénique et myristique. L'échelle a été modifiée par rapport à la figure 9.7. Les lobes grisés indiquent que la compressibilité linéaire correspondante est négative.

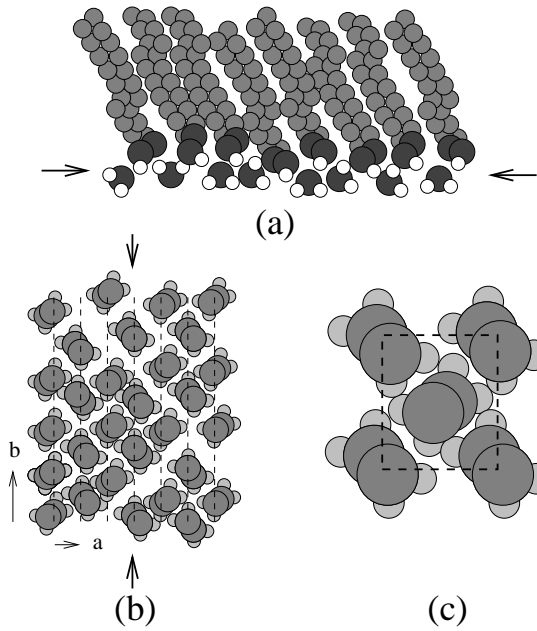


FIG. 9.10 – Représentation schématique des trois mécanismes proposés pour les compressibilités linéaires (a) des phases inclinées dans la direction d'inclinaison, (b) dans une direction où l'ordre positionnel est seulement à courte portée, et (c) dans une direction où l'ordre positionnel est à quasi longue portée. Dans le premier cas l'élasticité est celle du réseau formé par les têtes polaires reliées entre elles par des liaisons hydrogènes, dans le second cas la compressibilité est due à l'élimination des défauts positionnels, et dans le troisième cas aux interactions repulsives entre les groupements méthyles.

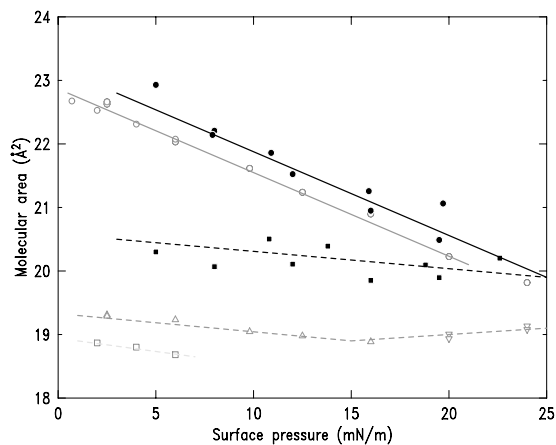


FIG. 9.11 – Aire moléculaire (symboles pleins) et aire moléculaire transverse (symboles vides) en fonction de la pression de surface pour les phases inclinées étudiées de l'acide béhénique à 8° (carrés) et 20° (triangles) et de l'acide myristique à 5 et 8°C (cercles).

interactions entre têtes polaires qui déterminent la plupart des caractéristiques des phases inclinées est également suggéré par deux autres constatations. Tout d'abord l'universalité du diagramme de phase des acides gras n'est valable que pour des molécules ayant toutes la même tête polaire: passer des acides gras aux esters entraîne un changement de la topologie du diagramme de phase^{179,180}). Par ailleurs on peut constater sur la figure 9.11 que, pour les phases inclinées, l'aire par molécule dans le plan de la surface est déterminée par la pression de surface, mais qu'elle est en revanche remarquablement indépendante de la longueur de chaîne (par contraste avec l'aire par molécule dans le plan transverse qui dépend plutôt de la température et de la longueur de chaîne).

Tout ceci amène à penser que dans la direction où les molécules sont inclinées, le mécanisme aboutissant aux compressibilités de l'ordre de $5 - 7 \text{ mN/m}$ est le rapprochement des têtes polaires. L'élasticité du film dans cette direction est dans ce cas simplement égale à l'élasticité de la couche mince contenant les têtes. Son épaisseur varie très peu au cours de la compression, et donc d'une phase à l'autre (voir par exemple les résultats de diffusion diffuse du chapitre 8, où les résultats de réflectivité de la référence 141), et ne varie pas d'un acide à l'autre. Ceci explique que l'on observe la même compressibilité linéaire pour toutes les phases inclinées dans la direction d'inclinaison, quelle que soit la phase et quel que soit l'acide. Il est en revanche probable que si l'on regarde une même phase mais pour des surfactants ayant des têtes polaires différentes, on obtienne des compressibilités différentes. Un autre moyen de modifier les interactions entre têtes polaires est de changer le pH , et nous verrons à la section suivante que ceci suffit à changer considérablement la compressibilité dans la direction d'inclinaison.

La valeur de la compressibilité linéaire liée à ce mécanisme étant beaucoup plus élevée que toutes celles que nous avons observées, la compressibilité surfacique d'une phase inclinée sera donc dominée par la compressibilité dans la direction d'inclinaison i ($\chi \simeq \chi_i$). Pour des acides gras à $pH = 5.5$ les compressibilités des phases inclinées sont donc toutes de l'ordre de $5 - 7 \text{ m/N}$.

Pour pouvoir comparer ces compressibilités $2d \chi$ en m/N à des compressibilités $3d \kappa$ en m^2/N , il faut les multiplier par l'épaisseur du film, $d \simeq 2.3 \text{ nm}$ dans les phases inclinées. Ceci est dû au fait que la pression p entrant en jeu dans l'expression d'une compressibilité $3d$ doit être intégrée sur l'épaisseur du film pour redonner la pression de surface π entrant en jeu dans l'expression des compressibilités $2d$. On obtient alors pour les phases inclinées des compressibilités $3d$ de l'ordre de $100 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$, valeur environ 20 fois supérieure à la compressibilité volumique de l'eau par exemple ($\kappa_T = 4.58 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{N}$).

Compressibilités intermédiaires

Les compressibilités obtenues dans les phases L_2 , L'_2 et S dans les directions où l'ordre positionnel n'est qu'à courte portée sont toutes proches de 0.5 m/N . La théorie de Landau appliquée à la cristallisation des

systèmes $2d^{71-73, 84}$ prévoit un lien entre l'absence d'ordre à longue portée et un agencement imparfait des plans de carbone des molécules. Ces compressibilités pourraient alors être le résultat d'une élimination progressive des défauts de position des molécules, accompagnée d'une réduction de la liberté de rotation des molécules (qui est dans ces phases une liberté de rotation partielle). On peut estimer l'ordre de grandeur de l'énergie nécessaire à cette opération en comparant les compressibilités linéaires des phases S et CS selon la direction b . En effet ces deux phases possèdent la même géométrie et le même agencement des plans des atomes de carbone (HB), mais la portée de l'ordre dans la direction b de leurs cellules diffère: il est à longue portée dans le cas de la phase CS et à courte portée dans le cas de la phase S . En supposant que l'énergie δE nécessaire à l'élimination des défauts positionnels est égale à l'énergie élastique par molécule qu'il faut fournir pour amener la cellule de sa configuration dans la phase S à sa configuration dans la phase CS (c'est-à-dire pour réduire le paramètre $b/2$ de 3.8 à 3.7 Å), on obtient $\delta E = \delta(b/2)^2/\chi_b$, où χ_b est la valeur de la compressibilité linéaire selon b dans la phase S ($\chi_b \simeq 0.5m/N$). On arrive à $\delta E \simeq 2 \times 10^{-22} J$. La comparaison de cette valeur avec celle de l'énergie thermique $k_b T = 4.1 \times 10^{-21} J$ indique une densité de défauts relativement faible, en bon accord avec une longueur de cohérence de l'ordre de 70 fois la distance interatomique dans la direction mal cristallisée de la phase S .

Si l'on ramène ces compressibilités $2d$ à des compressibilités $3d$ on arrive à des valeurs de l'ordre de $10 \times 10^{-10} m^2/N$, du même ordre de grandeur que la compressibilité d'un liquide.

Compressibilité des phases cristallines

Les compressibilités les plus basses sont obtenues dans la direction bien cristallisée des phases L'_2 et S (b dans le premier cas et a dans le deuxième), et dans les deux directions de la phase CS . Elles sont de l'ordre de $0.1m/N$.

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles obtenues pour des polymères cristallisés en trois dimensions, en particulier à celles des cristaux de polyéthylène orthorombique qui ont une structure similaire à celle de la phase CS . Les valeurs rapportées pour ce système dans la référence 181 sont $1.8 \times 10^{-10} m^2/N$ selon la direction a et $1.4 \times 10^{-10} m^2/N$ selon la direction b . Nos mesures indiquent que les compressibilités volumiques selon les directions a et b pour le film d'acide béhénique en phase S sont de l'ordre de l'ordre de $2.4 \times 10^{-10} m^2/N$. Cette valeur est en bon accord avec celles mesurées sur les cristaux de polyéthylène. Elle est légèrement supérieure, ce qui peut peut-être s'expliquer par le fait que la densité de défauts dans la phase CS reste supérieure à celle que l'on trouve dans un cristal à trois dimensions (l'ordre n'est qu'à quasi longue portée dans les films), ou encore par le fait que dans les films les chaînes gardent la possibilité de s'allonger dans la direction verticale, où elles sont soumises à une pression négligeable.

Compressibilités linéaires négatives

Des compressibilités linéaires négatives sont obtenues dans le plan transverse et dans la direction d'inclinaison pour deux phases différentes: la phase L'_2 et la phase L''_2 . Nous verrons à la section suivante que pour certaines températures la phase S présente également une compressibilité linéaire négative dans une direction; ce phénomène n'est donc pas limité à des compressibilités transverses.

L'obtention d'une compressibilité linéaire négative signifie que, dans une direction donnée, le film se dilate lorsqu'il est soumis à une pression hydrostatique (à deux dimensions pour les films). Ceci n'est pas interdit par les lois de la thermodynamique, comme le serait en revanche une compressibilité surfacique négative à deux dimension ou bien une compressibilité volumique négative à trois dimensions. Nous proposons d'expliquer les compressibilités linéaires négatives observées dans les phases L'_2 et L''_2 comme des conséquences de la proximité de la transition de phase L_2/L'_2 ou L_2/L''_2 .

Les différentes cellules transverses des phases L_2 , L'_2 et L''_2 sont représentées, à l'échelle, sur la figure 9.12.

Dans le cas de la transition L_2/L''_2 , qui est du premier ordre, la direction d'inclinaison n'est pas modifiée, mais les paramètres a_T et b_T varient de manière discontinue: la taille de la cellule transverse est réduite selon b_T ($\Delta b_T < 0$), et augmentée selon a_T ($\Delta a_T > 0$). Il semblerait que ceci soit associé dans

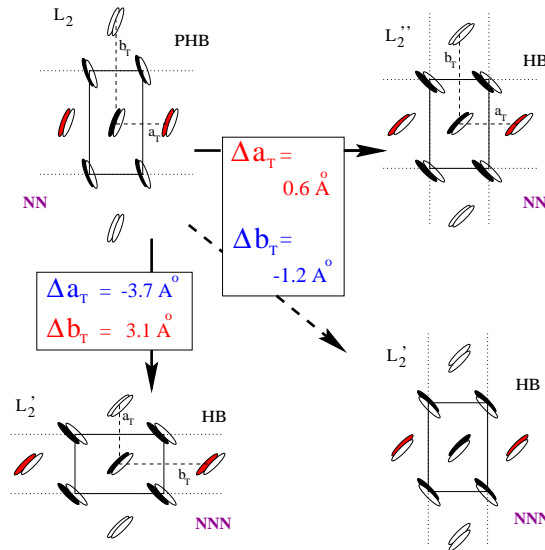


FIG. 9.12 – Cellule transverse observées dans les phases L_2 , L'_2 et L''_2 (l'échelle a été respectée entre les différentes directions et les différentes phases). La direction d'inclinaison des molécules est suggérée par la représentation schématique de deux groupements méthyles l'un sur l'autre. Les trois transitions de phase considérées dans le texte sont indiquées par des flèches, et les différentes variations des paramètres de la cellule qu'elles impliquent sont données. Les lignes en pointillés fins indiquent les plans de cristallisation de la maille (la direction de cristallisation correspondante est perpendiculaire à ces plans).

la phase L'_2 à une compressibilité linéaire $\chi_{b_T} > 0$ (la cellule continue à se réduire dans la direction b) et à une compressibilité linéaire $\chi_{a_T} < 0$ (la cellule continue à se dilater dans la direction a).

Dans le cas de la transition L_2/L'_2 , l'inclinaison des molécules change de direction par rapport aux axes principaux de la cellule, les molécules étant inclinées selon a_T dans la phase L_2 (NN) et selon b_T dans le phase L'_2 (NNN). La direction de cristallisation, perpendiculaire à la direction d'inclinaison, change également d'orientation par rapport aux axes principaux. Deux chemins semblent possibles pour passer de la cellule de la phase L_2 à celle de la phase L'_2 (voir figure 9.12): soit une modification de l'azimut des molécules (et de la direction de cristallisation), soit une inversion des axes de la cellule. Dans le premier cas la cellule de la phase L'_2 a été dilatée selon a_T lors de la transition, alors que dans le second cas elle a été dilatée selon b_T . La mesure d'une compressibilité linéaire $\chi_{b_T} < 0$ dans la phase L'_2 suggère que la cellule a été dilatée selon b_T , ce qui correspondrait au mécanisme où les axes de la cellule sont inversés, et les directions d'inclinaison et de cristallisation conservées.

Les résultats du chapitre 8 suggèrent qu'une phase I existe entre les phases L_2 et L'_2 , mais ils montrent également que si tel est le cas, la structure de la phase I est proche de celle de la phase L_2 . Le raisonnement consistant à comparer la déformation de la cellule au cours de la transition à la déformation de la cellule après la transition reste donc valable. S'il existe une phase I intermédiaire, pour laquelle la direction d'inclinaison est légèrement modifiée par rapport à celle de la phase L_2 (voir chapitre 8), la transition se fait en deux temps: d'abord une légère modification de la direction d'inclinaison (L_2/I), suivie d'une modification des directions des axes principaux de la cellule (I/L'_2), qui entraîne l'existence d'une compressibilité $\chi_{b_T} < 0$ dans la phase L'_2 .

Des compressibilités linéaires négatives ont déjà été mesurées dans quelques rares matériaux en trois dimensions,¹⁸² tous de symétrie orthorhombique ou monoclinique. Des calculs de mécanique moléculaire parviennent à justifier l'obtention de compressibilités linéaires (ou même surfaciques à 3d) négatives.¹⁸³ Ils prévoient une association éventuelle de cet effet avec des effets de mémoire ferroélastique¹⁸³ (échanges des deux directions principales de la cellule). Il est donc troublant de constater que dans l'un des deux cas où nous mesurons des compressibilités négatives, ceci paraisse justement étroitement lié à une inversion des axes principaux de la cellule.

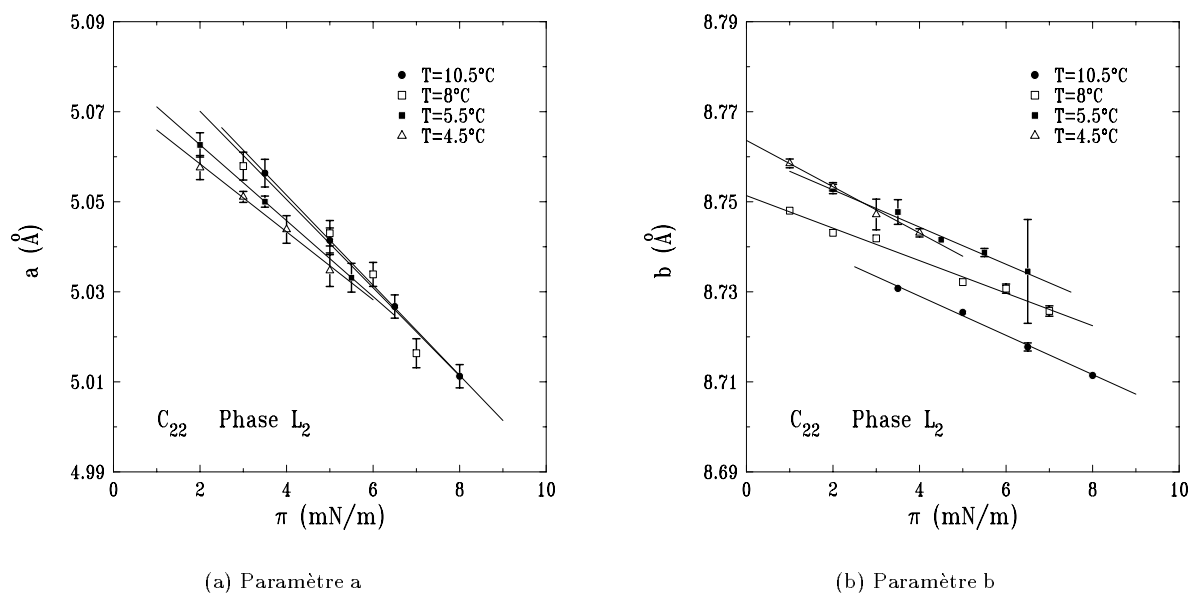


FIG. 9.13 – (a) Largeur et (b) longueur de la cellule rectangulaire $a \times b$ du C_{22} en phase L_2 ($pH = 1$) à différentes températures.

9.4 Évolution des compressibilités avec la température

La variation de la compressibilité avec la température est un problème encore non résolu. Les résultats de Bommarito *et al.*¹⁷⁴ semblent montrer que la compressibilité augmente lorsque la température diminue, alors que nous verrons que nos résultats semblent plutôt indiquer le contraire. L'influence de la longueur de chaîne des molécules de surfactant sur la compressibilité des films n'a quand à elle jamais été étudiée. Nous avons vu au chapitre 2 que la théorie de l'élasticité prévoyait une compressibilité proportionnelle à la longueur de chaîne. Cependant, étant donné qu'augmenter la longueur de chaîne d'un segment entraîne une translation d'environ $5^\circ C$ sur le diagramme de phase universel des acides gras (voir les diagrammes de phase présentés à la section 2.3.1), l'étude de l'influence de la longueur de chaîne sur les compressibilités du film ne peut pas être dissociée de l'étude de l'influence de la température.

Dans ce but, nous avons effectué des mesures systématiques sur les phases L_2 et S , qui existent sur un important domaine en température. Puisqu'en phase L_2 ce sont les interactions entre têtes polaires qui dominent, on ne s'attend pas à observer une variation de la compressibilité avec la longueur de chaîne. En phase S en revanche, ce sont les interactions entre chaînes qui déterminent la compressibilité. Nous avons donc effectué des mesures de compressibilité en phase S pour des acides avec différentes longueurs de chaîne, afin d'évaluer une éventuelle dépendance.

Les mesures sur les phases L_2 , très stables, ont été effectuées au LURE. Pour les phases S , beaucoup moins stables, nous avons préféré réaliser les mesures à l'ESRF, où le flux plus important a permis des temps de comptage réduits. La température après chaque mesure sur une couche donnée était vérifiée directement dans la cuve à l'aide d'un thermomètre.

9.4.1 Influence de la température en phase L_2

Nous avons mesuré la compressibilité de différents films d'acide béhénique ($pH = 1$) en phase L_2 , pour des températures comprises entre $4.5^\circ C$ et $10.5^\circ C$. Les paramètres a et b déduits de ces mesures sont représentés sur la figure 9.13 en fonction de la pression de surface. Pour chaque température nous avons effectué un ajustement linéaire de ces données, représenté par une ligne continue sur la figure.

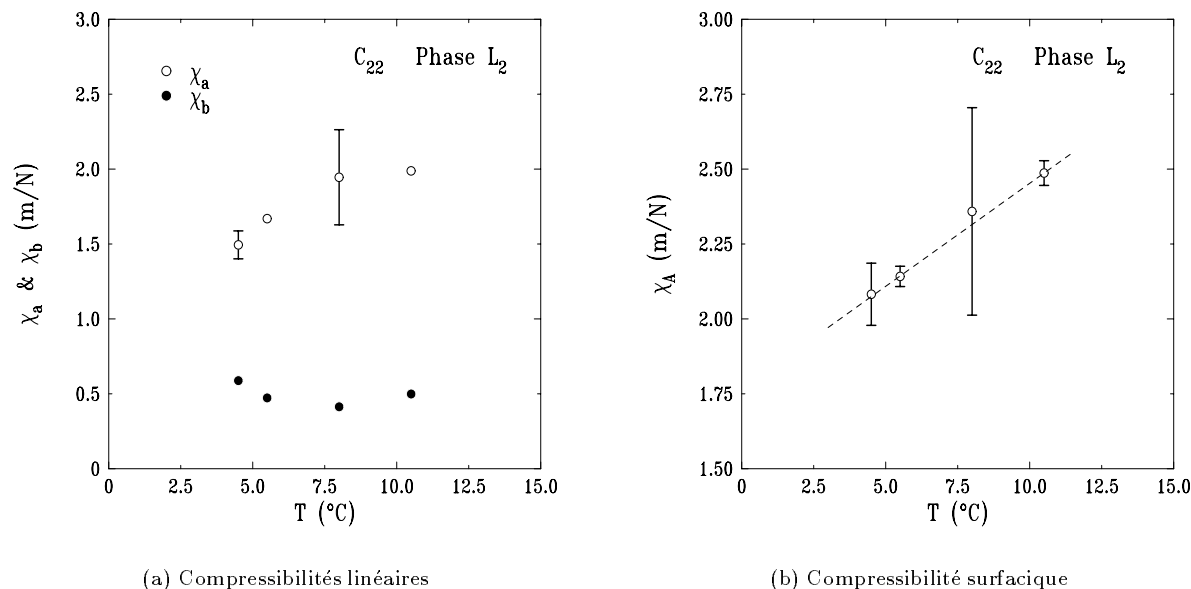


FIG. 9.14 – (a) Compressibilités linéaires et (b) surfacique de l'acide béhénique en phase L_2 ($pH = 1$). Les lignes en pointillés sont juste des guides pour l'oeil.

Les compressibilités linéaires χ_a et χ_b calculées à partir de ces ajustements sont montrés sur la figure 9.14(a), et la compressibilité surfacique χ sur la figure 9.14(b).

On retrouve à toutes les températures la forte anisotropie de compressibilité propre à la phase L_2 . Cependant, les valeurs de χ_a ($\chi_a \simeq 2m/N$) sont environ trois fois inférieures à celles qui ont été données à la section précédente pour la phase L_2 de l'acide béhénique à $pH = 5.5$. Les valeurs de χ_b ($\chi_b \simeq 0.5m/N$) sont en revanche très semblables à $pH = 1$ ou $pH = 5.5$. Ceci confirme la conclusion faite à la section précédente: la compressibilité en phase L_2 dépend entièrement des interactions entre têtes polaires, qui sont très fortement modifiées lorsque l'on fait varier le pH . Notons que la forte variation de compressibilité χ_a dans la direction d'inclinaison lorsque le pH est modifié s'accompagne également d'une variation de l'inclinaison θ .

Il apparaît sur nos mesures que la compressibilité augmente légèrement avec la température (voir figure 9.14(a)). Ce résultat est en complète opposition avec celui de Bommarito et coll., qui observaient une forte diminution de la compressibilité en phase L_2 lorsque la température était diminuée. Leurs expériences ont été faites à $pH = 2$, et les valeurs de χ qu'ils rapportent se rapprochent plutôt de celles que nous avons effectuées à $pH = 5.5$. Une explication possible serait donc que la modification des interactions entre têtes polaires entre $pH = 1$ et $pH = 2$ soit suffisante pour inverser la dépendance en température de la compressibilité. Une étude précise de la compressibilité en fonction du pH serait donc nécessaire pour trancher sur ce point.

L'examen des compressibilités linéaires montre que si χ_a diminue fortement avec la température, en revanche χ_b varie peu. La diminution de température influence donc surtout la direction non cristallisée du réseau moléculaire (direction d'inclinaison).

9.4.2 Influence de la température en phase S

Le C_{20} et le C_{22} présentent une phase S relativement étendue en température sur leur diagramme de phase. Il nous a donc été possible de mesurer la compressibilité de la phase S entre 0.4 et $11.6^{\circ}C$ pour le C_{20} et entre 16 et $23^{\circ}C$ pour le C_{22} . Plusieurs mesures ont également été effectuées sur le C_{18} , autour de $-0.5^{\circ}C$. Les paramètres de la cellule obtenus sur le C_{20} sont montrés sur la figure 9.15.

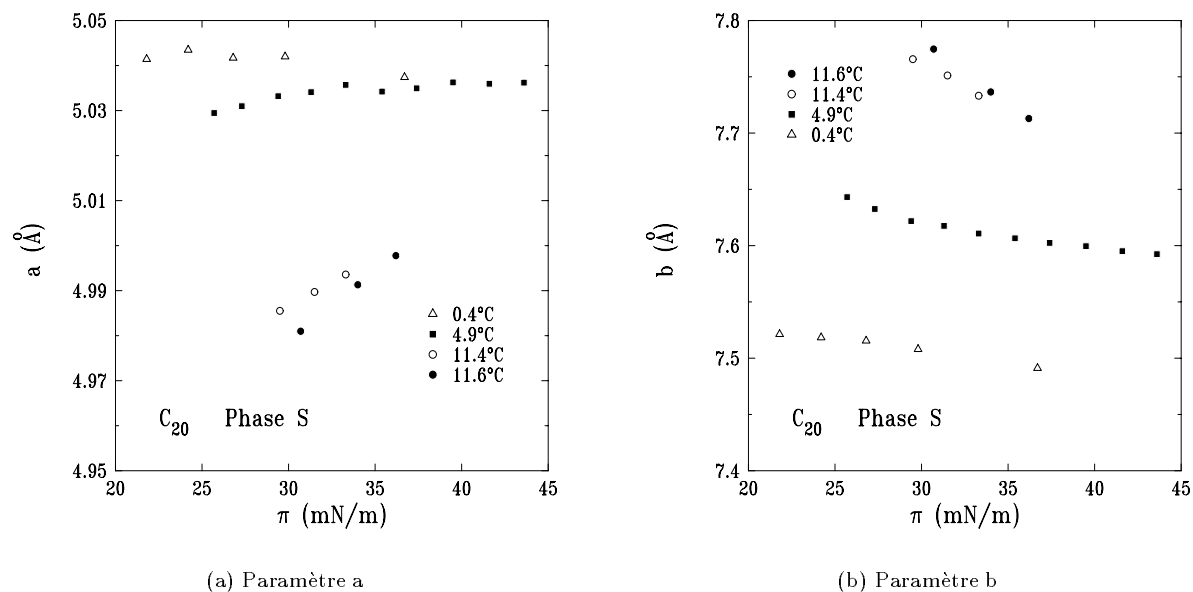


FIG. 9.15 – Paramètres a et b mesurés sur des couches d'acide arachidique C_{20} en phase S , à différentes températures.

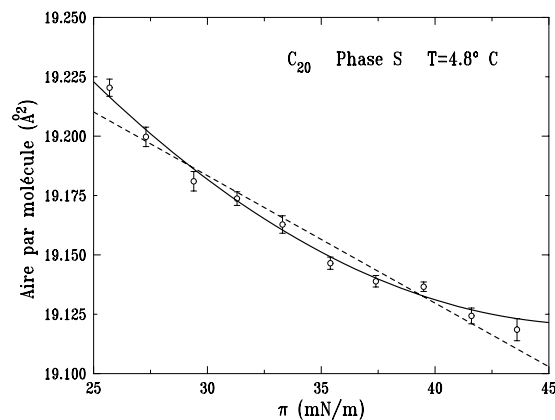


FIG. 9.16 – Évolution de l'aire par molécule d'un film de C_{20} en phase S à $T = 4.8^\circ C$. La ligne en pointillés représente le meilleur ajustement par une droite, et donne une compressibilité surfacique $\chi = 0.28 \text{ m/N}$, tandis que la ligne continue représente le meilleur ajustement par un polynôme du second degré, et donne une compressibilité surfacique variant de 0.47 à 0.08 m/N

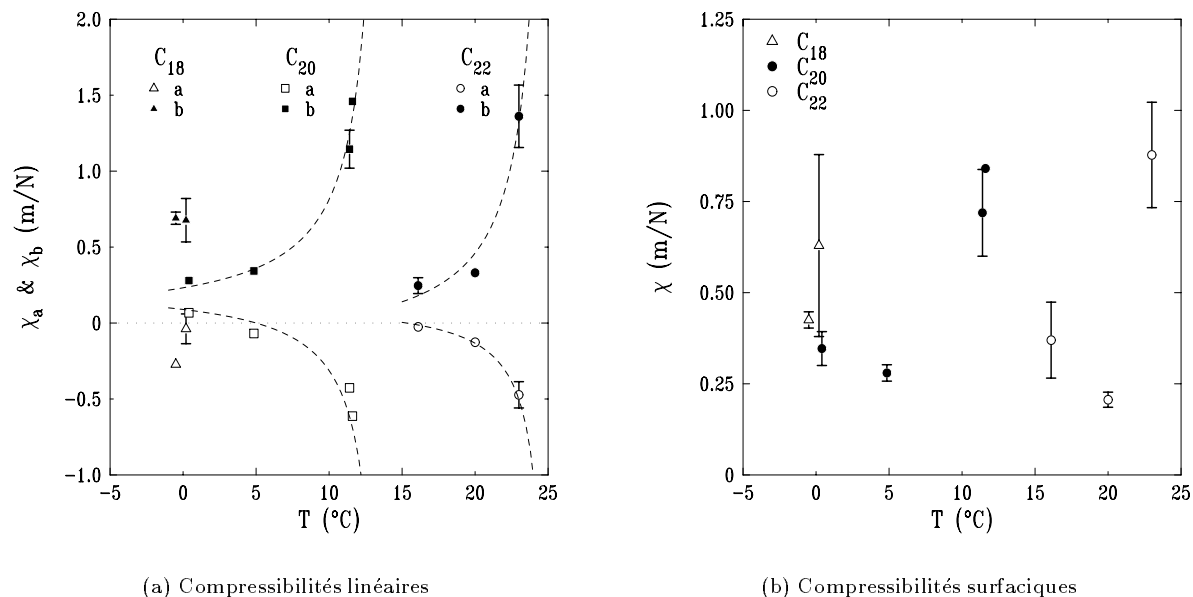


FIG. 9.17 – Compressibilités (a) linéaires et (b) surfaciques des acides C_{18} , C_{20} et C_{22} en phase S , en fonction de la température. Les lignes en pointillés sont juste des guides pour l'oeil.

Nous avons pu constater que, lorsque le domaine de pression sur lequel les mesures avaient été faites était assez grand, un ajustement linéaire de ces courbes rendait assez mal compte de l'évolution de a et b avec la pression. Ainsi on peut voir sur la figure 9.16 qu'un ajustement par un polynôme du second degré serait parfois meilleur. Ceci signifie que la compressibilité n'est pas constante tout au long de la phase S , mais diminue avec la pression. Nous garderons cependant dans un premier temps les valeurs de la compressibilité données par l'ajustement linéaire, qui correspondent à une valeur moyenne, et reste correct si l'on ne tient pas compte des points extrêmes.

Les compressibilités linéaires et surfaciques ainsi obtenues sont montrées sur la figure 9.17. Le même comportement y est constaté pour le C_{20} et le C_{22} : la forte anisotropie de compressibilité observée à haute température (on a alors $\chi_b \simeq 1.5 \text{ m/N}$ et $\chi_a \simeq -0.5 \text{ m/N}$) se réduit fortement à mesure que la température est diminuée. La compressibilité surfacique présente une dépendance non monotone. On retrouve une fois encore des compressibilités linéaires négatives.

Il a été montré récemment que de forts effets prétransitionnels existent (dans les films d'octadécanol) à l'approche de la transition S/LS .⁸² Ils semblent être causés par la présence de domaines de phase LS dans la phase S , entraînant des déformations élastiques du réseau moléculaire. Ceci signifierait que le film présente de plus en plus de défauts à mesure que la transition S/LS approche, et expliquerait la forte augmentation de la compressibilité que nous observons.

Les compressibilités négatives observées dans ce cas sont peut-être liées à une réorientation progressive de l'azimut moyen δ des plans de carbone. En phase S ils sont organisés en HB , et $\delta = 45^\circ$ (voir figure 2.8). Il est possible que sous la pression cet angle augmente.

Ce n'est que dans la limite basse en température de la phase S que l'on retrouve $\chi_a \simeq 0.1 \text{ m/N}$, c'est-à-dire que la compressibilité selon a peut être attribuée à une pure interaction entre les chaînes de carbone.

L'étude réalisée montre que la compressibilité de la phase S varie énormément à la fois avec la température et la pression. Dans ces conditions il est extrêmement difficile de trancher quant à une éventuelle dépendance en longueur de chaîne. Il faudrait pour cela pouvoir mesurer la compressibilité de différents films d'acide gras dans la limite basse température et haute pression de la phase S , et ce avec une excellente précision puisque l'on s'attend à une différence de compressibilité de 20% seulement entre le C_{18} et

le C_{22} si celle-ci est déterminée par la longueur de chaîne.

Notons cependant que dans la limite basse température, la compressibilité χ_a du C_{20} semble plus élevée que celle du C_{22} , ce qui irait dans le sens d'une plus grande compressibilité des acides courts lorsque les interactions entre chaînes carbonées sont en jeu.

Conclusion

Cette étude de la compressibilité des acides gras montre que la mesure des compressibilités linéaires (compressibilité du film selon une direction donnée) est essentielle à la compréhension de la réaction de ces matériaux fortement anisotropes à une variation de la pression de surface π . Elle montre également que les compressibilités permettent d'obtenir de nombreux renseignements sur la structure des films.

Nos mesures sur les phases L_{2h} , L'_2 , L''_2 , S , et CS l'acide béhénique et sur la phase L_{2d} de l'acide myristique permettent de dégager l'intervention de trois mécanismes distincts, chacun associé des valeurs très différentes de la compressibilité linéaire associée. Le premier mécanisme intervient dans les phases inclinées (L_2 , L'_2 , L''_2), pour lesquelles les compressibilités dans la direction d'inclinaison sont élevées, de l'ordre de quelques m/N : il s'agit du rapprochement des têtes polaires. Le second mécanisme concerne les directions où l'ordre positionnel n'est qu'à courte portée, on mesure alors des compressibilités de l'ordre de $0.5m/N$, qui sont reliées à une réduction progressive des défauts positionnels et orientationnels des molécules. Enfin, dans les directions où l'ordre est à quasi longue portée, on mesure des compressibilités de l'ordre de $0.1m/N$, correspondant à la compressibilité attendue si l'énergie fournie sert à rapprocher les chaînes carbonées.

L'étude en température sur la phase L_2 du C_{22} montre que dans cette phase la valeur de la compressibilité dépend peu de la température, mais diminue légèrement avec elle (en désaccord avec les mesures rapportées dans la référence 174). L'étude en température sur les phases S du C_{20} et du C_{22} montre en revanche que dans cette phase les compressibilités varient énormément avec la température, la valeur de la compressibilité selon la direction a passant même d'une valeur positive à basse température à une valeur négative à haute température. Ceci est peut-être liée à des effets prétransitionnels, à l'approche de la température de transition S/LS .

Des compressibilités négatives apparaissent dans certaines directions et dans certaines phases: dans le plan transverse pour les phases L'_2 et L''_2 , et dans le plan de la surface pour la phase S à haute température. Ceci est du à une réorganisation de la cellule à l'approche d'une transition de phase.

Conclusion

Nous avons étudié la structure et l'élasticité de différentes interfaces liquides, avec pour but initial de contribuer à la compréhension des relations pouvant exister entre ces deux types d'information.

Selon les systèmes et les propriétés étudiées, nous avons utilisées différents types de diffusion de rayons x sous incidence rasante. La diffraction permet de déterminer la structure (dimensions de la maille du réseau moléculaire, inclinaison des molécules, portée de l'ordre positionnel) et les compressibilités (compressibilité surfacique et compressibilités linéaires) des films de surfactants. La diffusion diffuse dans le plan d'incidence permet de déterminer la structure verticale et la rugosité des interfaces, et de mesurer le spectre des fluctuations de hauteur jusqu'à des transferts de vecteur d'onde de l'ordre de $q_{\parallel} \simeq 10^8 m^{-1}$. Enfin, la diffusion diffuse dans le plan de la surface permet de mesurer le spectre des fluctuations de hauteur jusqu'à des transferts de vecteur d'onde de l'ordre de $q_{\parallel} \simeq 10^{10} m^{-1}$.

C'est cette dernière méthode que nous avons utilisée pour étudier les interfaces liquide/vapeur simples. Nous avons mesuré le spectre des fluctuations de hauteur de l'eau jusque pour $q_{\parallel} \simeq 10^{10} m^{-1}$, et constaté que nos mesures ne concordaient plus avec la théorie des ondes capillaires au delà de $q_{\parallel} \simeq 10^8 m^{-1}$. Cette effet peut être expliqué par une diminution de la tension de surface à mesure que l'on considère des déformations de l'interface de plus petites longueurs d'onde. Les calculs de renormalisation prévoient au contraire une augmentation de la tension de surface à petite échelle. Nos mesures sont en revanche en accord avec une théorie récemment proposée par K. Mecke et S. Dietrich,²⁹ qui prévoit que l'existence de forces intermoléculaires à longue portée entraîne une diminution de la tension de surface à petite échelle. Les forces de van der Waals, qui existent dans tous les liquides, sont à longue portée: cet effet devrait en conséquence être universel. Des mesures effectuées sur différents autres liquides que l'eau montrent que tel semble effectivement être le cas.

L'étude des films de surfactant à l'interface eau/air a été entreprise par plusieurs méthodes.

Tout d'abord, la structure verticale d'un film d'acide béhénique lors de la compression a été étudiée par diffusion diffuse dans un plan vertical. Ceci a permis d'observer des pics de diffusion lors des deux transitions de phases du premier ordre identifiées sur ce système (Gaz/L_2 et L_2/L'_2), et à trois différents autres endroits. Ces pics sont dus à la diffusion par des domaines, la couche étant inhomogène lors d'une transition de phase du premier ordre. Nous pensons qu'au moins deux de ces pics correspondent à de nouvelles transitions de phase, et que l'une d'entre elle est liée à l'existence d'une phase *I* (de direction d'inclinaison intermédiaire entre une inclinaison *NN* et une inclinaison *NNN*) entre les phases L_2 et L'_2 . Une telle phase a déjà observée dans la même région du diagramme de phase sur les acides C_{20} et C_{21} .

Ensuite, l'élasticité dans le plan (compressibilité) des films a été déterminée par diffraction de rayons x. Notre étude montre l'importance de la prise en compte des compressibilités linéaires, et non pas seulement de la compressibilité surfacique, lorsque l'on travaille sur des matériaux anisotropes tels que les films de surfactants. Celles-ci permettent de différencier trois mécanismes de compression: rapprochement des têtes polaires, réduction de la densité de défauts, et rapprochement des chaînes carbonées. Deux mécanismes distinct peuvent coexister au sein d'une même phase, chacun agissant selon une direction différente. Pour certaines phases, nous mesurons des compressibilités linéaires négatives qui peuvent être reliées à la proximité d'une transition de phase. Une ébauche d'étude de la dépendance des compressibilités à une variation de température montre que celle-ci est non triviale, et en particulier qu'elle peut être non

monotone au sein d'une même phase.

Enfin l'élasticité hors du plan (résistance à la courbure) a été étudiée par diffusion diffuse. Nous montrons qu'il semble possible d'observer l'effet de la rigidité sur le spectre des fluctuations de hauteur, et de mesurer le module de courbure. Cependant l'estimation de K par deux différentes méthodes (diffusion dans le plan de la surface et diffusion hors du plan de la surface) donne des résultats très différents dans chaque cas ($K \simeq k_B T$ et $K \simeq 100k_B T$, respectivement). La différence entre ces deux mesures doit pouvoir s'expliquer par l'existence d'autres types de diffusion (par exemple diffusion par les ondes sonores se propageant dans le film) ou par des couplages entre les différents types de diffusion, ceux-ci n'étant pas pris en compte pour l'instant.

L'étude des films aux interfaces liquide/liquide a été abordée. Nous avons mesuré le spectre de diffusion dans le plan d'incidence d'un film de *DPPC* à l'interface eau/hexadécane, qu'il a été possible de comprimer jusqu'à des tensions de surface très basses, de l'ordre de $3mN/m$. On constate qu'il est possible de mesurer par diffusion la tension de surface avec une bien meilleure précision qu'avec une lame de Wilhelmy. Il est également possible d'estimer la structure du film, et sur ce point nos résultats sont en accord avec des mesures de diffraction effectuées sur le même système,⁹⁶ et d'estimer le module de courbure. Celui-ci augmente depuis $0.1k_B T$ environ à faible pression de surface jusqu'à $5k_B T$ environ à $3mN/m$. Ces résultats sont très encourageants car ils signifient qu'il va être possible d'étudier ce type d'interface par diffusion diffuse de rayons x.

Annexe A

Constantes

$c = 2.998 \times 10^8 m/s$	Vitesse de la lumière dans le vide
$e = 1.602 \times 10^{-19} C$	Charge de l'électron
$m_e = 9.11 \times 10^{-31} kg$	Masse de l'électron au repos
$g = 9.807 m/s^2$	Constante de gravitation terrestre
$h = 6.626 \times 10^{-34} J.s$	Constante de Planck
$\hbar = h/2\pi$	
$k_B = 1.381 \times 10^{-23} J/K$	Constante de Boltzmann
$\mathcal{N} = 6.022 \times 10^{23} \text{atomes}/mole$	Nombre d'Avogadro
$R = 8.314 J/mole/K$	Constante de Rydberg
$\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} F/m$	Permittivité du vide
$\pi = 3.14159$	Constante π

Annexe B

Caractéristiques de l'eau à 20⁰C

Tension de surface	γ	$72.5mN/m$
Compressibilité isotherme	κ_T	$4.58 \times 10^{-10}m^2/N$
Diamètre moléculaire	r_0	$2.8 \times 10^{-10}m$
Densité moléculaire	ρ_M	$3.34 \times 10^{28}m^{-3}$
Masse molaire	M_{H_2O}	$18g/mole$
Longueur capillaire	l_c	$2.71mm$
Vecteur d'onde capillaire	q_c	$369m^{-1}$
Rugosité	σ	$3.93 \text{ \AA}(\text{calculée à partir de (1.79)})$
Vecteur d'onde maximum	q_{\max}^r	$1.22 \times 10^{10}m^{-1}$
Angle critique	θ_c	$2.60mrad \text{ à } 8.3keV$

Annexe C

Rappels mathématiques

Transformée de Fourier

Définition

Si à partir d'une fonction $f(r)$ on définit sa transformée de Fourier $f(q)$ par:

$$f(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(r) e^{-iqr} dr, \quad (\text{C.1})$$

alors:

$$f(r) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} f(q) e^{iqr} dq. \quad (\text{C.2})$$

A n dimensions ces relations deviennent (avec $\mathbf{r} = (x_1, x_2, \dots, x_n)$):

$$f(\mathbf{q}) = \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r}, \quad (\text{C.3})$$

et:

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^n} \int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} f(\mathbf{q}) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}, \quad (\text{C.4})$$

Distribution de Dirac

La fonction de Dirac, notée $\delta(x)$, est nulle partout sauf en 0, et possède la propriété suivante:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \delta(x) dx = 1. \quad (\text{C.5})$$

Elle peut être exprimée comme une limite de fonction analytique:

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{a}{\pi(1 + a^2 x^2)}, \quad (\text{C.6})$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{a}{\sqrt{\pi}} e^{-a^2 x^2}, \quad (\text{C.7})$$

$$\delta(x) = \lim_{a \rightarrow 0} \frac{\sin(ax)}{\pi x}. \quad (\text{C.8})$$

Elle peut également être exprimée en fonction de la fonction $\text{sgn}(x)$:

$$\text{sgn}(x) = \begin{cases} -1 & \text{si } x < 0 \\ 1 & \text{si } x > 0. \end{cases} \quad (\text{C.9})$$

On a :

$$\delta(x) = \frac{1}{2} \frac{d \operatorname{sgn}(x)}{dx}. \quad (\text{C.10})$$

D'autre part :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx} dt = 2\pi \delta(x), \quad (\text{C.11})$$

ou à n dimensions :

$$\int \dots \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q} = (2\pi)^n \delta(x_1) \delta(x_2) \dots \delta(x_n) = (2\pi)^n \delta^n(\mathbf{r}). \quad (\text{C.12})$$

Fonctions de Bessel

Comportements asymptotiques

Pour $x \rightarrow 0$:

$$K_0(x) \simeq -\ln x - \Gamma + \ln 2, \quad (\text{C.13})$$

où Γ est la constante d'Euler, et $-\Gamma + \ln 2 = 0.11593$.

Intégrales mettant en jeu les fonctions de Bessel

$$\int_{-\pi}^{\pi} \cos(t \cos(x)) dx = 2\pi J_0(t). \quad (\text{C.14})$$

$$\int_0^{\infty} \frac{x J_0(ax)}{x^2 + k^2} dx = K_0(ak). \quad (\text{C.15})$$

Fonction erreur

Définition

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (\text{C.16})$$

Intégrales apparentées

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a^2 x^2} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a}. \quad (\text{C.17})$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-a^2 x^2} dx = \frac{1}{2a^2} \frac{\sqrt{\pi}}{a}. \quad (\text{C.18})$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-a^2 x^2} e^{iqx} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{a} e^{-q^2/4a^2}. \quad (\text{C.19})$$

$$\int_0^{\infty} e^{-a^2 x^2} e^{(q_R + iq_I)x} dx = \frac{\sqrt{\pi}}{2a} e^{(q_R + iq_I)^2/4a^2} \left[1 - \operatorname{erf}\left(\frac{q_R + iq_I}{2a}\right) \right]. \quad (\text{C.20})$$

Annexe D

Rappels d'électromagnétisme

Equations de Maxwell

Enoncé

Les équations de Maxwell s'écrivent, dans un milieu de permittivité ϵ_r ⁵⁰:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho \quad (\text{D.1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (\text{D.2})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (\text{D.3})$$

$$\nabla \wedge \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} = \mathbf{J} \quad (\text{D.4})$$

Les quantités \mathbf{D} et \mathbf{H} sont reliées respectivement à \mathbf{E} et \mathbf{B} par:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}, \quad (\text{D.5})$$

où \mathbf{P} est la densité de dipôles induits dans le milieu par le champ électrique, et $\epsilon_r = n^2$, et:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}, \quad (\text{D.6})$$

où \mathbf{M} est la densité de dipôles magnétiques et $\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$.

Équation de propagation

Dans un milieu d'indice n n'ayant ni charge ni courant permanent, et de susceptibilité magnétique nulle, l'équation (D.4) s'écrit:

$$\nabla \wedge \mathbf{B} - \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \mathbf{0}. \quad (\text{D.7})$$

Si l'on prend le rotationnel de l'équation (D.3) on obtient:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{\partial (\nabla \wedge \mathbf{B})}{\partial t} = \mathbf{0} \quad (\text{D.8})$$

En combinant (D.8) et (D.7) on obtient l'équation de propagation:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = \mathbf{0}. \quad (\text{D.9})$$

Pour une onde la dépendance temporelle de \mathbf{E} est contenue dans un facteur $e^{i\omega t}$, la pulsation ω dépendant du module du vecteur d'onde \mathbf{k} : $k_0 = \omega/c$. Dès lors l'équation de propagation peut se réécrire:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} + n^2 k_0^2 \mathbf{E} = \mathbf{0}, \quad (\text{D.10})$$

qui est la forme utilisée pour le calcul de la section efficace de diffusion dans le chapitre 3.

Équation de propagation dans un milieu possédant des dipôles permanents

Si l'on considère maintenant un milieu dans lequel il existe une répartition de dipôles permanents $\mathbf{P}(\mathbf{r})$ créés par des courants permanents $\mathbf{J}(\mathbf{r})$, tels que:

$$\mathbf{J} = \frac{\delta \mathbf{P}}{\delta t} \quad (\text{D.11})$$

l'équation de propagation s'écrit:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\mu_0 \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2}, \quad (\text{D.12})$$

ou encore:

$$\nabla \wedge \nabla \wedge \mathbf{E} + n^2 k_0^2 \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{k_0^2}{\epsilon_0} \mathbf{P}. \quad (\text{D.13})$$

Théorème de réciprocité

Enoncé

Le théorème de réciprocité (dû à Green) peut s'énoncer de la manière suivante:

Théorème: Etant donné un milieu caractérisé par une répartition d'indice $n(\mathbf{r})$, on considère deux situations: dans la première une répartition de source $\mathbf{J}_1(\mathbf{r})$ crée un champ électrique $\mathbf{E}_1(\mathbf{r})$, et dans la seconde une autre répartition de source, $\mathbf{J}_2(\mathbf{r})$, crée un champ électrique $\mathbf{E}_2(\mathbf{r})$. Alors, si les sources, et donc les champs qu'elles créent, ont la même fréquence, on peut prouver l'égalité:

$$\iiint \mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_2(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r} = \iiint \mathbf{E}_2(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{J}_1(\mathbf{r}) d^3 \mathbf{r}. \quad (\text{D.14})$$

Application aux fonctions de Green

- Le propagateur de Green $\tilde{G}_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ étant la composante selon i du champ créé au point \mathbf{R} par un dipôle unité orienté selon j et placé en \mathbf{r} on peut imaginer une première situation où l'on aurait un dipôle unité placé en \mathbf{R} et orienté selon i ($\mathbf{P}_1(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{R}) \mathbf{e}_i$) et une seconde situation où l'on aurait un dipôle unité orienté selon j et placé en \mathbf{r} ($\mathbf{P}_2(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}) \mathbf{e}_j$). En appliquant le théorème de réciprocité on obtient alors:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) \cdot \mathbf{e}_j = \mathbf{E}_2(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{e}_i. \quad (\text{D.15})$$

En terme de fonctions de Green ceci s'écrit:

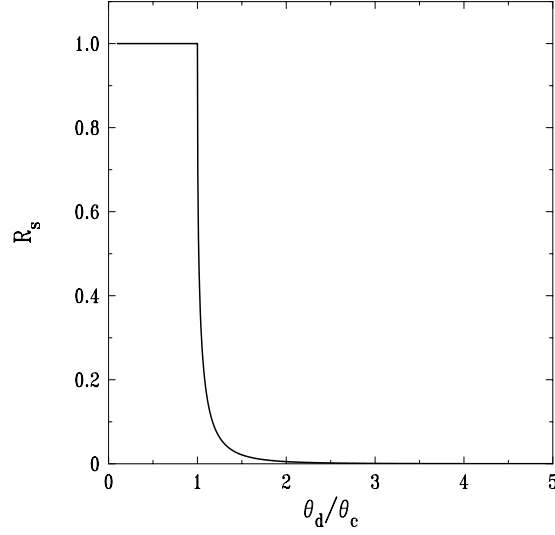
$$\tilde{G}_{ji}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \tilde{G}_{ij}(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (\text{D.16})$$

- Si l'on veut calculer le champ $\delta \mathbf{E}(\mathbf{R})$ créé en \mathbf{R} par une répartition de dipôles $\delta \mathbf{P}$, dans un milieu d'indice $n_{\text{ref}}(\mathbf{r})$, on peut appliquer le théorème de réciprocité en choisissant:

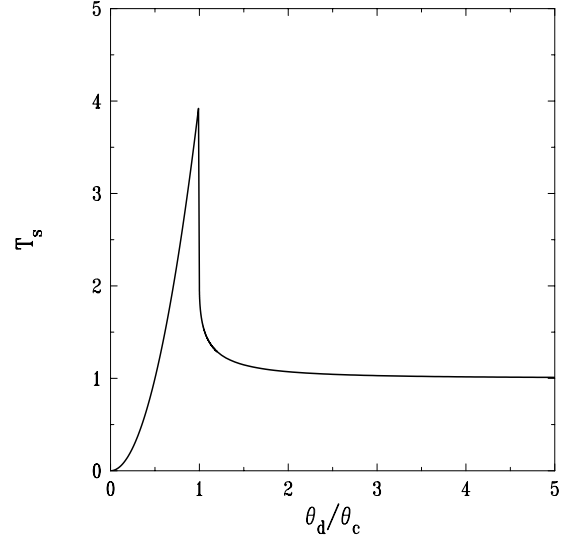
$$\mathbf{J}_1(\mathbf{r}) = \delta \mathbf{P}, \quad (\text{D.17})$$

et

$$\mathbf{J}_2(\mathbf{r}) = \delta^3(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \mathbf{u}. \quad (\text{D.18})$$



(a) Coefficient de reflexion d'une interface en fonction de l'angle d'incidence (tracé pour un angle critique faible de manière à pouvoir écrire $\sin \theta_c = \theta_c$).



(b) Coefficient de transmission d'une interface en fonction de l'angle d'incidence (θ_c faible).

On a alors:

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{r}) = \delta \mathbf{E}(\mathbf{r}), \quad (\text{D.19})$$

et

$$\mathbf{E}_2(\mathbf{r}) = \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})[\mathbf{u}]. \quad (\text{D.20})$$

On obtient l'égalité:

$$\iiint \delta \mathbf{E}(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{u} d^3 \mathbf{r}' = \iiint \tilde{G}(\mathbf{r}, \mathbf{R})[\mathbf{u}] \cdot \delta \mathbf{P}, d^3 \mathbf{r}'. \quad (\text{D.21})$$

Reflectivité de Fresnel d'une interface

Les coefficients de réflexion et de transmission d'une interface se calculent à partir des conditions de passage des champs électriques et magnétiques à l'interface.¹⁸⁴ Pour la polarisation s qui est celle à laquelle nous nous intéressons, ces coefficients sont, en fonction de l'angle d'incidence θ_i (l'angle étant mesuré en convention rayons x, c'est-à-dire comme indiquée sur la figure 3.1 par exemple) et de l'angle critique θ_c :

	$\theta_i < \theta_c$	$\theta_i > \theta_c$
r_s	$\frac{\sin \theta_i - i \sqrt{\sin^2 \theta_c - \sin^2 \theta_i}}{\sin \theta_i + i \sqrt{\sin^2 \theta_c - \sin^2 \theta_i}}$	$\frac{\sin \theta_i - \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}}{\sin \theta_i + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}}$
t_s	$\frac{2 \sin \theta_i}{\sin \theta_i + i \sqrt{\sin^2 \theta_c - \sin^2 \theta_i}}$	$\frac{2 \sin \theta_i}{\sin \theta_i + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}}$

Si l'on regarde le module au carré de ces coefficients on obtient:

	$\theta_i < \theta_c$	$\theta_i > \theta_c$
R_s	1	$\left(\frac{\sin \theta_i - \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}}{\sin \theta_i + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}} \right)^2$
T_s	$\frac{4 \sin^2 \theta_i}{\sin^2 \theta_c}$	$\left(\frac{2 \sin \theta_i}{\sin \theta_i + \sqrt{\sin^2 \theta_i - \sin^2 \theta_c}} \right)$

Le coefficient R est celui que l'on observe en reflectivité, tandis que le coefficient T intervient dans les expériences de diffusion (en particulier dans celles qui sont effectués près de la reflexion spéculaire pour évaluer le bruit de fond à retirer à la reflectivité, on appelle de telles courbes des “rocking curves”, et l'on peut observer sur celles-ci des “Yoneda wings” correspondant au passage du faisceau réfléchi par l'angle critique de l'interface). A noter le rapport de 4 entre le sommet du pic et sa base à grand angle d'incidence. Cette caractéristique se retrouve bien dans les expériences de diffusion.

Annexe E

Calculs des paramètres du réseau moléculaire

Les calculs qui suivent sont fait en utilisant une cellule rectangulaire, mais les mêmes résultats sont bien sur obtenus en utilisant une cellule hexagonale. L'angle de distorsion utilisé pour les calculs (angle γ' , défini sur la figure E.1) est différent de l'angle habituellement utilisé pour définir la distorsion de la cellule (angle γ , défini par exemple sur la figure 3.23(d)). On a $\gamma = \pi/2 + \gamma'$, donc les expressions calculées dans cette annexe en fonction de γ' peuvent immédiatement être transformées pour retrouver les expressions données dans le chapitre 3 en écrivant: $\cos \gamma' = \sin \gamma$, $\sin \gamma' = -\cos \gamma$.

Vecteurs de translation

Dans le repère orthonormé de la figure E.1 les vecteurs de translations \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 ont pour coordonnées:

$$\mathbf{a}_1 = \begin{Bmatrix} -a \sin \gamma' \\ -a \cos \gamma' \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \mathbf{a}_2 = \begin{Bmatrix} b \\ 0 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{E.1})$$

Vecteurs réciproques

En utilisant les formules (3.90) et (3.89) on arrive immédiatement à:

$$\mathbf{b}_1 = \frac{2\pi}{a \cos \gamma'} \begin{Bmatrix} 0 \\ -1 \\ 0 \end{Bmatrix} \quad \mathbf{b}_2 = \frac{2\pi}{b} \begin{Bmatrix} 1 \\ -\tan \gamma' \\ 0 \end{Bmatrix} \quad (\text{E.2})$$

Facteur de forme de la cellule à deux molécules identiques

Nous nous restreindrons ici au cas où les deux molécules de la cellule de base ont un même facteur de forme $\mathcal{F}(\mathbf{q})$ (correspondant à une même densité moléculaire $\rho_e(\mathbf{r})$), soit que les plans de leurs molécules de carbones sont orientés de la même de la même manière, soit qu'ils n'aient pas d'orientation préférentielle (libre rotation des molécules autour de leur axe). Si le centre de la cellule est pris au barycentre des deux molécules, qui sont séparées l'une de l'autre par une translation de vecteur $(\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/2$ son facteur de forme s'écrit:

$$\mathcal{F}_2(\mathbf{q}) = \iiint [\rho_e(\mathbf{r} - (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4) + (\rho_e(\mathbf{r} + (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4))] d\mathbf{r}$$

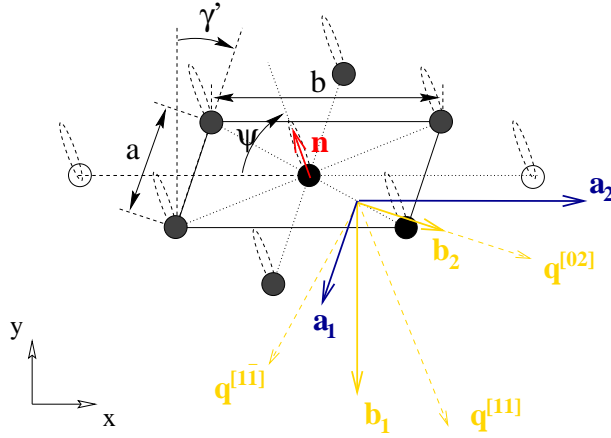


FIG. E.1 – Les deux molécules de la cellule rectangulaire considérée sont représentées en noir. Les six plus proches voisines de la cellule centrale sont dessinées en noir ou gris. Deux secondes plus proches voisines sont représentées en blanc. La cellule de base est un parallélogramme de côtés a et b , et son angle de distortion par rapport à un rectangle est γ' . La direction d'inclinaison des molécules est indiquée par les ellipses en pointillés, et repérée dans le plan par l'angle ψ . \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 sont les vecteurs de translation, \mathbf{b}_1 et \mathbf{b}_2 sont les vecteurs réciproques. Les vecteurs de transfert correspondant aux trois pics du premier ordre d'intensité non nulle, associés aux réflexions (11) , $(1\bar{1})$ et (02) sont représentés en pointillés.

$$\begin{aligned}
&= \iiint \rho_e(\mathbf{r}) \otimes [\delta(\mathbf{r} - (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4) + \delta(\mathbf{r} + (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4)] d\mathbf{r} \\
&= \mathcal{F}(\mathbf{q}) \left[e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4} + e^{-i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4} \right] \\
&= \mathcal{F}(\mathbf{q}) [2 \cos(\mathbf{q} \cdot (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/4)] .
\end{aligned} \tag{E.3}$$

Maintenant si $\mathbf{q} = \mathbf{q}^{[hk]}$, par définition celui-ci vérifie l'équation (3.88) et donc:

$$\mathcal{F}_2(\mathbf{q}) = 2\mathcal{F}(\mathbf{q}) \cos\left(\frac{\pi}{2}(h+k)\right). \tag{E.4}$$

Les pics (hk) pour lesquels $h+k$ est impair ont donc une intensité nulle car le facteur de forme de la cellule est nul dans cette direction. Étant donné que les pics de la cellule hexagonale correspondent aux pics (hk) de la cellule rectangulaire pour lesquels $h+k$ est pair, les deux cellules donnent bien le même résultat dans le cas où les deux molécules de la cellule rectangulaire sont équivalentes (même facteur de forme).

Pics du premier ordre

Si les deux molécules de la cellule rectangulaire ont le même facteur de forme les trois pics du premier ordre sont donc ceux associés aux vecteurs d'onde dans le plan $\mathbf{q}_{\parallel}^{[11]}$, $\mathbf{q}_{\parallel}^{[1\bar{1}]}$ et $\mathbf{q}_{\parallel}^{[02]}$ ⁱ. Ils s'écrivent:

$$\mathbf{q}_{\parallel}^{[11]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} \begin{cases} a \cos \gamma' \\ -b - a \sin \gamma' \\ 0 \end{cases}, \tag{E.5}$$

$$\mathbf{q}_{\parallel}^{[1\bar{1}]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} \begin{cases} -a \cos \gamma' \\ -b + a \sin \gamma' \\ 0 \end{cases}, \tag{E.6}$$

i. En effet $q_{\parallel}^{[20]} > q_{\parallel}^{[02]}$ puisque l'on choisit a et b tels que $a < b$

et:

$$\mathbf{q}_{\parallel}^{[02]} = \frac{4\pi}{b} \begin{cases} 1 \\ -\tan \gamma' \\ 0 \end{cases} . \quad (\text{E.7})$$

Leurs normes sont respectivement:

$$q_{\parallel}^{[11]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} \sqrt{a^2 + b^2 + 2ab \sin \gamma'} , \quad (\text{E.8})$$

$$q_{\parallel}^{[1\bar{1}]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} \sqrt{a^2 + b^2 - 2ab \sin \gamma'} , \quad (\text{E.9})$$

$$q_{\parallel}^{[02]} = \frac{4\pi}{b \cos \gamma'} . \quad (\text{E.10})$$

Paramètres de la cellule

On tire immédiatement de (E.10):

$$b = \frac{4\pi / \cos \gamma'}{q_{\parallel}^{[02]}} . \quad (\text{E.11})$$

D'autre part en combinant (E.8) et (E.9) on arrive à:

$$\frac{q_{\parallel}^{[11]^2} + q_{\parallel}^{[1\bar{1}]^2}}{q_{\parallel}^{[02]^2}} = \frac{a^2 + b^2}{2a^2} , \quad (\text{E.12})$$

et:

$$\frac{q_{\parallel}^{[11]^2} - q_{\parallel}^{[1\bar{1}]^2}}{q_{\parallel}^{[02]^2}} = \frac{b}{a} \sin \gamma' . \quad (\text{E.13})$$

D'où:

$$a = \frac{b q_{\parallel}^{[02]}}{\sqrt{2q_{\parallel}^{[11]^2} + 2q_{\parallel}^{[1\bar{1}]^2} - q_{\parallel}^{[02]^2}}} , \quad (\text{E.14})$$

et:

$$\sin \gamma' = \frac{q_{\parallel}^{[11]^2} - q_{\parallel}^{[1\bar{1}]^2}}{q_{\parallel}^{[02]} \sqrt{2q_{\parallel}^{[11]^2} + 2q_{\parallel}^{[1\bar{1}]^2} - q_{\parallel}^{[02]^2}}} . \quad (\text{E.15})$$

Azimut et angle d'inclinaison

Si les molécules sont inclinées par rapport à la verticale d'un angle θ dans une direction définie par l'angle ψ (voir figure E.1), le vecteur directeur \mathbf{n} repérant la direction de l'axe des molécules est:

$$\mathbf{n} = \begin{cases} -\sin \theta \cos \psi \\ \sin \theta \sin \psi \\ \cos \theta \end{cases} \quad (\text{E.16})$$

On supposera ici que $\psi \in [-\pi/2 + \gamma', \pi/2 + \gamma']$, et bien sur que $\theta \neq 0$. Si $\theta = 0$ toutes les composantes verticales des vecteurs $q^{[hk]}$ sont nulles. La condition $\mathbf{q}^{[hk]} \cdot \mathbf{n} = 0$ appliquée à chacun de nos trois pics du

premier ordre donne:

$$q_z^{[11]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} [a \cos \gamma' \cos \psi + (b + a \sin \gamma') \sin \psi] \tan \theta, \quad (\text{E.17})$$

$$q_z^{[1\bar{1}]} = \frac{2\pi}{ab \cos \gamma'} [-a \cos \gamma' \cos \psi + (b - a \sin \gamma') \sin \psi] \tan \theta, \quad (\text{E.18})$$

$$q_z^{[02]} = \frac{4\pi}{b} [\cos \psi + \tan \gamma' \sin \psi] \tan \theta. \quad (\text{E.19})$$

On voit immédiatement que si $\theta = 0$ alors $q_z^{[11]} = q_z^{[1\bar{1}]} = q_z^{[02]} = 0$. On peut également facilement voir à partir de ces équations que l'on aura toujours:

$$q_z^{[11]} - q_z^{[1\bar{1}]} = q_z^{[02]}. \quad (\text{E.20})$$

Cette relation, ajoutée à $q_z^{[\bar{h}\bar{k}]} = -q_z^{[hk]}$ nous sera utile pour éliminer des équations les réflexions pour lesquels $q_z < 0$, qui sont bien sur inobservables. Nous allons tout d'abord trouver l'expression générale de ψ et θ . En additionnant (E.17) et (E.18) on obtient:

$$q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]} = \frac{4\pi}{a \cos \gamma'} \sin \psi \tan \theta, \quad (\text{E.21})$$

Nous allons d'abord considérer deux cas particuliers avant de traiter le cas général:

- Orientation vers un plus proche voisin (NN)

Si $\cos \psi + \tan \gamma' \sin \psi = 0$, ce qui est équivalent à $\psi = \pi/2 + \gamma'$ ou $\psi = -\pi/2 + \gamma'$, alors $q_z^{[02]} = 0$ d'après l'équation (E.19). On a donc, en utilisant (E.20): $q_z^{[11]} = q_z^{[1\bar{1}]}$. On observe donc un pic dans le plan de la surface et deux pics hors du plan de la surface, avec la même composante verticale $|q_z^{[11]}|$. De plus si la cellule est rectangulaire les pics $[11]$ et $[1\bar{1}]$ sont dégénérés: on n'observe alors qu'un seul pic hors du plan. L'angle d'inclinaison est donné par:

$$\tan \theta = \frac{a|q_z^{[11]}|}{2\pi} \cos \gamma'. \quad (\text{E.22})$$

- Orientation vers un second plus proche voisin (NNN)

Si $\psi = 0$ alors d'après (E.21): $q_z^{[11]} = -q_z^{[1\bar{1}]} = q_z^{[\bar{1}\bar{1}]}$. Cela implique que $q_z^{[11]} = 2q_z^{[02]}$. On observe alors trois pics hors du plan, mais deux d'entre eux ont la même composante verticale, qui est exactement la moitié de celle du troisième. Dans le cas d'une cellule rectangulaire les pics $[11]$ et $[\bar{1}\bar{1}]$ sont confondus et on observe seulement deux pics. L'angle d'inclinaison est donné par:

$$\tan \theta = \frac{bq_z^{[02]}}{4\pi}. \quad (\text{E.23})$$

- Orientation intermédiaire.

Si $\psi \neq \pm\pi/2 + \gamma'$ on peut écrire:

$$\tan \theta = \frac{bq_z^{[02]}}{4\pi [\cos \psi + \tan \gamma' \sin \psi]}. \quad (\text{E.24})$$

En éliminant $\tan \theta$ dans (E.21) on obtient alors:

$$\cot \psi = \frac{b}{a \cos \gamma'} \frac{q_z^{[02]}}{q_z^{[11]} + q_z^{[1\bar{1}]}} - \tan \gamma'. \quad (\text{E.25})$$

On a dans ce cas trois pics distincts ayant tous des composantes verticales différentes.

Pour une cellule rectangulaire on obtient simplement:

$$\tan \theta = \frac{b q_z^{[02]}}{4\pi \cos \psi}, \quad (\text{E.26})$$

et

$$\cot \psi = \frac{b}{a} \frac{q_z^{[02]}}{q_z^{[11]} + q_z^{[\bar{1}\bar{1}]}}. \quad (\text{E.27})$$

Dans ce cas deux des pics ont la même composante dans le plan. Alors que le pic [02] est toujours au-dessus du plan de la surface (pour $\psi \in [-\pi/2 + \gamma', \pi/2 + \gamma']$) il n'en est pas de même pour les pics [11], $[1\bar{1}]$, $[\bar{1}\bar{1}]$, et $[\bar{1}1]$. Dans le cas d'une cellule rectangulaire cependant le pic [11] reste au-dessus de l'horizon. En utilisant la relation (E.20) il est possible de garder dans (E.27) seulement les pics que l'on observe toujours:

$$\cot \psi = \frac{b}{a} \frac{q_z^{[02]}}{2q_z^{[11]} - q_z^{[02]}}. \quad (\text{E.28})$$

Le pic [02] est alors celui dont la composante q_{\parallel} est non dégénérée, et le pic [11] et celui des deux pics de même composante q_{\parallel} qui a la composante q_z la plus élevée.

Bibliographie

1. J. W. Gibbs, *Scientific papers*, London 1906.
2. R. C. Weast, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida 65th edition 1984.
3. A. H. Narten and H. A. Levy, Liquid water: molecular correlation functions from x-ray diffraction, *J. Chem. Phys.* **55**(5), 2263–2269 (1971).
4. P. M. Chaikin and T. C. Lubensky, *Principles of condensed matter physics*, University Press 1995.
5. J. P. Hansen and I. R. McDonald, *Theory of simple liquids*, Academic Press 2nd edition 1986.
6. M. H. Kalos, J. K. Percus, and M. Rao, Structure of a liquid-vapor interface, *J. Stat. Phys.* **17**(3), 111–136 (1977).
7. J. D. van der Waals, The thermodynamic theory of capillarity under the hypothesis of a continuous variation of density, *Verhandel. Konink. Akad. Wet. Amsterdam (Sect. 1)* **1**(8) (1893).
8. J. D. van der Waals, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)* **13**, 657 (1894).
9. J. W. Cahn and J. E. Hilliard, Free energy of a nonuniform system. I. interfacial free energy, *J. Chem. Phys.* **28**, 258–267 (1958).
10. S. Fisk and B. Widom, Structure and free energy of the interface between fluid phases in equilibrium near the critical point, *J. Chem. Phys.* **50**, 3219–3227 (1960).
11. B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, and B. Roulet, *Eléments de physique statistique*, Hermann 1989.
12. B. Widom, Surface tension and molecular correlations near the critical point, *J. Chem. Phys.* **43**(11), 3892–3897 (1965).
13. F. P. Buff, R. A. Lovett, and R. H. Stillinger, Interfacial density profile for fluids in the critical region, *Phys. Rev. Lett.* **15**(15), 621–623 (1965).
14. R. F. Kayser, Effect of capillarity waves on surface tension, *Phys. Rev. A* **33**(3), 1948–1956 (1986).
15. J. S. Huang and W. W. Webb, Viscous damping of thermal excitations on the interface of critical fluid mixtures, *Phys. Rev. Lett.* **23**(4), 160–163 (1969).
16. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, P. S. Pershan, and B. M. Ocko, Thermal diffuse x-ray scattering studies of the water-vapor interface, *Phys. Rev. A* **41**(10), 5687–5690 (1990).
17. M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, and B. M. Ocko, X-ray scattering study of capillary-wave fluctuations at a liquid surface, *Phys. Rev. Lett.* **66**(5), 628–631 (1991).

18. C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba, C. Gourier, J. Daillant, G. Grübel, G. Vignaud, J.F. Legrand, J. Lal, J.M. Petit, and F. Rieutord, Investigating liquid surfaces down to the nanometer scale using x-ray scattering, *Physica B* (July 13-18 (1997)).
19. M.-A. Bouchiat and J. Meunier, Caractéristiques du spectre de la lumière diffusée par les ondes de capillarités présentes sur la surface d'un liquide, *C. R. Acad. Sc. Paris* **266 B**, 301–304 (1968).
20. D. Cruchon, J. Meunier, and M.-A. Bouchiat, Etude expérimentale des lois de dispersion et d'atténuation des ondes de capillarité se propageant à la surface de divers liquides purs, *C. R. Acad. Sc. Paris* **267 B**, 32–35 (1968).
21. R. H. Katyl and U. Ingard, Scattering of light by thermal ripples, *Phys. Rev. Lett.* **20**(6), 248–249 (1968).
22. H. J. Lauter, H. Godfrin, V. L. Frank, and P. Leiderer, Ripplons in ^4He films observed by neutron scattering, *Phys. Rev. Lett.* **68**(16), 2484–2487 (1992).
23. A. Cunsolo, G. Ruocco, F. Sette, C. Masciovecchio, A. Mermet, G. Monaco, M. Sampoli, and R. Verbeni, Experimental determination of the structural relaxation in liquid water, *Phys. Rev. Lett.* **82**(4), 775–778 (1999).
24. J. D. Weeks, Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface, *J. Chem. Phys.* **67**(7), 3106–3121 (1977).
25. M. P. Gelfand and M. E. Fisher, Finite-size effects in fluid interfaces, *Physica A* **166**, 1–74 (1990).
26. D. Bedeaux and J. D. Weeks, Correlation functions in the capillary wave model of the liquid-vapor interface, *J. Chem. Phys.* **82**(2), 972–979 (1984).
27. J. V. Sengers and J. M. J. van Leeuwen, Capillary waves of a vapor-liquid interface near the critical temperature, *Phys. Rev. A* **39**(12), 6346–6355 (1989).
28. J. Meunier, Liquid interfaces: role of the fluctuations and analysis of ellipsometry and reflectivity measurements, *J. Physique* **48**, 1819–1831 (1987).
29. K. R. Mecke and S. Dietrich, Effective hamiltonian for liquid-vapor interfaces, *Phys. Rev. E* **59**, 6766–6784 (1999).
30. M. Napiórkowski and S. Dietrich, Structure of the effective hamiltonian for liquid-vapor interfaces, *Phys. Rev. A* **47**(3), 1836–1849 (1993).
31. M. Matsumoto and Y. Kataoka, Study on liquid-vapor interface of water. I. simulational results of thermodynamic properties and orientational structure, *J. Chem. Phys.* **88**(5), 3233–3245 (1988).
32. Y. Zhang, S. E. Feller, B. R. Brooks, and R. W. Pastor, Computer simulation of liquid/liquid interfaces. I. theory and application to octane/water, *J. Chem. Phys.* **103**(23), 10252–10266 (1995).
33. J. Alejandre, D. J. Tildesley, and G. A. Chapela, Molecular dynamics simulation of the orthobaric densities and surface tension of water, *J. Chem. Phys.* **102**(11), 4574–4583 (1995).
34. L. X. Dang and T.-M. Chang, Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid-vapor interface of water with many-body potentials, *J. Chem. Phys.* **106**(19), 8149–8159 (1997).
35. A. Rahman and F. H. Stillinger, Molecular dynamics study of liquid water, *J. Chem. Phys.* **55**(7), 3336–3359 (1971).
36. W. L. Jorgensen, Revised tips for simulations of liquid water and aqueous solutions, *J. Chem. Phys.* **77**(8), 4156–4163 (1982).

37. H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.* **91**, 6269–6271 (1987).
38. Y. Liu and T. Ichiye, Soft sticky dipole potential for liquid water: a new model, *J. Phys. Chem.* **100**, 2723–2730 (1996).
39. D. Beaglehole, Ellipsometric study of the surface of simple liquids, *Physica B* **100**, 163–174 (1980).
40. J. Stecki, Extended capillary wave theory and the ellipsometric coefficient, *J. Chem. Phys.* **109**(12), 5002–5007 (1998).
41. V. P. Sokhan and D. J. Tildesley, The free surface of water: molecular orientation, surface potential and nonlinear susceptibility, *Molec. Phys.* **92**(4), 625–640 (1997).
42. R. F. Kruh, Diffraction studies of the structure of liquids, ?? pages 319–346 (1961).
43. J. Morgan and B. E. Warren, *J. Chem. Phys.* **6**, 666 (1938).
44. A. H. Narten and H. A. Levy, *Liquid water: scattering of x-rays*, in *Water: a comprehensive treatise*, Plenum Press New York 1975.
45. M. Wilson and P. A. Madden, Voids, layers, and the first sharp diffraction peak in $ZnCl_2$, *Phys. Rev. Lett.* **80**(3), 532–535 (1998).
46. A. Eisenstein, The structure of liquid carbon tetrachloride, *Phys. Rev.* **63**(7), 304–308 (1943).
47. E. E. Bray and N. S. Gingrich, The structure of carbon tetrachloride, *J. Chem. Phys.* **11**(8), 351–354 (1943).
48. Z. Bochyński and H. Drozdowski, Structure and molecular correlation of liquid alkanes, *Acta Physica Polonica A* **88**(6), 1089–1096 (1995).
49. X. Z. Wu, B. M. Ocko, H. Tang, E. B. Sirota, S. K. Sinha, and M. Deutsch, Surface freezing in binary mixtures of alkanes: new phases and phase transitions, *Phys. Rev. Lett.* **75**(7), 1332–1335 (1995).
50. J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*, J. Wiley and sons seconde edition 1975.
51. A. Braslau, M. Deutsch, P. S. Pershan, A. H. Weiss, J. Als-Nielsen, and J. Bohr, Surface roughness of water measured by x-ray reflectivity, *Phys. Rev. Lett.* **54**(2), 114–117 (1985).
52. J. Daillant, L. Bosio, J. J. Benattar, and Meunier J., *Europhys. Lett.* **8**, 453 (1989).
53. A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko, and J. Als-Nielsen, Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity, *Phys. Rev. A* **38**(5), 2457–2470 (1988).
54. E. S. Wu and W. W. Webb, Critical liquid-vapor interface in SF_6 . Thermal excitations, surface tension, and viscosity, *Phys. Rev. A* **8**(4), 2077–2084 (1973).
55. D. Beysens and M. Robert, Thickness of fluid interfaces near the critical point from optical reflectivity measurements, *J. Chem. Phys.* **87**(5), 3056–3061 (1987).
56. B. R. McClain, M. Yoon, J. D. Litster, and S. G. J. Mochrie, Interfacial roughness in a near-critical binary fluid mixture: x-ray reflectivity and near-specular diffuse scattering, *Eur. Phys. J. B* **10**, 45–52 (1999).
57. D. Beaglehole, Short-ranged roughness on the near-critical liquid interface, *Physica B* **112**, 320–330 (1982).

58. D. Bonn and H. Wegdam, Capillary waves and ellipsometry experiments, *J. Phys. I France* **2**, 1755–1764 (1992).
59. M. C. Goh and K. B. Eisenthal, The energetics of orientation at the liquid-vapor interface of water, *Chem. Phys. Lett.* **157**(1,2), 101–104 (1989).
60. R. Superfine, J. Y. Huang, and Y. R. Chen, Nonlinear optical studies of the pure liquid/vapor interface: vibrational spectra and polar ordering, *Phys. Rev. Lett.* **66**(8), 1066–1069 (1991).
61. Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, and Y. R. Chen, Vibrational spectroscopy of water at the vapor/water interface, *Phys. Rev. Lett.* **70**(15), 2313–2316 (1993).
62. M. Thoma, T. Pfohl, and H. Möhwald, Thermodynamic relation of an insoluble monolayer at the oil/water interface and at the air/water interface in contact with oil, *Langmuir* **11**, 2881–2888 (1995).
63. J. H. Brooks and B. A. Pethica, Properties of ionized monolayers, *Trans. Faraday Soc.* **60**, 208–215 (1964).
64. M. Hayashi, T. Kobayashi, T. Seimiya, T. Muramatsu, and I. Hara, Ionic properties of phospholipids at the oil/water interface, *Chem. Phys. Lipids* **27**, 1–8 (1980).
65. R. Teppner, M. Harke, and H. Motschmann, Design of a film balance for optical investigations at the oil-water interface, *Rev. Sci. Instrum.* **68**(11), 4177–4179 (1997).
66. L. Landau and E. Lifschitz, *Statistical physics*, Pergamon Press New York 1980.
67. W. D. Harkins, T. F. Young, and G. E. Boyd, *J. Chem. Phys.* **8**, 954 (1940).
68. E. Perez, F. Pincet, M. Goldmann, C. Mioskowski, and L. Lebeau, Translational order in liquid-expanded lipid monolayers functionalized with nucleosides, *Eur. Phys. J B* **6**, 1–4 (1998).
69. I. R. Peterson, R. M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W. G. Bouwman, and K. Kjaer, Chiral herringbone symmetry breaking in water-surface monolayers, *Phys. Rev. E* **53**(1), 667–673 (1996).
70. M. K. Durbin, A. Malik, A. G. Richter, R. Ghaskadvi, T. Gog, and P. Dutta, Transitions to a new chiral phase in a langmuir monolayer, *J. Chem. Phys.* **106**(19), 8216–8220 (1997).
71. I. Kuzmenko, V. M. Kaganer, and L. Leiserowitz, *Langmuir* **14**, 3882 (1998).
72. V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M. C. Shih, M. Durbin and P. Dutta, Tilted phases of fatty acid monolayers, *J. Chem. Phys.* **102**(23), 9412–9422 (1995).
73. V. M. Kaganer, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. B. Howes, and K. Kjaer, Positional order in Langmuir monolayers: An x-ray diffraction study, *Phys. Rev. E* **59**(2), 2141–2152 (1999).
74. F. Leveiller, D. Jacquemain, L. Leiserowitz, K. Kjaer and J. Als-Nielsen, Toward a determination at near atomic resolution of two-dimensional crystal structure of amphiphilic molecules on the water surface. A study based on grazing incidence x-ray diffraction and lattice energy calculations, *J. Phys. Chem.* **96**(25), 10380–10389 (1992).
75. R. D. Smith and J. C. Berg, The collapse of surfactant monolayers at the air-water interface, *J. Coll. Int. Sci.* **74**(1), 273–286 (1980).
76. S. Stållberg-Stenhagen and E. Stenhagen, Phase transitions in condensed monolayers of normal chain carboxylic acids, *Nature* **156**(3956), 239–240 (1945).

77. S. Stållberg-Stenhagen and E. Stenhagen, A recording surface balance of the horizontal type, *Nature* **159**(4050) (1947).
78. A. M. Bibo and I. R. Peterson, Phase diagrams of monolayers of the long chain fatty acids, *Adv. Mater.* **2**(6/7), 309–311 (1990).
79. K. J. Kjaer, C. A. Als-Nielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber, and H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2224 (1987).
80. P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, and S. Ehrlich, X-ray diffraction studies of organic monolayers on the surface of water, *Phys. Rev. Lett.* **58**(21), 2228–2231 (1987).
81. J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, and L. Leiserowitz, Principles and applications of grazing incidence x-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface, *Physics Reports* **246**, 251–313 (1994).
82. V. M. Kaganer, G. Brezesinski, H. Möhwald, P. B. Howes, and K. Kjaer, Positional order in langmuir monolayers, *Phys. Rev. Lett.* **81**(26), 5864–5867 (1998).
83. S. Ramos and R. Castillo, Langmuir monolayers of C_{17} , C_{19} , and C_{21} fatty acids: Textures, phase transitions, and localized oscillations, *J. Chem. Phys.* **110**(14), 7021–7030 (1999).
84. V. M. Kaganer and E. B. Loginov, Crystallization phase transitions and phase diagram of Langmuir monolayers, *Phys. Rev. Lett.* **71**(16), 2599–2602 (1993).
85. M. C. Shih, T. M. Bohanon, J. M. Mikrut, P. Zschack, and P. Dutta, *Phys. Rev. A* **45**, 5734 (1992).
86. M. L. Schlossman, D. K. Schwartz, P. S. Pershan, E. H. Kawamoto, G. J. Kellogg, and S. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1599 (1991).
87. D. K. Schwartz, M. L. Schlossman, and P. S. Pershan, *J. Chem. Phys.* **96**, 2356 (1992).
88. A. M. Bibo, C. M. Knobler, and I. R. Peterson, A monolayer phase miscibility comparison of long-chain fatty acids and their ethyl esters, *J. Phys. Chem.* **95**, 5591–5599 (1991).
89. G. A. Lawrie and G. T. Barnes, Octadecanol monolayers: The phase diagram, *J. Colloid Interface Sci.* **162**, 36–44 (1994).
90. M. Lundquist, *Chem. Scr.* **1**, 197 (1971).
91. J. J. Betts and B. A. Pethica, The ionization characteristics of monolayers of weak acids and bases, *Trans. Faraday Soc.* **52**, 1581–1589 (1956).
92. J. A. Spink and J. V. Sanders, Soap formation in monomolecular films on aqueous solutions, pages 1155–1165 (1955).
93. B. P. Binks, Insoluble monolayers of weakly ionising low molar mass materials and their deposition to form Langmuir-Blodgett multilayers, *Advances Colloid Interface Sci.* **34**, 343–432 (1991).
94. M. Hayashi, T. Kobayashi, and T. Seimiya, Interactions between diacylglycerophosphoethanolamines and n-alkanes in monolayers and bilayers, *Chem. Phys. Lipids* **2a**, 289–298 (1981).
95. M. Thoma and H. Möhwald, Phospholipid monolayers at hydrocarbon/water interfaces, *J. Colloid Interface Sci.* **162**, 340–349 (1994).
96. G. Brezesinski, M. Thoma, B. Struth, and H. Möhwald, Structural changes of monolayers at the air/water interface contacted with n-alkanes, *J. Phys. Chem.* **100**, 3126–3120 (1996).

97. L. Landau and E. Lifschitz, *Theory of elasticity*, Pergamon Press New York 1959.
98. J. P. Rieu and M. Vallade, *J. Chem. Phys.* **104**, 7729 (1996).
99. A. Saint-Jalmes, *Monocouches de phospholipides à l'interface air-formamide*, Université Paris VI Thèse 1997.
100. J. F. Nye, *Physical properties of crystals*, Clarendon Press Oxford.
101. D. Langevin, J. Meunier, and D. Chatenay, in *Surfactants in solution*, Plenum Press New York 1984.
102. P. Canham, *J. Theor. Bio.* **26**, 61 (1970).
103. W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **28c**, 693 (1973).
104. J. F. Nallet, D. Roux, and J. Prost, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 276 (1989).
105. J. Meunier, *J. Phys. (Paris)* **46**, L1005 (1985).
106. C. R. Safinya, D. Roux, G. S. Smith, S. K. Sinha, P. Dimon, N. A. Clark, and A. M. Bellocq, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2718 (1986).
107. M. Kléman, Remarks on a possible elasticity of membranes and lamellar media: disordered layers, *Proc. R. Soc. Lond. A.* **347**, 387–404 (1976).
108. H. N. W. Lekkerkerker, Contribution of the electric double layer to the curvature elasticity of charged amphiphilic monolayers, *Physica A* **159**, 319–328 (1989).
109. L. Peliti and J. Prost, Fluctuations in membranes with reduced symmetry, *J. Phys. France* **50**, 1557–1571 (1989).
110. J. Harris and S. A. Rice, A lattice model of a supported monolayer of amphiphile molecules: Monte Carlo simulations, *J. Chem. Phys.* **88**(2), 1298–1306 (1988).
111. S. Karaborni and S. Toxvaerd, Molecular dynamics simulations of Langmuir monolayers: a study of structure and thermodynamics, *J. Chem. Phys.* **96**(7), 5505–5515 (1991).
112. S. Karaborni and S. Toxvaerd, Tilt transitions in Langmuir monolayers of long-chain molecules, *J. Chem. Phys.* **97**(8), 5876–5883 (1992).
113. S. Karaborni, Molecular dynamics simulation of long-chain amphiphilic molecules in Langmuir monolayers, *Langmuir* **9**, 1334–1343 (1993).
114. S. Karaborni and G. Verbist, Effect of chain conformation on the tilt behaviour in langmuir monolayers, *Europhys. Lett.* **27**(6), 467–472 (1994).
115. Molecular theory of curvature elasticity in surfactant films, I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shaul, W. M. Gelbart and S. A. Safran, *J. Chem. Phys.* **92**(11), 6800–6817 (1990).
116. J. Ennis, Spontaneous curvature of surfactant films, *J. Chem. Phys.* **97**(1), 663–678 (1992).
117. Statistical thermodynamics of curvature elasticity in surfactant monolayer films: a molecular approach, R. s. cantor, *J. Chem. Phys.* **99**(9), 7124–7149 (1993).
118. W. Helfrich, *Elasticity and thermal undulations of fluid films of amphiphiles*, in *Liquids at interfaces*, Elsevier 1990.
119. L. Peliti and S. Leibler, *Phys. Rev. Lett* **54**, 1690 (1985).

120. F. David and S. Leibler, Vanishing tension of fluctuating membranes, *J. Phys. II France* **1**, 959–976 (1991).
121. S. A. Safran, D. Roux, M. E. Cates, and D. Andelman, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 491 (1986).
122. D. Andelman, M. E. Cates, D. Roux, and S. A. Safran, *J. Chem. Phys.* **87**, 7229 (1987).
123. S. T. Milner, S. A. Safran, D. Andelman, M. E. Cates, and D. Roux, Correlations and structure factor of bicontinuous microemulsions, *J. Phys. France* **49**, 1065–1076 (1988).
124. D. R. Nelson and L. Peliti, Fluctuations in membranes with crystalline and hexatic order, *J. Physique* **48**, 1085–1092 (1987).
125. R. Lipowsky and M. Girardet, Shape fluctuations of polymerized or solidlike membranes, *Phys. Rev. Lett.* **65**(23), 2893–2896 (1990).
126. F. Abraham and D. R. Nelson, Diffraction from polymerized membranes, *Nature* **249**, 393–397 (1990).
127. C. Gourier, J. Daillant, A. Braslau, M. Alba, K. Quinn, D. Luzet, C. Blot, D. Chatenay, G. Grübel, J.-F. Legrand, and G. Vignaud, Bending energy of amphiphilic films at the nanometric scale, *Phys. Rev. Lett.* **78**(16), 3157–3160 (1997).
128. J. Daillant and A. Sentenac, *Diffuse scattering, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, Verlag 1999, Chapitre 4.
129. C. Fradin and J. Daillant, Scattering of x-rays at liquid interfaces: experiments and modelling, *to be published*.
130. S. Dietrich and A. Haase, Scattering of x-rays and neutrons at interfaces, *Physics reports* **260**, 1–138 (1995).
131. A. Sentenac and J. Daillant, *Statistical aspects of wave scattering at rough surfaces, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, Verlag 1999, Chapitre 2.
132. S. K. Sinha, E. B. Ribota, and S. Garoff, X-ray and neutron scattering from rough surfaces, *Phys. Rev. B* **38**(4), 2297–2311 (1988).
133. D. V. Roschchupkin, M. Brunel, F. de Bergevin, and A. I. Erko, *Nuclear Inst. Meth. B* **72**, 471 (1992).
134. D. K. G. de Boer, X-ray scattering and x-ray fluorescence from materials with rough interfaces, *Phys. Rev. B* **53**(10), 6048–6064 (1996).
135. P. Croce, Sur la propagation des ondes électromagnétiques dans les milieux stratifiés et diffusants traitée par la méthode de Green, *J. Optics (Paris)* **14**(4), 213–220 (1983).
136. F. De Bergevin, *The interaction of x-rays (and neutrons) with matter, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, Verlag 1999, Chapitre 1.
137. I. A. Atyukov, A. Y. Karabekov, I. V. Kozhevnikov, B. M. Alaudinvo, and V. E. Asadchilkov, *Physica B* **198**, 9 (1994).
138. A. Gibaud, *Specular reflectivity from smooth and rough surfaces, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, Verlag 1999, Chapitre 3.
139. Y. Yoneda, *Phys. Rev.* **131**, 2010 (1963).

140. H. Tostmann, E. DiMasi, P. S. Pershan, B. M. Ocko, O. G. Shpyrko, and M. Deutsch, Surface structure of liquid metals and the effect of capillary waves: x-ray studies on liquid indium, *Phys. Rev. B* **59**(2), 783–791 (1999).
141. J. Daillant and O. Bèlorgey, Surface scattering of x rays in thin films, *J. Chem. Phys.* **97**(8), 5837–5843 (1992).
142. H. Kiessig, *Ann. der Physik* **10**, 715–769 (1931).
143. T. Baumbach and P. Mikulík, *X-ray reflectivity by rough multilayers, in X-ray and neutron reflectivity, principles and applications*, Verlag 1999, Chapitre 8.
144. K. Robinson and D. J. Tweet, Surface x-ray diffraction, *Rep. Prog. Phys.* **55**, 599–651 (1992).
145. V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, Structure and phase transitions in langmuir monolayers, *Rev. of Mod. Phys.* **71**(3), 779–819 (1999).
146. C. Zakri, A. Renault, J.-P. Rieu, M. Vallade, B. Berge, J.-F. Legrand, G. Vignault, and G. Grüberl, Determination of the in-plane elastic tensor of crystalline decanol monolayers on water by x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* **55**(21), 14163–14172 (1997).
147. M. K. Durbin, A. G. Richter, C.-J. Yu, J. Kmetko, J. M. Bai, and P. Dutta, Backbone orientational order in fatty acid monolayers at the air-water interface, *Phys. Rev. E* **58**(6), 7686–7690 (1998).
148. R. W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*, Bell and sons London 1948.
149. www.esrf.fr.
150. www.lure.u-psud.fr.
151. www.bessy.de.
152. G. F. Knoll, *Radiation detection and measurement*, J. Wiley and sons 1989.
153. S. K. Sinha, M. Tolan, and A. Gibaud, Effects of partial coherence on the scattering of x rays by matter, *Phys. Rev. B* **57**(5), 2740–2758 (1998).
154. W. H. De Jeu, J. D. Shindler, and E. A. L. Mol, The resolution function in diffuse x-ray reflectivity, *J. Appl. Cryst.* **29**, 511–515 (1996).
155. E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, and W. H. De Jeu, Thinning transitions and fluctuations of freely suspended smectic-A films as studied by specular and diffuse x-ray scattering, *Physica B* **248**, 191–198 (1998).
156. E. A. L. Mol, G. C. L. Wong, J. M. Petit, F. Rieutord, and W. H. De Jeu, Thermal fluctuations of freely suspended smectic-A films from mesoscopic to molecular length scales, *Phys. Rev. Lett.* **79**(18), 3439–3442 (1997).
157. M. Gavish, R. Popovitz-Biro, M. Lahav, and L. Leiserowitz, Ice nucleation by alcohols arranged in monolayers at the surface of water drops, *Science* **250**, 973–975 (1990).
158. R. Popowitz-Biro, J. L. Wang, J. Majewski, E. Shavit, L. Leiserowitz, and M. Lahav, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1192 (1994).
159. B. N. Thomas, S. W. Barton, F. Novak, and S.A. Rice, An experimental study of the in-plane distribution of atoms in the liquid-vapor interface of mercury, *J. Chem. Phys.* **86**(2), 1036–1047 (1986).
160. C. Gourier, *Fluctuations et structure de films d'amphiphiles*, Université Paris VI Thèse 1996.

161. J. Daillant, L. Bosio, B. Harzallah, and J. J. Benattar, Structural properties and elasticity of amphiphilics on water, *J. Phys. II* **1**, 149–170 (1991).
162. P. G. De Gennes and C. Taupin, Microemulsions and the flexibility of oil/water interfaces, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294–2304 (1982).
163. G. Gompper and M. Schick, *Self-assembling amphiphilic systems*, in *Phase transitions and critical phenomena*, Academic Press New York 1994.
164. S. J. Roser, R. Felici, and A. Eaglesham, Energy dispersive x-ray reflection from a liquid-liquid interface, *Langmuir* **10**, 3853–3856 (1994).
165. B. R. McClain, D. D. Lee, B. L. Carvalho, S. G. J. Mochrie, S. H. Chen, and J. D. Litster, X-ray reflectivity study of an oil-water interface in equilibrium with a middle-phase microemulsion, *Phys. Rev. Lett.* **72**(2), 246–249 (1994).
166. C. Fradin, D. Luzet, A. Braslau, M. Alba, F. Muller, and J. Daillant, X-ray study of the fluctuations and the interfacial structure of a phospholipid monolayer at an alkane-water interface, *Langmuir* **14**(26), 7327–7330 (1998).
167. M. Hayashi, T. Muramatsu, I. Hara, and T. Seimiya, Phase transitions of phospholipids in monolayers and surface viscosity, *Chem. Phys. Lipids* **15**, 209–215 (1975).
168. J. Mingins, J. A. Gordon Taylor, and B. A. Pethica, Phospholipid monolayers at non-polar oil/water interfaces, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **78**, 323–339 (1982).
169. R. Girifalco and S. Good, *J. Phys. Chem.* **61**, 904 (1957).
170. P. Johnson and S. B. Dettre, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 610 (1966).
171. C. A. Helm, H. Möhwald, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, Phospholipid monolayer density distribution perpendicular to the water surface. A synchrotron x-ray reflectivity study, *Europhys. Lett.* **4**(6), 697–703 (1987).
172. R. M. Kenn, C. Böhm, A. M. Bibo, I. R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen and K. Kjaer, Mesophases and crystalline phases in fatty acid monolayers, *J. Phys. Chem.* **95**(5), 2092–2097 (1991).
173. S. Rivière, S. Hénon, J. Meunier, D. K. Schwartz, M.-W. Tsao, and C. M. Knobler, Textures and phase transitions in langmuir monolayers of fatty acids. A comparative brewster angle microscope and polarized fluorescence microscope study, *J. Chem. Phys.* **101**(11), 10045–10051 (1994).
174. G. M. Bommarito, W. J. Foster and P. S. Pershan, A determination of the phase diagram of relaxed langmuir monolayers of behenic acid, *J. Chem. Phys.* **105**(12), 5265–5284 (1996).
175. S. Rivière-Cantin, *Morphologie et propriétés élastiques de phases hexatiques dans des films monomoléculaires d'acides gras*, Université Paris VI, Thèse 1995.
176. M. Fukuto, R. K. Heilmann, P. S. Pershan, J. A. Griffiths, S. M. Yu, and D. A. Tirrel, X-ray measurements of non-capillary spatial fluctuations from a liquid surface, *Phys. Rev. Lett.* **81**(16), 3455–3458 (1998).
177. C. Zakri-Delplanque, *Etude de la fusion-cristallisation de monocouches de 1-alcools à la surface de l'eau: mesures de l'élasticité latérale par diffraction de rayons x et par une méthode mécanique*, Université Joseph Fourier, Grenoble 1, Thèse 1997.
178. F. Leveiller, C. Böhm, D. Jacquemain, H. Möhwald, L. Leiserowitz, K. Kjaer, and J. Als-Nielsen, Two-dimensional crystal structure of cadmium arachidate studied by synchrotron x-ray diffraction and reflectivity, *Langmuir* **10**, 819–829 (1994).

- 179. B. Fischer, E. Teer, and C. M. Knobler, *J. Chem. Phys.* **103**, 2365 (1995).
- 180. E. Teer, C. M. Knobler, C. Lautz, S. Wurlitzer, J. Kildae, and T. M. Fidcher, *J. Chem. Phys.* **106**, 1913 (1997).
- 181. K. Tashiro, M. Kobayashi, and H. Tadokoro, Calculation of three-dimensional elastic constants of polymer crystals, *Macromolecules* **11**(5), 908–918 (1978).
- 182. R. H. Baugman, S. Stafstroem, C. Cui, and S. O. Dantas, Materials with negative compressibilities in one or more dimensions, *Science* **279**, 1522–1524 (1998).
- 183. R. H. Baughman and D. S. Galvao, Crystalline networks with unusual predicted mechanical and thermal properties, *Nature* **365**, 735–737 (1993).
- 184. M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Pergamon Oxford 1993.